

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

GINTARĖ KRUČAITĖ

ELEKTROAKTYVŪS SUBSTITUOTAS
KARBAZOLIL- IR FLUORENILGRUPES
TURINTYS DARINIAI ORGANINIAMS
ŠVIESTUKAMS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08T)

2017, Kaunas

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

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. (HP) Saulius Grigalevičius (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija 08T).

Internetinė svetainė, kurioje skelbiama disertacija, adresas:

<http://ktu.edu>

Redagavo:

Virginija Stankevičienė (leidykla “Technologija”)

© G. Kručaitė, 2017

ISBN 978-609-02-1372-8

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

Sutrumpinimai ir paaiškinimai

Alq ₃	-tris(8-hidroksihinolino) aliuminis
Ar	-aromatika
BP4mPy	-3,5,3',5'-tetra(m-pirid-3-il)fenil[1,1']bifenilas
CBP	-N,N'-dikarbazolil-4,4'-bifenilas
¹³ C BMR	-anglies branduolių magnetinis rezonansas
CDCl ₃	-deuteriuotas chloroformas
CV	-ciklinė voltametriją
d	-dubletas
dd	-dubletas dubletas
DMF	-N,N'-dimetilformamidas
DSK	-diferencinė skenuojamoji kalorimetriją
E _g	-draustinės juostos tarpo energija
Egzo	-egzoterminis procesas
EL	-elektroluminescencija
Endo	-endoterminis procesas
E _T	-tripletinė energija
EL	-elektronų pernešantis
EQE	-išorinis kvantinis našumas
FIrpic	-iridžio(III)[bis(4,6-difluorofenil)-piridinato-N,C ²]pikolinatas
FIr ₆	-iridžio(III)bis(4',6'-difluorfenilpiridinato)tetrakis(1-pirazolil)boratas
FL	-fluorescencija
¹ H BMR	-protonų branduolių magnetinis rezonansas
HOMO	-aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
I _p	-jonizacijos potencialas
Ir(MDQ) ₂ acac	-bis(2-metildibenzo[f,h]chinoksalino)(acetilacetono) iridis(III)
Ir(ppy) ₃	-tris(2-fenilpiridino)iridis
ITO	-indžio-alavo oksidas
kv	-kvadrupletas
LUMO	-žemiausia neužimta molekulinė orbitalė
LEC	-šviesą spinduliuojanti elektrocheminė celė
LiF	-ličio fluoridas
m	-multipletas
m.d.	-milijoninės dalys
M _n	-vidutinė skaitinė molekulinė masė
MS	-masių spektras
M _w	-vidutinė masinė molekulinė masė
NPB	-N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenilbenzidinas
OLED	-organinis šviesos diodas
GPC	-molekulinių sietų chromatografija
(PBi) ₂ Ir(acac)	-bis(1,2-difenil-1H-benzoimidazol)iridžio(acetilacetonas)
PC-Z	-polikarbonatas-Z
PEDOT	-poli(3,4-etilendioksitiofenas)

PdCl ₃ (P ₂ h ₆)	-tris(trifenilfosfino)platinos(II)dichloridas
PDI	-polidispersiškumo rodiklis
(piq) ₂ Ir(acac)	-bis(1-fenilizokvinolino)(acetilacetonato)iridis
PSS	-poli(stireno sulfonatas)
PVK	-polivinilkarbazolas
PhOLED	-fosforescuojantis organinis šviesos diodas
s	-singletas
ST	-skyles pernešantis
tr	-tripletas
TAPC	-di-[4-(<i>N,N</i> -ditolil-amino)-fenil]cikloheksanas
TCTA	-4,4',4''-tris(karbazol-9-il)trifenilaminas
T _d	-temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės
TGA	-termogravimetrinė analizė
THF	-tetrahidrofuranas
T _{kr}	-kristalizacijos temperatūra
T _l	-lydymosi temperatūra
TMS	-tetrametilsilanas
TPBi	-1,3,5- <i>tris</i> (<i>N</i> -fenilbenzimidazol-2-il)benzenas
T _s	-stiklėjimo temperatūra
T _{pol}	-polimerizacijos temperatūra
UV	-ultravioletinis
λ	-bangos ilgis
μ _s	-skylių dreifinis judris

TURINYS

1. ĮVADAS	7
2.LITERATŪROS APŽVALGA	10
2.1 2-Arilsustuoto karbazolo dariniai	10
2.2 3-Aril(arilamino)fragmentu sustutuoto karbazolo dariniai	12
2.3 9-Arilsustuoto karbazolo dariniai	18
2.4 2,7-Di(arilamino)fragmentais sustutuoto karbazolo dariniai	22
2.5 2,7-Diarilsustuoto karbazolo dariniai	23
2.6 3,6-Di(arilamino)fragmentais sustutuoti karbazolo dariniai	26
2.7 3,6-Diarilsustuoto karbazolo dariniai	29
2.8 (Di)aril(alkil)karbazolilfragmentus turintys dvynieji junginiai	35
2.9 Daugiasluoksniai organiniai šviestukai	38
3.EKSPERIMENTINĖ DALIS	40
3.1 Aparatūra	40
3.2 Naudotos medžiagos	42
3.3 Eksperimentų aprašymas	42
4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	62
4.1 3,6-Diaril-9-alkilkarbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas	62
4.1.1 3,6-Difenil-, 3,6-di(1-naftil)- arba 3,6-di(4-bifenil)sustuoto 9-alkilkarbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas	62
4.1.2 Tinklinamo 3,6-di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo sintezė ir charakterizavimas	66
4.2 Oksetanilgrupės turinčių karbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas	70
4.2.1 3-Aril-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas	70
4.2.2 3,6-Diaril-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas	75
4.2.3 Poli{3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3- ilmetoksi)heksil]karbazolo} panaudojimas šviesą skleidžiančiose elektrocheminėse celėse	79
4.3 2-(4-Arilfenil)-9-heksilkarbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas	81

4.4 Dvynųjų karbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas.....	87
4.4.1 Dvynųjų karbazolo junginių turinčių fluorfenil-, difluorfenil- arba trifluorfenilfragmentus sintezė ir charakterizavimas	87
4.4.2 Dvynųjų karbazolo junginių turinčių metoksipiridinilfragmentus sintezė ir charakterizavimas	92
4.5.Vinilfenilfragmentus turinčių monomerų ir jų polimerų sintezė ir charakterizavimas	97
4.5.1 Elektroaktyvių vinilinių polimerų turinčių 3-fenilkarbazol-6-il- arba 2-fenilfluoren-7-ilfragmentus sintezė ir charakterizavimas	97
4.5.2 2-Aril-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas	101
5.REZULTATŲ APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS	106
LITERATŪRA.....	108
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA STRAIPSNIAI.....	119
PADĖKA.....	122

1. ĮVADAS

Polimerai ir mažamolekuliniai junginiai, turintys elektroaktyvius fragmentus ir galintys suformuoti plonas amorfines plėveles ant pagrindo, yra pritaikomi gaminant funkcinius sluoksnius organiniams šviesos diodams (OLED), fotovoltiniams elementams, lauko tranzistoriams arba jutikliams. Amorfiniai polimerų sluoksniai formuojami liejimo iš tirpalų būdu. Šiuo atveju galima suformuoti pigius ir didelio ploto prietaisus. Sluoksniai iš mažamolekulinių medžiagų dažniausiai formuojami terminio garinimo būdu. Šis metodas yra gerokai brangesnis, tačiau gaunami efektyvesni ir ilgesniau tarnaujantys prietaisai.

Karbazolilgrupes turintys polimerai ir mažamolekuliniai junginiai yra vienos iš dažniausiai tyrinėjamų medžiagų, kurios pritaikomos optoelektronikoje ir elektronikoje. Šie junginiai pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis, dideliu skylių judriu sluoksniuose ir geromis fotolaidumo savybėmis. Kai kurios karbazolo fragmentus turinčios medžiagos jau yra panaudotos komercializuotuose prietaisuose. Fluorenas taip pat plačiai naudojamas junginys iš kurio projektuojami ir sintetinami organiniai puslaidininkai. Jis yra aromatinis ir elektroaktyviam sluoksniui gali suteikti aukštą terminį, morfologinį ir cheminį stabilumą. Be to, prie fluoreno 2,7 ir 9 padėčių galima prijungti įvairias aromatinės ar funkcines grupes ir pagaminti junginius, kurie pasižymėtų skirtingomis optoelektroninėmis savybėmis.

Elektroaktyvios krūvininkus pernešančios medžiagos yra skirstomos į skyles pernešančias, elektronus pernešančias ir bipolines (pernešančias ir skyles, ir elektronus). Skyles pernešantis sluoksnis OLED prietaisuose palengvina skylių injekciją iš anodo į organinį sluoksnį, taip pat perneša injektuotas skyles į emiterio sluoksnį. Skyles pernešantis sluoksnis taip pat blokuoja elektronus, kad jie iš emiterio sluoksnio nepatektų prie anodo. Tinkamas elektronų kiekis emityje gali turėti įtakos eksitonų formavimuisi, prietaiso skaisčiui ir efektyvumui. Ideali skyles pernešanti medžiaga turi pasižymėti puikiu tirpumu, aukštu terminiu stabilumu, geromis plėvėdaros savybėmis ir efektyvia skylių pernaša jos sluoksnyje. Be to, didelę tripletinės būsenos energiją turinčios ir skyles transportuojančios medžiagos taip pat naudojamos matricomis fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose (PhOLED). Norint pagerinti OLED prietaisų savybes, reikia projektuoti, sintetinti ir išbandyti prietaisuose naujas elektroaktyvias medžiagas, kurios turėtų visą kompleksą reikalingų savybių.

Šio **darbo tikslas** yra naujų, substituuotus karbazolil- arba fluorenilgrupes turinčių, mažos molekulinės masės elektroaktyvių medžiagų ir polimerų, kurie tiktų organinių, šviesą skleidžiančių prietaisų sluoksniams sintezė, charakterizavimas ir panaudojimas prietaisuose.

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

1. Mažamolekulinių 3,6-diaril-9-alkilkarbazolo, 2-aril-9-alkilkarbazolo ir įvairius pakaitus turinčių dvynųjų karbazolo darinių sintezė, jų terminių ir optoelektroninių savybių nustatymas bei panaudojimas formuojant organinius šviesos diodus;
2. Monomerų ir jų polimerų, turinčių elektroniškai izoliuotus 3,6-diarilkarbazolil-, 3-arilkarbazolil-, 2-arilfluorenil- arba 2,7-diarilfluorenilfragmentus sintezė, jų

terminių ir optoelektroninių savybių nustatymas bei panaudojimas formuojant organinius šviesos diodus.

Disertacijos pagrindiniai **ginamieji teiginiai**:

1. Mažamolekuliniai 3,6-diaril-9-alkilkarbazolo ir 2-aril-9-alkilkarbazolo dariniai pasižymi geromis terminėmis ir optoelektroninėmis savybėmis ir yra tinkamos medžiagos organinių šviestukų skyles pernešantiems sluoksniams formuoti.
2. Katijoninės arba radikalinės polimerizacijos būdu gauti polimerai, turintys arilsubstituotus karbazolo arba fluoreno fragmentus, pasižymi geromis terminėmis ir optoelektroninėmis savybėmis ir yra tinkamos medžiagos organinių šviestukų skyles pernešantiems sluoksniams formuoti.
3. Dvynieji junginiai, kurių sandaroje yra elektronadoriniais arba elektronakceptoriniais fragmentais substitutuoti karbazolo heterociklai, yra tinkamos medžiagos organinių šviestukų skyles pernešantiems sluoksniams arba emiterio sluoksniams formuoti.

Mokslinio **darbo naujumas**:

1. Susintetinti ir ištirti nauji mažamolekuliniai (di)arilkarbazolo ir dvynieji arilsubstituoto karbazolo dariniai. Keletas šių junginių yra efektyvios, skyles pernešančios medžiagos, tinkamos organinių šviestukų formavimui. Dvynieji junginiai, kurių sandaroje yra elektronakceptoriniais fragmentais substitutuoti karbazolo heterociklai, yra tinkamos matricos emiterio sluoksniams formuoti.
2. Susintetinti ir ištirti nauji (di)arilsubstituotus karbazolo ir fluoreno fragmentus turintys monomerai ir jų polimerai. Keletas šių polimerų yra efektyvios, skyles transportuojančios medžiagos, tinkamos elektroluminescuojančių organinių šviestukų formavimui.

Disertacijos **aprobavimas**

Pagrindiniai darbo rezultatai yra paskelbti 10 mokslinių straipsnių leidiniuose įtrauktuose į *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės sąrašą. Rezultatai taip pat buvo pristatyti 8 tarptautinėse konferencijose. Tarptautinėje patentų tarnyboje įregistruotas JAV patentas.

Disertacijos **apimtis ir struktūra**

Bendra darbo apimtis – 124 psl. Darbą sudaro įvadas, literatūros apžvalga, metodikos ir tyrimo rezultatų skyriai, išvados, literatūros ir publikacijų darbo tema sąrašai. Darbe yra pateiktos 9 schemas, 56 paveikslai, 14 lentelių ir 149 šaltinių literatūros sąrašas.

Autoriaus **indėlis**:

Autorė susintetino, išgrynino ir apibūdino visus aprašomus junginius. Kartu su tos srities specialistais atliko gautų medžiagų, aprašytų 4 skyriuje terminius ir elektrocheminius tyrimus. Habil. dr. V. Gaidelis ir dr. D. Volyniukas išmatavo medžiagų jonizacijos potencialus. Dr. V. Jankauskas ir dr. D. Volyniukas atliko medžiagų krūvininkų pernašos matavimus. Prof. Z. Xie bei prof. J. H. Jou

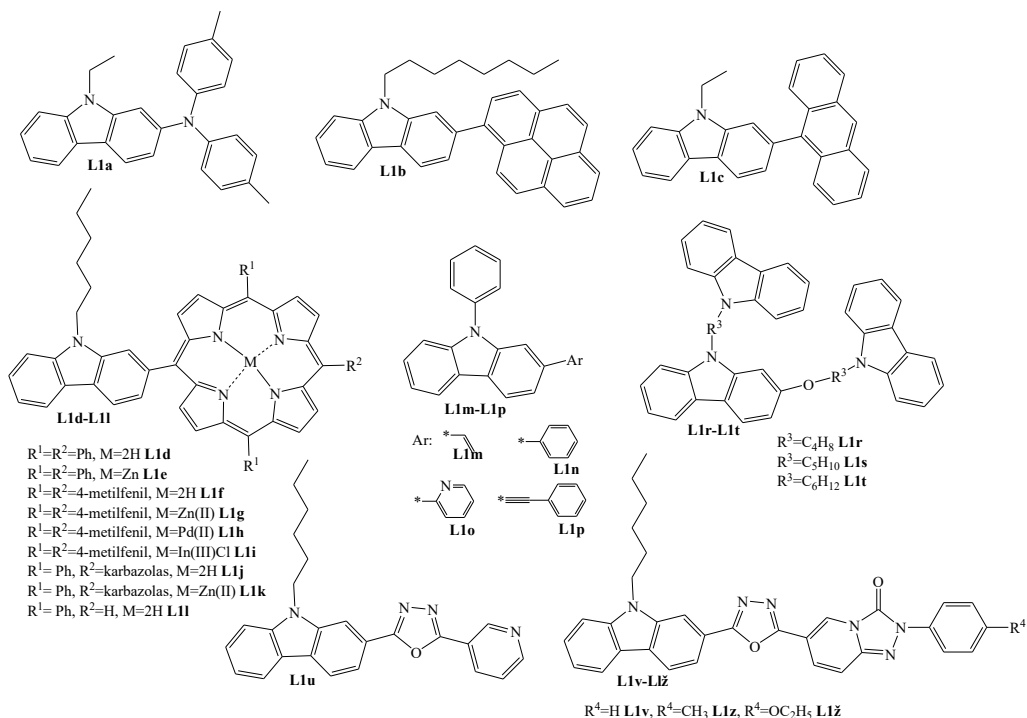
vadovaujamos mokslininkų grupės panaudojo naujai susintetintus junginius organiniuose šviestukuose ir išmatavo jų charakteristikas. Autorė išanalizavo ir aprašė visų šių tyrimų duomenis.

2. LITERATŪROS APŽVALGA

Karbazolas yra heterociklinis junginys, kuris plačiai naudojamas organinėje sintezėje. Prie karbazolo heterociklo prijungiant įvairias funkcinės aromatinės grupes, galima gauti naujus junginius, kurie pasižymės skirtingomis cheminėmis bei fizikinėmis savybėmis. Mokslinės literatūros apžvalgoje apibendrinti mažamolekuliniai karbazolo junginiai, turintys pakaitus 2-oje, 3-ioje, 9-oje, 2,7-oje ir 3,6-oje padėtyse bei dvynieji junginiai, turintys substitutuotus karbazolo žiedus.

2.1. 2-Arilsubstituito karbazolo dariniai

Mokslinėje literatūroje aprašytų antroje padėtyje pakeistų karbazolo junginių struktūros pavaizduotos 2.1 paveiksle. Junginys **L1a**, turintis di(metilfenil)amino fragmentą, buvo gautas paladžiu katalizuojamos C-N kopuliavimo reakcijos metu, reaguojant 2-brom-9-etilkarbazolui su 4,4'-dimetildifenilaminu¹. Junginiai **L1b** ir **L1c**, turintys pireno arba antraceno pakaitus, buvo gauti dviejų stadijų sintezės metu. Pirmoje stadijoje buvo susintetinti 2-brom-9-alkilkarbazolai. Po to, C-C kopuliavimo reakcijos metu jiems reaguojant su pireno boro rūgšties arba antraceno boro rūgšties pertekliumi, buvo gauti tiksliniai junginiai **L1b** ir **L1c**^{2, 3}. Ryan'as su bendraautoriais publikavo karbazolo junginius **L1d–L1l**, turinčius porfirino pakaitų⁴. Šie junginiai buvo gauti Suzuki kopuliavimo reakcijos metu reaguojant karbazolo boro rūgščiai su įvairiais monobromintais porfiriniais. Paladžiu katalizuojamos reakcijos metu, reaguojant 2-brom-9-fenilkarbazolui su tributilstanano arba arilboro rūgšties pertekliumi, buvo gauti junginiai **L1m–L1p**⁵. 2-[4-(Karbazol-9-il)]-9-[4-(karbazol-9-il)]kazolas (**L1r**), 2-[5-(karbazol-9-il)pentiloksi]-9-[5-(karbazol-9-il)pentil]karbazolas (**L1s**) ir 2-[6-(karbazol-9-il)heksiloksi]-9-[6-(karbazol-9-il)heksil]karbazolas (**L1t**) buvo gauti dviejų alkilinimo reakcijų metu. Pirmiausia 9H-karbazolas reagavo su atitinkamais dibromalkanais, po to, susintetinti 9-bromalkilkarbazolai reagavo su 2-hidroksikarbazolu, susidarant **L1r–L1t**⁶. Shin'as su bendraautoriais aprašė 1,3,4-oksadiazolo-karbazolo junginius **L1u–L1ž**⁷. Šios sintezės pradžioje nikotinhidrazinas reagavo su 9-heksilkarbazol-3-ilkarbaldehidu ir buvo gautas nikotino rūgšties [(9-heksilkarbazol-3-il)metilen]hidrazidas. Tada junginys **L1u** buvo gautas atliekant hidrazido dehidratacijos-ciklizacijos reakciją. Po to, junginiui **L1u** reaguojant su įvairiais chloroformilaril-hidrazino hidrochloridais, buvo gauti junginiai **L1u–L1ž**.



2.1 pav. 2-Arilkarbazolo junginių struktūros

Junginiai **L1a–L1c** ir **L1m–L1p** pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu. Išmatuotos destrukcijos temperatūros (T_d) buvo: 342 °C (**L1a**), 409 °C (**L1b**), 308 °C (**L1c**), 361 °C (**L1m**), 345 °C (**L1n**) ir 338 °C (**L1p**). Susintetinti junginiai **L1a–L1c** ir **L1m–L1p** gali suformuoti amorfinius sluoksnius. Jų stiklėjimo temperatūros (T_s) išsidėstė nuo 30 °C iki 79 °C. Kristalinių medžiagų **L1a–L1c** lydymosi temperatūros (T_i) buvo atitinkamai 151 °C, 136 °C ir 187 °C.

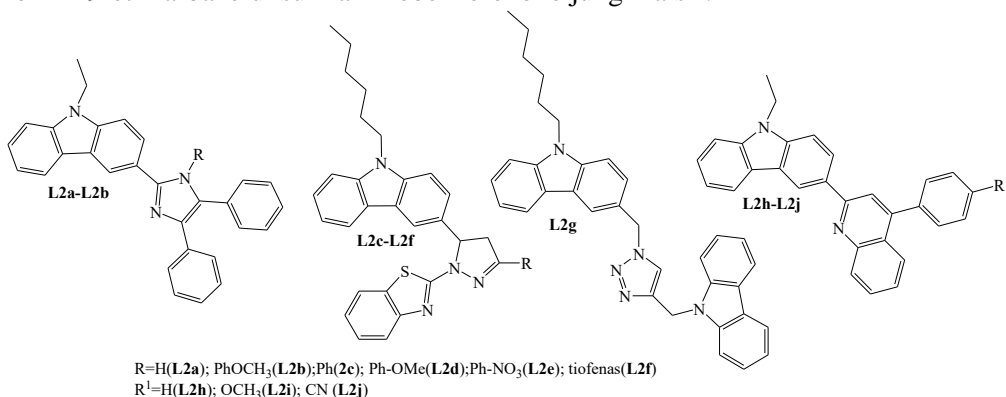
Norint išsiaiškinti susintetintų junginių **L1a–L1c** ir **L1m–L1p** energetines savybes jų tirpaluose, buvo išmatuotos HOMO ir LUMO vertės. Gauti duomenys priklausė nuo junginyje esančių pakaitų. Junginiai **L1a–L1c** turėjo gana žemas HOMO vertes, kurios buvo apie 5,0 eV. Visų junginių **L1m–L1p**, turinčių elektroniškai izoliuotus karbazolo žiedus, HOMO/LUMO vertės buvo vienodos, t. y. 5,48 eV/1,95 eV. Išmatuoti junginių **L1a** ir **L1u–L1ž** jonizacijos potencialai (I_p) buvo 5,28 eV, 5,96 eV, 6,05 eV ir 5,85 eV. Lėkio trukmės metodu buvo ištirtos junginio **L1a**, turinčio difenilamino pakaitą, sluoksnio krūvio pernašos savybės. Junginio **L1a** sluosnyje su bisfenolio Z polikarbonatu (PC-Z) skylių dreifinis judris (μ_s) siekė 10^{-5} cm²/(V·s) esant stipriam elektriniam laukui.

Naudojant junginio **L1c** sluoksnį kaip mėlyną emiterį be priedų, vakuume buvo suformuotas OLED prietaisas. Prietaisas pasiekė maksimalų srovės efektyvumą 2,61 cd/A esant (0,15; 0,12) spalvinėms koordinatėms. Vienasluoksniai OLED prietaisai taip pat buvo suformuoti naudojant junginių **L1m–L1s** sluoksnius. Šviesos emisija iš karbazolo pakaitus turinčių porfirinų sluoksnių buvo efektyvesnė nei bromo pakaitus turinčių porfirinų. Jie pasižymėjo didesniu skaisčiu ir mažesne įjungimo įtampa (V_{on}). Liejant iš tirpalų matricių **L1m–L1s** sumaišytų su tripletiniu

spinduoliu sluoksnius, buvo suformuoti žalia šviesa fosforescuojantys OLED prietaisai. Prietaisas su **L1r** matrica esant 100 cd/m² skaisčiui pasiekė 51 lm/W energijos efektyvumą ir 52 cd/A srovės efektyvumą. Aukštas prietaiso efektyvumas patvirtino matricos veiksmingumą pernešant energiją iš matricos į tripletinį emiterį.

2.2. 3-Aril(arilamino)fragmentu substituojo karbazolo dariniai

Mokslinėje literatūroje aprašytų, trečioje padėtyje substituojų karbazolo junginių, turinčių elektronakceptorinius imidazolo, pirazolino, tiazolo, fenilchinolino arba benzotiazolo fragmentus, struktūros pavaizduotos 2.2 paveiksle. Imidazolo fragmentus turintys junginiai **L2a–L2b** buvo gauti pirmiausia Vilsmeiero-Haacko reakcijos metu reaguojant benzilui su aldehidu ir tada, gautam 4,5-difenil-1H-imidazolui arba 1-(4-metoksifenil)-4,5-difenil-1-H-imidazolui reaguojant su 9-etilkarbazolu⁸. Benzotiazolipirazolino junginiai **L2c–L2f**, savo sudėtyje turintys karbazolo fragmentą, buvo gauti kelių stadijų sintezės metu⁹. Tiksliniai junginiai **L2c–L2f** buvo gauti hidrazinilbenzotiazolui reaguojant su atitinkamais chalkonais. Tiazolo-karbazolo junginys **L2g** buvo susintetintas azido-alkilo ciklinimo reakcijos metu esant vario katalizatoriumi¹⁰. 2-Karbazolil-4-fenilchinolinai (**L2h–L2j**) buvo gauti rūgštimi katalizuojamos Friedlanderio kondensacijos metu reaguojant 3-formil-9-etilkarbazolui su 2-aminobenzofenono junginiais¹¹.



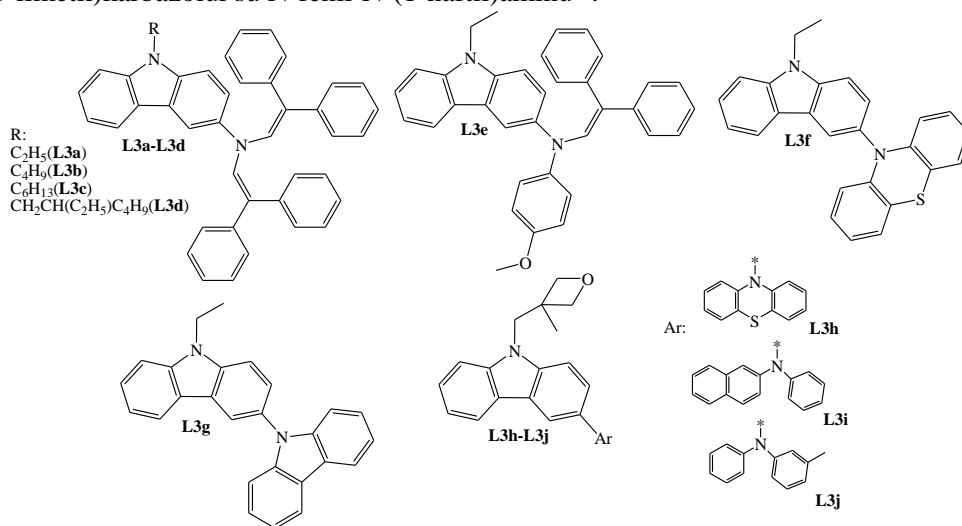
2.2 pav. 3-Arilkarbazolo junginių struktūros

Mokslinėje literatūroje yra aprašytos junginių **L2a–L2b** ir **L2h–L2j** terminės charakteristikos. Šios medžiagos turėjo pakankamą terminį stabilumą, gautos T_d vertės buvo didesnės nei 310 °C. Rezultatai patvirtino, kad liejant iš tirpalų, junginiai gali suformuoti morfologiškai stabilus sluoksnius ant pagrindo. Šių junginių T_s vertės buvo nuo 75 °C iki 93 °C. Junginio **L2j**, turinčio fenilo žiede CN pakaitus, T_s vertė buvo didesnė negu junginių **L2h–L2i**.

Junginių **L2a–L2j** elektrocheminės savybės buvo ištirtos ciklinės voltametrijos (CV) metu. Palyginus gautus rezultatus buvo pastebėta, kad gautos HOMO ir LUMO vertės buvo skirtingos. Junginių **L2c–L2f** ir **L2h–L2j** HOMO vertės svyravo nuo 5,57 eV iki 5,86 eV, o LUMO vertės svyravo nuo 1,51 eV iki 3,08 eV. HOMO vertės buvo didesnės negu junginių **L2a–L2b** (~ 5,15 eV).

Didelio efektyvumo mėlynai fluorescencuojantys junginiai **L2h–L2j**, sudaryti iš fenilchinolino-karbazolo, buvo panaudoti kaip emiterio sluoksniai OLED prietaisuose. Tamsiai mėlynos šviesos prietaisas su **L2h** emiterio sluoksniu atskleidė ryškią emisiją ir 2,45 % išorinį kvantinį efektyvumą. Be to, prietaise emiteriu panaudojus **L2h** ir 4,4'-bis(9-etil-3-karbazolilvinilen)1,1'-bifenilo mišinį, buvo pasiektas dar didesnis išorinis kvantinis efektyvumas (5,22 %) ir 5,98 lm/W energetinis efektyvumas (PE).

Mokslinėje literatūroje taip pat aprašytos kelios grupės karbazolo junginių, turinčių arilamino pakaitus trečioje padėtyje (žr. 2.3 pav.). Junginiai **L3a–L3e**, turintys difeniletetilpakaitus, buvo gauti reaguojant 3-amino-9-alkilkarbazolui arba 9-etilkarbazol-3-il(4-metoksifenil)aminui su 2,2-difenilacetaldehido pertekliumi^{12, 13}. Ullmanno kopuliavimo reakcijos metu reaguojant 3-jod-9-etilkarbazolui su 10H-fenotiazinu arba 9H-karbazolu, buvo gauti junginiai **L3f–L3g**, turintys fenotiazinil- arba karbazolilpakaitus^{14, 15}. Oksetano funkcinę grupę turintys junginiai **L3h–L3j** buvo gauti kelių stadijų sintezės metu. Pirmiausia, jodinant 9H-karbazolą ir taikant Tucherio jodinimo metodiką, buvo gautas 3-jodkarbazolas, kurį alkilinant gautas junginys su oksetano fragmentu. Junginiai **L3h** ir **L3j** buvo gauti Ullmanno reakcijos metu reaguojant 3-jod-9-(3-metiloksetan-3-ilmetil)karbazolui su 10H-fenotiazino arba 3-metildifenilamino pertekliumi. Junginys **L3i** buvo gautas Buchwaldo-Hartwigo amininimo reakcijos metu reaguojant 3-jod-9-(3-metiloksetan-3-ilmetil)karbazolui su N-fenil-N-(1-naftil)aminu¹⁶.



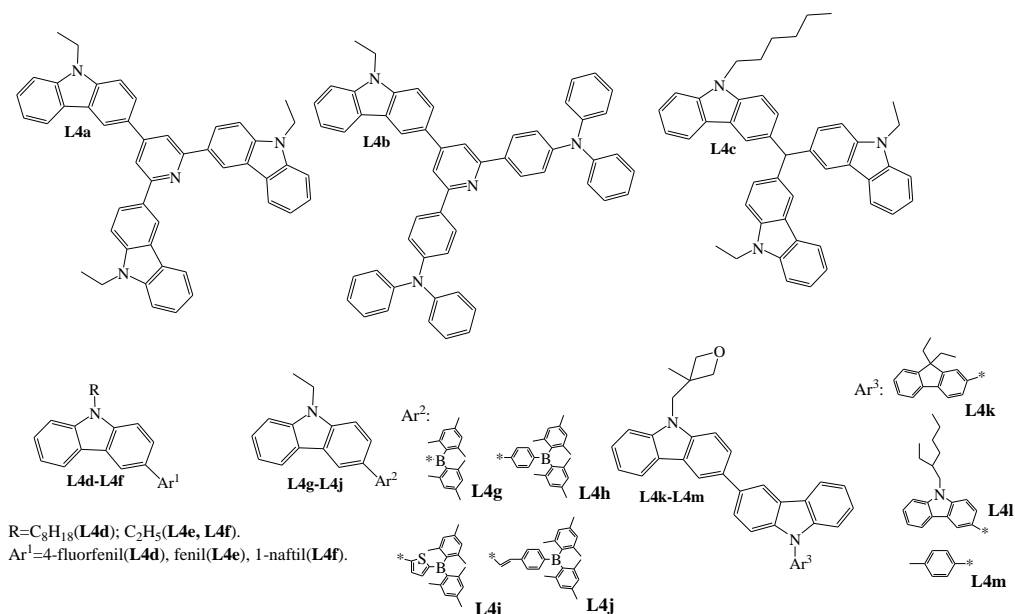
2.3 pav. 3-Arilamino-9-alkilkarbazolo junginių struktūros

Išmatuotos 3-arilamino-9-alkilkarbazolų **L3a–L3i** T_d vertės buvo didesnės negu 335 °C. Tik junginio **L3j** T_d vertė buvo šiek tiek žemesnė ir siekė 295 °C. Sintezės metu gauti junginiai **L3a–L3j** buvo kristaliniai, tačiau DSK tyrimo metodu nustatyta, kad išsilydę jų kristaliniai bandiniai gali suformuoti stiklą juos šaldant. Nustatytos visų šios grupės junginių T_s vertės buvo aukštesnės nei 50 °C.

Paskelbtos junginių **L3a**, **L3e**, **L3f–L3g** ir **L3i–L3j** I_p vertės svyravo nuo 5,22 eV iki 5,7 eV. Junginių **L3b–L3d** ir **L3h** I_p (apie 5,15 eV) vertės buvo šiek tiek

mažesnės. Ištirti junginių **L3a–L3j** disperguotų PC-Z skylių dreifiniai judriai sluoksniuose. Medžiagų **L3b–L3c** sluoksniuose buvo nustatyti aukšti krūvininkų judriai viršijantys $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ esant stipriam elektriniam laukui. Junginių **L3a–L3j** krūvininkų injekcijos / pernašos savybės patvirtino, kad jie gali būti panaudojami daugiasluoksniuose OLED prietaisuose skyles pernešančiuose sluoksniuose.

Publikuoti šakoti 3-aril-9-alkilkarbazolai **L4a–L4m** (žr. 2.4 pav.), kurie buvo gauti daugiapakopės sintezės metu. Pirmiausia, N-alkilinimo reakcijos metu iš 9H-karbazolo buvo sintetinami 9-alkilkarbazolai. 9-Alkilkarbazolai, turintys jodo atomus arba formilgrupes, buvo gauti taikant Tuckerio jodinimo arba Vilsmeiero-Hacko formilinimo metodiką. 9-Etilkarbazolo junginiai **L4a–L4b**, turintys piridinilfragmentą, gauti 3-formil-9-etilkarbazolui reaguojant su 3-acetil-9-etilkarbazolu arba 4-acetiltrifenilaminu¹⁷. Etilkarbazolui reaguojant su formilkarbazolu buvo gautas junginys **L4c**¹⁸. Junginiai **L4d–L4f**, turintys fluorfenil-, fenil- arba naftilpakaitus buvo gauti Suzuki reakcijos metu 3-jod-9-alkilkarbazolui atitinkamai reaguojant su 4-fluorfenilboro rūgšties, fenilboro rūgšties arba 1-naftalenboro rūgšties pertekliumi¹⁹. Tarpiniai junginiai, reikalingi tikslinių junginių **L4g–L4i** sintezei, buvo gauti Suzuki kopuliavimo reakcijos metu, o Hornero-Emmonso-Wadswortho reakcijos metu buvo gautas tarpinis junginys, kuris reikalingas darinio **L4j** sintezėje. Tiksliniai junginiai **L4g–L4j** buvo gauti apdorojant paminėtus tarpinius junginius N-butiličiu ir dimesitilboro fluoridu²⁰. Oksetanai **L4k–L4l**, turintys 9-aril[3,3']bikarbazolo pakaitus, buvo gauti kelių stadijų sintezės metu²¹. Pirmiausia, cheminės oksidacijos metu iš 9H-karbazolo gautas 9H,9H'-[3,3']bikarbazolas, kuris vėliau alkilinamas 3-brommetil-3-metiloksetanu. Junginys **L4k**, turintis 9,9-dietilfluoren-2-ilpakaitą, buvo gautas Buchwald-Hartwigo amininimo reakcijos metu. 9-(2-Etilheksil)karbazolil- ir p-tolilpakeisti junginiai **L4l–L4m** buvo gauti Ullmanno kopuliavimo reakcijos metu.



2.4 pav. 3-Aril-9-alkilkarbazolo junginių struktūros

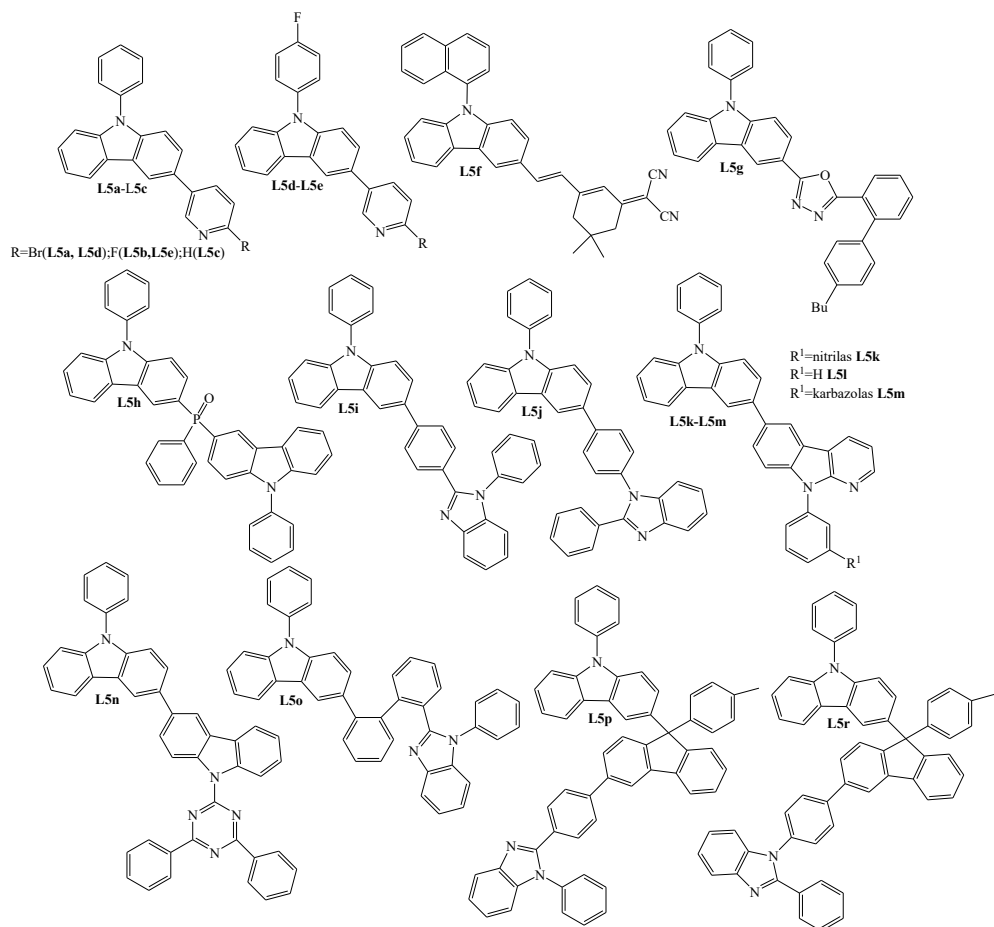
Junginiai **L4a–L4c** ir **L4g–L4m** buvo gauti kaip amorfinės medžiagos. Jie gali suformuoti amorfinius sluoksnius, kurių T_s svyruoja nuo 38 °C iki 120 °C. Pastebėta, kad junginių **L4a–L4c**, **L4j** ir **L4k–L4m** T_d vertės išsidėstė nuo 295 °C iki 430 °C ir priklausė nuo junginių cheminės struktūros.

Išmatuotos junginių **L4a–L4b** ir **L4h–L4i** HOMO/LUMO vertės, kurios atitinkamai buvo: 5,35/2,19 eV, 5,08/2,03 eV ir 5,80/3,07 eV, 5,90/2,73 eV. Elektronų fotoemisijos ore metodu išmatuotos junginių **L4c–L4f** I_p vertės. Junginio **L4c**, turinčio elektroniskai izoliuotus karbazolilfragmentus, I_p pasiekė 5,6 eV. Junginių **L4d–L4f**, turinčių fluorfenil-, fenil- arba naftilfragmentus, I_p vertės buvo apie 5,8 eV, o darinių **L4k–L4m** sluoksnių, I_p svyravo nuo 5,2 eV iki 5,5 eV ir priklausė nuo junginių sandaros. Junginių **L4c** ir **L4k–L4m** sluoksniuose buvo matuojami krūvininkų judriai. Didžiausias judris $3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant stipriam elektriniam laukui buvo išmatuotas junginio **L4c**, kuris turi tris karbazolilo fragmentus, sluoksnyje.

Borolanų dariniai **L4h** ir **L4i** buvo išbandyti kaip emiteriai mėlynos šviesos OLED. Prietaisas su emiteriu **L4h** pasiekė maksimalų 28300 cd/m^2 skaištį. Šio prietaiso maksimalus srovės efektyvumas buvo 10,1 cd/A , o maksimalus EQE (išorinis kvantinis efektyvumas) siekė 6,9 %. Junginiai **L4c–L4f** buvo panaudoti kaip matricos fosforescuojančiuose prietaisuose. Naudojant junginį **L4f** buvo suformuotas efektyvus raudonos šviesos prietaisas, kuris turėjo tokius efektyvumus: 8,4 %, 5,3 cd/A ir 5,5 lm/W .

Trečioje ir devintoje padėtyse arilpakaitus turinčių karbazolo junginių struktūros pateiktos 2.5 paveiksle. Wangas su bendraautoriais publikavo pirdinilpakaitus, turinčius karbazolo junginius **L5a–L5e**²². Pradiniai junginiai 9-

fenilkarbazolas, 9-(4-fluorfenil)karbazolas ir 9-(4-bromfenil)karbazolas buvo gauti Ullmanno reakcijos metu. Gauti junginiai buvo brominami ir reagavo su trimetilboratu. Grupė bipolinių pireno / karbazolo junginių **L5a–L5e** buvo gauti Suzuki reakcijos metu gautiems karbazolo junginiams reaguojant su brompiridinu. Raudonai fluorescencuojanti medžiaga **L5f** buvo gauta daugiapakopės sintezės metu, įskaitant Ullmanno reakciją, formilinimą, kondensaciją su malononitrilu ir Knoevenagelo reakciją²³. Junginys **L5g**, turintis tetrazolo žiedą, buvo gautas dviejų reakcijų metu. Pirmosios reakcijos metu CN pakeistas fenilkarbazolas reagavo su tetrazolu. Antrosios reakcijos metu gautas tetrazolas reagavo su bifenilo rūgšties chloridu²⁴. Junginys **L5h** buvo gautas 3-brom-9-fenilkarbazolą veikiant ličiu, dichlorfenilfosfinu ir oksiduojant vandenilio peroksidu²⁵. Junginiai **L5i–L5j** buvo gauti Negishi reakcijos metu 2-cinko(II)chlor-N-fenilkarbazolui reaguojant su bromintais difenilbenzimidazolo junginiais²⁶. Byeon'as su kolegomis aprašė karbazolo junginius **L5k–L5m**, turinčius karbolino fragmentus²⁷. Pirmiausiai susintetintas 9-fenilkarbazolo-karbolino junginys. Kitame etape šis darinys reagavo su bromintais 3-benzonitrilu, benzeno arba 9-fenilkarbazolu ir susidarė tiksliniai junginiai **L5k–L5m**. 2-Chlor-4,6-difenil-1,3,5-triazinui reaguojant su 3-(9-fenilkarbazol-3-il)-karbazolu buvo gautas junginys **L5n**²⁸. Suzuki-Miyaura kopuliavimo reakcijos metu, karbazolo boro rūgšties esterui reaguojant su 2-(2-bromfenil)-1-fenilbenzimidazolu, buvo gautas junginys **L5o**²⁹. Bipoliniai junginiai **L5p–L5r** buvo gauti Suzuki reakcijos metu 3-(3-brom-9-para-tolilfluoren-9-il)-9-fenilkarbazolui reaguojant su boro rūgšties esteriu³⁰.



2.5 pav. 3-Aril-9-arilkarbazolo junginių struktūros

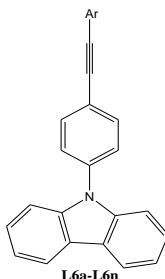
Nustatytos junginių **L5a**, **L5b**, **L5f–L5j** ir **L5n–L5r** T_d išsidėstė nuo 320 °C iki 441 °C. Didžiausiu terminiu stabilumu pasižymėjo junginiai **L5n** ir **L5r**. DSK tyrimo metu nustatyta, kad junginiai **L5g–L5r** gali sudaryti amorfinės būsenos medžiagas. Jų T_s vertės didesnės nei 95 °C. Aukščiausias T_s vertes (~177 °C) turėjo karbazolo junginiai **L5p** ir **L5r**, turintys fluoreno arba benzimidazolo pakaitus.

Apskaičiuotos junginių **L5f–L5r** HOMO ir LUMO vertės buvo 5,33/3,52eV, 5,55/2,24, 6,05/2,50eV, 5,52/2,32eV, 5,62/2,22 eV, 5,90/2,79 eV, 5,90/2,72 eV, 5,89/2,67 eV, 5,49/2,77 eV, 5,65/2,10 eV, 5, 6/2,21 eV ir 5,8/2,17 eV. Dauguma iš 3-aril-9-arilkarbazolo darinių buvo panaudoti OLED prietaisuose kaip matricos arba emiterio sluoksniai. Junginys **L5f** buvo panaudotas kaip emiteris oranžinės-raudonos šviesos OLED. Šis prietaisas pasiekė maksimalų 4110 cd/m²skaitį ir maksimalų 0,49 lm/W energetinį efektyvumą. Žaliai fosforescuojantis prietaisas su junginio **L5g** matrica pasiekė 20,7 % maksimalų išorinį kvantinį našumą. Ryškiai mėlynai fosforescuojantis OLED su junginio **L5h** matrica pasiekė 22,6 cd/A srovės efektyvumą ir 18,1 lm/W energetinį efektyvumą. Žaliai fosforescuojantis prietaisas su junginio **L5i** matrica ir (PBi)₂Ir(acac) spinduoliu pasiekė 20,1 % išorinį kvantinį

efektyvumą, 70,4 cd/A srovės efektyvumą ir 63,2 lm/W energetinį efektyvumą. Mėlynuose fosforescuojančiuose OLED prietaisuose išbandyti matricomis junginiai **L5k–L5m**. Efektyviausias prietaisas pasiekė 23,4 % išorinį kvantinį efektyvumą. Junginys **L5n** taip pat išbandytas kaip termiškai aktyvuotos uždelstos fluorescencijos (TADF) emiteris. Prietaisas pasiekė sąlyginai aukštą, 6 % išorinį kvantinį efektyvumą, kuris atitinka teoriškai apskaičiuotą didžiausią įmanomą efektyvumą³¹.

2.3. 9-Arilsubstituito karbazolo dariniai

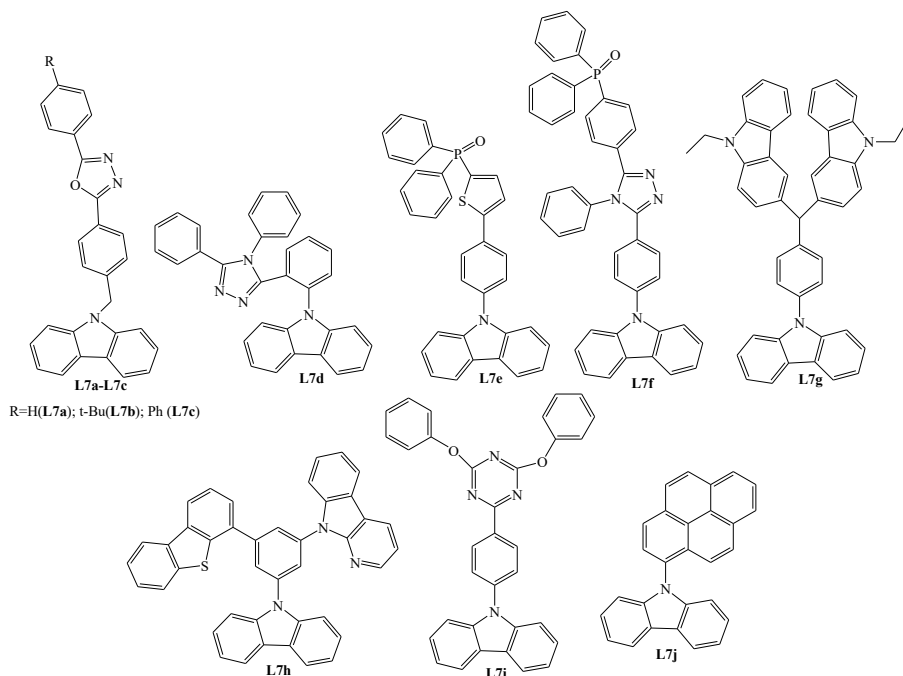
Literatūroje aprašytos kelios serijos 9-arilkarbazolo darinių (žr. 2.6 pav.). Grupė karbazolo junginių **L6a–L6d**, devintoje padėtyje turinčių feniletinilfragmentus, buvo gauti Sonogashira kopuliacijos reakcijų metu³². Liu su bendraautoriais tai pat aprašė 9-arilkarbazolo junginius **L6e–L6g**, kurie buvo gauti dviejų reakcijų metu³³. Pirmos reakcijos metu buvo gautas 9-(4-jodfenil)karbazolas. Antrajame etape, Sonogashira kopuliacijos reakcijų metu, buvo gauti tiksliniai junginiai **L6e–L6g**. Autoriai analizavo šių junginių optines savybes ir kristalines struktūras, taip pat buvo ištirtas šių junginių struktūros ir fizikinių savybių ryšys. Gauti duomenys patvirtino, kad junginiai **L6a–L6g** tinkami mėlyną šviesą skleidžiantiems OLED prietaisams.



Junginys	Ar	Junginys	Ar
L6a		L6h	
L6b		L6i	
L6c		L6j	
L6d		L6k	
L6e		L6l	
L6f		L6m	
6g		6n	

2.6. pav. 9-Arilkarbazolo darinių struktūros I

Ištirti ir literatūroje aprašyti 9-arilkarbazolai, turintys oksadiazolo, triazolo, tiofeno, bikarbazolo, karbolino, triazino ir pireno pakaitus. Jų struktūros pateiktos 2.7 paveiksle. Guan'as su bendraautoriai aprašė junginius **L7a–L7c**, turinčius oksadiazolo fragmentus³⁴. Bipolinis junginys **L7d**, turintis triazolo fragmentą, buvo gautas karbazolo ir fluorfenildifeniltriuzolo reakcijos metu³⁵. Junginys **L7e** buvo susintetintas Ullmanno aminimo reakcijos metu ir Suzuki kopuliavimo reakcijos metu³⁶. 9-(3-(5-(4-bromfenil)-4-fenil-1,2,4-triazol-3-il)fenil)-karbazolas (**L7f**) gautas 9-(3-(5-(4-bromfenil)-4-fenil-4H-1,2,4-triazol-3-il)fenil)-9H-karbazolui reaguojant su n-BuLi ir chlordifenilfosfinu³⁷. 9-(4-(Bis(9-etilkarbazol-3-il)metil)fenil)karbazolas (**L7g**) susintetintas iš 9H-karbazolo, kuris buvo N-arilintas su 4-brombenzaldehydu Ullmanno reakcijos metu, o gautas aldehidas reagavo su 9-etilkarbazolu³⁸. Junginys **L7h** buvo gautas trijų stadijų metu³⁹. Iš pradžių, Ullmanno reakcijos metu, 9H-karbazolas buvo N-arilintas 1,3,5-tribrombenzenu. Po to gautas junginys Ullmanno reakcijos metu reagavo su α -karbolinu. Paskutinėje stadijoje, Suzuki-Miyaura kopuliavimo reakcijos metu reaguojant 9-(3-brom-5-(9-karbazolil)fenil)piridin[2,3-b]indolui su 4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)dibenzotiofenu, buvo gautas junginys **L7h**. Junginys **L7i** buvo susintetintas paladžiu katalizuojamos Suzuki reakcijos metu 4-(karbazol-9-il)fenilboro rūgščiai reaguojant su 2-chlor-4,6-difenoksi-1,3,5-triazinu⁴⁰. 9-(Piren-1-il)karbazolas (**L7j**) susintetintas Ullmanno reakcijos metu 9H-karbazolui reaguojant su 1-brompirenu^{41, 42}.



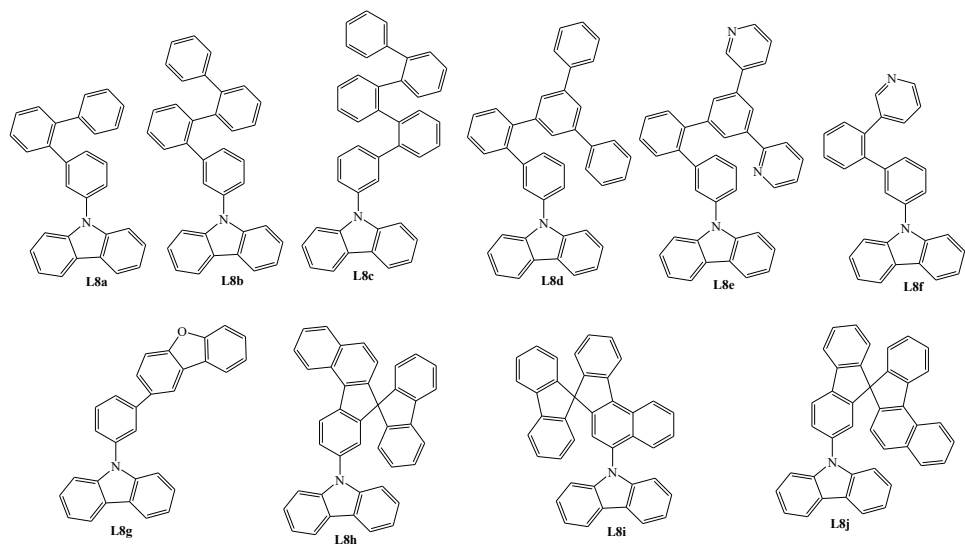
2.7 pav. 9-Arilkarbazolo junginių struktūros II

Visi 9-arilpakaitus turintys karbazolo junginiai **L7a–L7j** gali suformuoti stabilias ir homogenines amorfines plėveles. Išmatuota junginio **L7g** T_s (140 °C)

buvo didžiausia. Junginių T_d vertės buvo artimos 400 °C. Gauti rezultatai parodo, kad devintoje padėtyje esantys standžios struktūros pakaitai pagerina junginių terminį stabilumą.

Straipsniuose aprašytos junginių **L7a–L7j** HOMO/LUMO vertės. Nors junginių **L7a–L7h** konjuguotosios sistemos buvo struktūriškai skirtingos, bet gautos HOMO/LUMO vertės buvo panašios ir siekė 6,2/2,5 eV. Junginių **L7i** ir **L7j**, turinčių triazino arba pireno fragmentus, HOMO/LUMO vertės buvo šiek tiek mažesnės ir siekė 5,58/2,8 eV (**L7i**) ir 5,91/2,82 eV (**L7j**). Daugelis iš susintetintų junginių **L7a–L7j** buvo panaudoti OLED prietaisuose kaip matricos. Raudonos šviesos prietaise matrica **L7b** sugebėjo ne tik efektyviai perduoti energiją, bet taip pat subalansavo elektronų ir skylių rekombinaciją emiterio sluoksnyje. Čiu su bendraautorais ištyrė devynis mėlynos šviesos prietaisus su matrica **L7d** ir įvairiais kiekiais FlRpic spinduolio. Fosforescuojančiuose prietaisuose emiterio sluoksnį sudarė matrica su joje įmaišytu spinduoliu, kurį dar vadiname tripletiniu emiteriu. Efektyviausias prietaisas pasiekė didžiausią 52,1 cd/A srovės efektyvumą, 46,1 lm/W energijos efektyvumą ir 24,4 % didžiausią EQE. Junginiai **L7e** ir **L7f–L7i** buvo išbandyti kaip matricos mėlynos, žydros, žalios ir šviesiai mėlynos šviesos fosforescuojančiuose OLED. Mėlynos šviesos prietaisas su **L7e** matrica ir žalios šviesos prietaisas su **L7h** matrica pasiekė panašius EQE maksimumus: 18,4 % ir 20,2 %. Šviesiai mėlynos šviesos prietaisas su **L7f** matrica pademonstravo mažą įjungimo įtampą 2,5 V esant maksimaliam srovės efektyvumui 41,6 cd/A ir maksimaliam energetiniam efektyvumui 43,0 lm/W. Mėlynas, žalias, raudonas ir baltas prietaisai su matrica **L7i** pasiekė tokius maksimalius EQE: 2,4 %, 22,4 %, 13,0 % ir 8,1 %. Ouyang'as su kolegomis ištyrė liuminescuojančius OLED prietaisus su junginiu **L7j**, kuris buvo panaudotas kaip mėlynai šviečiantis emiteris ir taip pat skyles pernešanti medžiaga. Gauto prietaiso maksimalus skaistis buvo 3520 cd/m², o maksimalus srovės efektyvumas didesnis nei 1,5 cd/A.

Aprašytos kelios grupės karbazolo junginių devintoje padėtyje, turinčių fenileno fragmentus (žr. 2.8 pav.). Ortofenileno fragmentus turintys junginiai **L8a–L8c** buvo gauti dviejų pakopų Suzuki kopuliavimo reakcijų metu⁴³. Junginiai **L8a** ir **L8b** buvo gauti 9-(2-brom-[1,1'-bifenil]-3-il)karbazolui reaguojant su fenilboro rūgštimi arba 2-bifenilboro rūgštimi. Junginys **L8c** buvo gautas 9-(2''-brom-[1,1':2',1''-terfenil]-3-il)karbazolui reaguojant su ([1,1'-bifenil]-2-il)boro rūgštimi. Lee su kolegomis publikavo karbazolo junginius **L8d–L8f**, turinčius fenil- ir piridinilfragmentus^{44, 45}. Šie junginiai buvo gauti dviejų arba trijų pakopų sintezės metu. Pirmiausia gauti tarpiniai junginiai, turintys bromo atomą. Junginiai **L8d–L8f** buvo gauti Suzuki reakcijos metu, bromintam dariniui reaguojant su fenilboro rūgšties arba 3-piridinilboro rūgšties pertekliumi. Asimetrinis junginys **L8g**, turintis karbazolo-dibenzofurano fragmentus, buvo gautas Suzuki reakcijos metu 9-(3-bromfenil)karbazolui reaguojant su dibenzofurano boro rūgštimi⁴⁶. Spiro junginiai **L8h–L8j** buvo gauti amininimo reakcijos metu įvairiems bromspirop[fluoren-7,9'-benzofluorenam] reaguojant su 9H-karbazolu^{47, 48}.



2.8 pav. 9-Arilkarbazolo junginių struktūros III

Mokslinėje literatūroje aprašyta, kad visi junginiai **L8a–L8i** gali suformuoti homogeniškas amorfines plėveles ant pagrindo. Junginių **L8a**, **L8b** ir **L8c** T_s vertės buvo 54 °C, 69 °C ir 93 °C. Didesnis fenilo fragmentų kiekis molekulėje padidina T_s vertę, nes padidėja junginio molekulinė masė. Dėl stiprios tarpmolekulinės sąveikos tarp piridino pakaitų junginio **L8e**, T_g vertė buvo didesnė negu kitų panašių junginių **L8a–L8d** ir **L8f**. Didžiausias T_s vertes turėjo spiro junginiai: **L8h** (142 °C) ir **L8i** (148 °C). Išmatuotos junginių **L8f**, **L8h** ir **L8i** T_d vertės buvo 372 °C, 466 °C ir 458 °C. Gauti duomenys patvirtina, kad gauti junginiai yra termiškai stabilūs, sudaro amorfines plėveles ir gali būti panaudoti formuojant aktyvius OLED prietaisų sluoksnius.

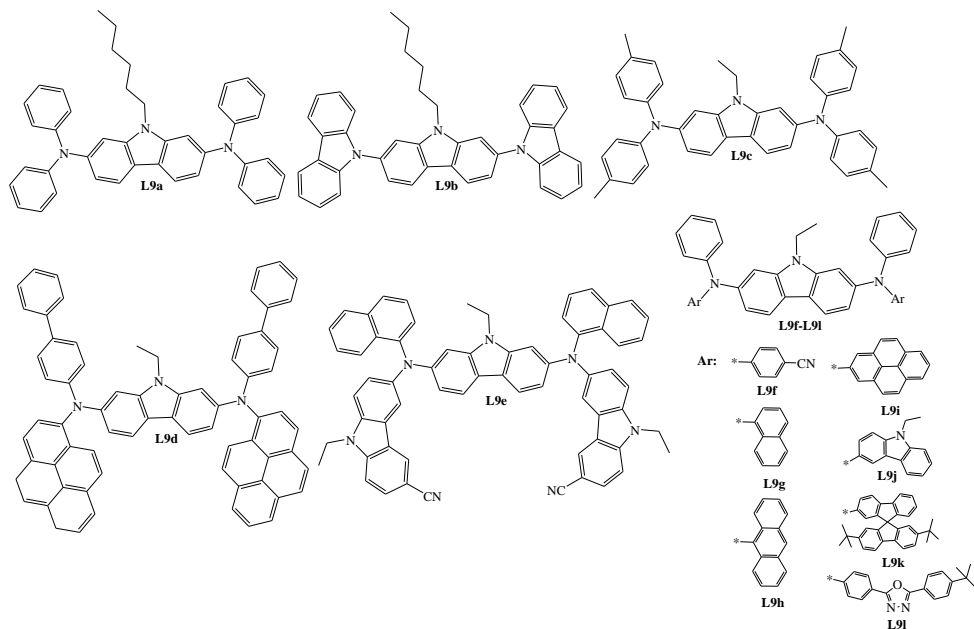
Junginių **L8a–L8g** HOMO vertės priklausė nuo karbazolilfragmento ir buvo apie 6 eV. Junginių LUMO vertės priklausė nuo piridino, bifenilo arba dibenzofurano fragmentų, todėl šiek tiek skyrėsi. LUMO vertės atitinkamai buvo 2,50 eV (**L8a**), 2,49 eV (**L8b**), 2,48 eV (**L8c**), 2,51 eV (**L8d**), 2,68 eV (**L8e**), 2,52 eV (**L8f**) ir 2,45 eV (**L8g**). Junginių **L8h–L8i** HOMO vertės taip pat priklausė nuo karbazolo fragmento, o LUMO nuo spiro benzofluoreno buvo 6,00/2,67 eV, 6,53/3,31 eV, 6,06/2,52 eV. Iš medžiagų **L8d–L8g** žemos temperatūros fosforescencijos spektrų buvo apskaičiuotos tripletinės būsenos energijos, kurios buvo 3,00 eV, 2,99 eV, 2,99 eV, 2,75 eV, 2,73 eV, 2,96 eV ir 2,82 eV. Tripletinės būsenos energijos turėjo skirtingas vertes, nes junginių struktūroje yra skirtingi pakaitai.

Naudojant šias, aukštos tripletinės būsenos energijos medžiagas kaip matricas, buvo pagaminti mėlynai fosforescuojantys OLED prietaisai. Flrpic buvo panaudotas kaip mėlynas tripletinis emiteris, jo koncentracija buvo keičiama nuo 5 % iki 15 %. Geriausią EQE pasiekė prietaisas sudarytas iš junginio **L8g**, turinčio karbazolo-dibenzofurano fragmentus. Esant 5 % Flrpic matricoje, prietaiso efektyvumas siekė 23,9 %. Toks pat prietaisas su matrica **L8c**, turinčia karbazolo-ortofenileno

fragmentus, pasiekė 20 % EQE. Junginiai **L8h–L8j** buvo panaudoti oranžiniame ir raudoname PhOLED prietaise. Prietaisas su **L8h** ir 3 % Ir(pq)₂acac ((2,4-pentandionatO)bis[2-(2-chinolinil)fenil]iridis (III)) pasiekė didžiausią 10,5 % EQE esant spalvinėms koordinatėms (0,595; 0,387).

2.4. 2,7-Di(arilamino)fragmentais substituooto karbazolo dariniai

Mokslinėje literatūroje aprašytų, OLED prietaisuose naudotų 2,7-di(arilamino)karbazolų (**L9a–L9l**) struktūros pateiktos 2.9 paveiksle. Junginiai, sudėtyje turintys difenilaminą (**L9a**) arba karbazolą (**L9b**), buvo gauti Buchwaldo-Hartwigo arba Ullmano kopuliavimo reakcijų metu⁴⁹. Junginys **L9c** buvo gautas paladžiu katalizuojamos amininimo reakcijos metu¹. Junginiai **L9d–L9l** buvo susintetinti dviejų stadijų amininimo proceso metu⁵⁰.



2.9 pav. 2,7-Di(arilamino)karbazolo junginių struktūros

Literatūroje aprašyta, kad junginių **L9c–L9l** T_s išsidėsto temperatūrų intervale nuo 100 °C iki 217 °C. Didžiausią T_s atskleidė junginys **L9e**. DSK tyrimų metu buvo nustatyta, kad lydymosi ir kristalizacijos temperatūros užfiksuotos tik junginiui **L9c**, kitos medžiagos sudaro stabilius amorfinius sluoksnius. TGA analizės metu nustatytos junginių **L9a–L9l** T_d išsidėstė srityje nuo 387 °C iki 490 °C ir priklausė nuo arilamino grupių sandaros.

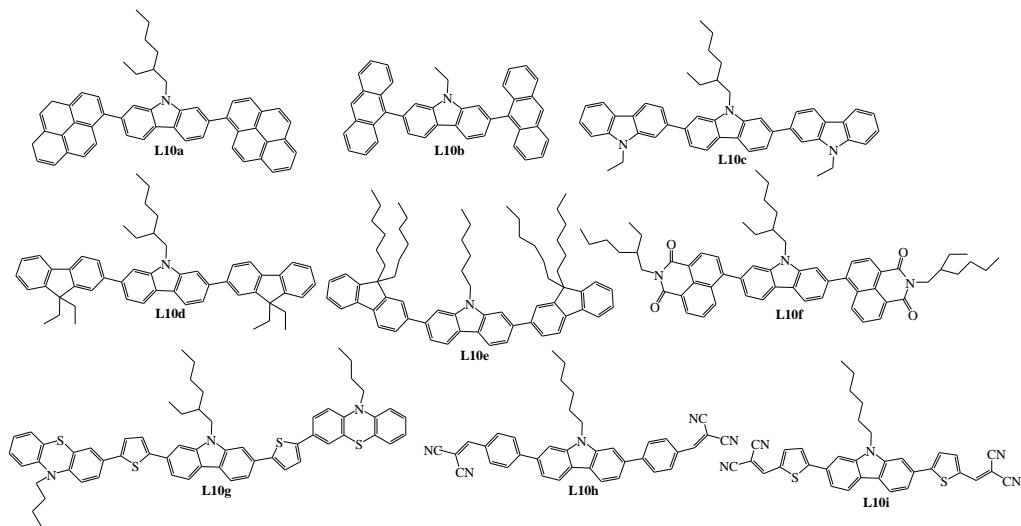
Nustatytos junginių **L9a–L9l** HOMO/LUMO vertės buvos skirtingos ir taip pat priklausė nuo arilpakaitų karbazolo žiede. Atsižvelgiant į gautus energijos lygmenis nustatyta, kad junginiai **L9a–L9l** gali būti tinkami skyles pernešantiems arba šviesą skeidžiantiems OLED prietaisų sluoksniams. Li su bendraautoriais tyrinėjo junginių **L9f–L9h** elektronines savybes ir nustatė, kad teoriškai apskaičiuoti tarpai tarp energetinių lygmenų skyrėsi nuo eksperimentiškai gautų verčių.

Apskaičiuotos vertės buvo 3,05 eV (**L9f**), 3,50 eV (**L9g**), 2,80 eV (**L9h**), o eksperimentiškai gautos vertės buvo 3,05 eV (**L9f**), 3,01 eV (**L9g**), 2,50 eV (**L9h**)⁵¹. Taip pat buvo tiriamos krūvio pernašos savybės junginių **L9c**, **L9g** ir **L9i** sluoksniuose. Kai kurie iš šių junginių pasižymėjo bipolinėmis pernašos savybėmis jų sluoksniuose. Esant stipriam elektriniam laukui skylių ir elektronų judrumas šiuose sluoksniuose siekė $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$.

Shenas ir kt. tyrinėjo junginius **L9d–L9e**, **L9g**, **L9i–L9j**, **L9l**, turinčius dideles fluorescencijos kvantines išeigas tirpaluose, ir suformavo dviejų tipų dvisluoksnius OLED prietaisus⁵¹. Pirmojo tipo prietaisuose junginiai buvo panaudoti kaip skyles pernešantys ir emiterių sluoksniai. Antrojo tipo prietaisuose junginiai buvo panaudoti tik emiterių sluoksniams. Gauti prietaisai atskleidė geresnes charakteristikas lyginant su 3,6-di(arilamino)pakeistais karbazolo dariniais.

2.5. 2,7-Diarilsubstituoto karbazolo dariniai

2,7-Diarilkarbazolo junginiai, savo sudėtyje turintys pireno (**L10a**), antraceno (**L10b**), karbazolo (**L10c**), fluoreno (**L10d–L10e**), fenantro[9,10-d]imidazolo (**L10f**), tienilfenotiazino (**L10g**) arba dicianvinilarilfragmentus (**L10h–L10i**), pavaizduoti 2.10 paveiksle. Junginiai **L10a–L10f** buvo gauti Suzuki C-C kopuliavimo reakcijos metu halogeno atomą turinčiam karbazolui reaguojant su arilboro rūgštimi arba jos esteriu^{2, 3, 52, 53, 54, 55}. Junginiai **L10g–L10i** buvo gauti Stille kopuliavimo reakcijos metu^{56, 57}.



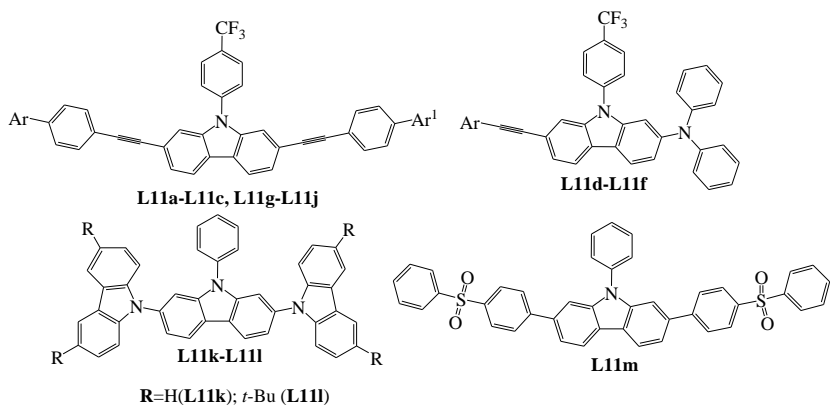
2.10 pav. 2,7-Diarilkarbazolo darinių struktūros

Aprašytos junginių **L10a–L10d** ir **L10f–L10i** T_d buvo 507 °C, 425 °C, 414 °C, 432 °C, 438 °C, 463 °C, 382 °C ir 372 °C. Tokios T_d vertės patvirtino, kad didesni arilpakeistai pagerina junginių terminį stabilumą. DSK tyrimų metu nustatyta, kad po sintezės gauti junginiai **L10a** ir **L10c–L10i** buvo kristaliniai ir lydėsi 208 °C, 214 °C, 173 °C, 128 °C, 190 °C, 252 °C ir 280 °C. Tačiau junginiai **L10a**, **L10c**, **L10d**, **L10f** suformuoja taip pat amorfinius sluoksnius, kai išsilydę jų bandiniai

šaldomi. Amorfinių medžiagų T_s buvo 105 °C (**L10a**), 85 °C (**L10c**), 68 °C (**L10d**) ir 45 °C (**L10f**).

Wangas ir bendraautorai nustatė, kad elektronų donoriniai arilpakaitai, esantys antroje ir septintoje pozicijoje, turi tik nedidelę įtaką HOMO energijos lygmeniui. Mažiausią HOMO vertę (5,01 eV) turėjo junginys **L10g**. Junginys **L10b** turėjo aukščiausią LUMO energijos lygmenį ir plačiausią tarpą tarp energetinių lygmenų dėl didesnio pasisukimo kampo tarp karbazolo ir fluoreno fragmentų. Dicianovinilgrupės junginiuose **L10h–L10i** padidina HOMO/LUMO energijos vertes. Šių junginių energijos vertės buvo 5,79/3,46 eV ir 5,78/3,58 eV. Mokslinėje literatūroje aprašyta, kad junginio **L10f** I_p vertė siekia 5,34 eV. Šis junginys turi elektronakceptorines grupes, todėl jo sluoksniuose išmatuotas elektronų dreifinis judris, kuris pasiekė $5,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant $8 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui. Junginių **L10c** ir **L10d**, turinčių elektronų donorinius pakaitus, skylių dreifiniai judriai jų sluoksniuose buvo $4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ ir $5 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant 10^6 V/cm elektriniam laukui. Junginių **L10b** ir **L10g** elektroliuminescencija buvo tyrinėta OLED prietaisuose su PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofenas: poli(stireno sulfonatas)) skyles injektuojančiu sluoksniu. Prietaisas su junginio **L10b** sluoksniu pasiekė didžiausią, apie 9,5 cd/A efektyvumą, esant 7,5 V įtampai.

Karbazolo junginiai **L11a–L11m**, turintys arilpakaitus 2,7 ir 9 padėtyse, pateikti 2.11 paveiksle. Panthi su bendraautorais aprašė junginius **L11a–L11j**, kurie buvo gauti kelių stadijų sintezės metu^{58, 59}. Tarpiniai N-fenilkarbazolo ir 2,7-pakeisti karbazolo junginiai buvo gauti iš 9H-karbazolo. Tiksliniai junginiai, turintys aldehido (**L11a**, **L11d**, **L11g**), malononitrilo (**L11b**, **L11e**, **L11h**), cianacto rūgšties (**L11i**), difenilamino (**L11c**, **L11f**) ir karbazolilo grupes (**L11j**), buvo gauti Sonogashira kopuliavimo reakcijos metu. 2,7-Bis(karbazol-9-il)-N-fenilkarbazolas (**L11k**) ir 2,7-bis(3,6-di-tret-butilkarbazol-9-il)-N-fenilkarbazolas (**L11l**) buvo gauti paladžiu katalizuojamos aminimimo reakcijos metu 2,7-dibrom-N-fenilkarbazolui reaguojant su 9H-karbazolu arba 3,6-di-tret-butyl-9H-karbazolu⁶⁰. Junginys **L11m** buvo gautas Suzuki reakcijos metu 2-(4-benzensulfonilfenil)-4,4,5,5-tetra-metil-[1,3,2]-dioksiborolanui reaguojant su 2,7-dibrom-9-fenilkarbazolu⁶¹.



Junginys	L11a, L11d	L11b, L11e	L11c, L11f	L11g	L11h	L11i	L11j
Ar:	CHO*	NC=C* CN		CHO*	NC=C* CN	NC=C* COOH	
Ar ¹ :							

2.11 pav. 2,7-Diaril-9-arilkarbazolo junginių struktūros

2-oje ir 7-oje karbazolo žiedo padėtyse įterpus karbazolil- arba benzensulfonil-fenilgrupes gaunama molekulinė struktūra, kuri pagerina junginių terminį stabilumą. Nustatytos junginių T_d buvo 364 °C (**L11k**), 389 °C (**L11l**) ir 427 °C (**L11m**). Šių junginių T_s vertės buvo labai aukštos: 147 °C (**L11k**), 201 °C (**L11l**) ir 95 °C (**L11m**).

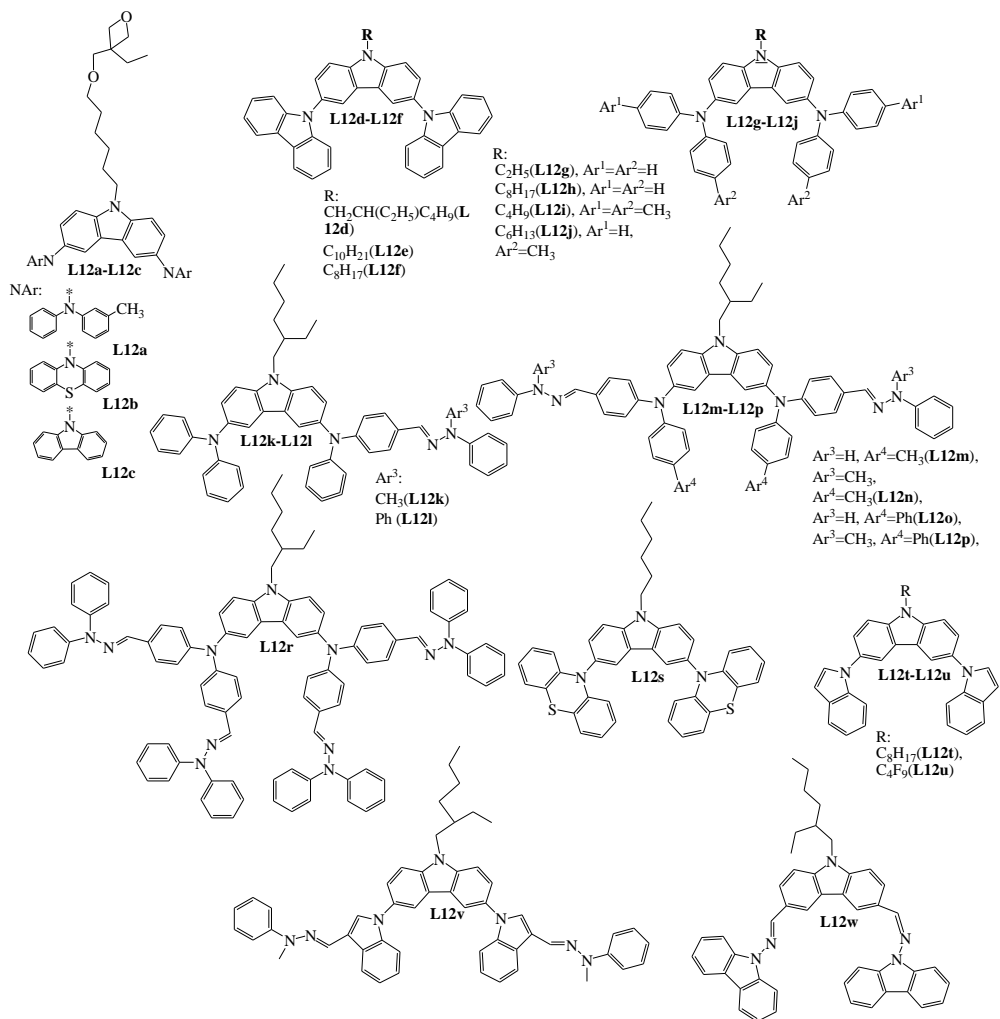
Elektronų šuoliai junginiuose **L11a–L11f** buvo tyrinėjami naudojant pusiausvyrinę absorbcinę spektroskopiją ir teorinės fotochemijos metodus. Rezultatai patvirtino, kad elektronų perėjimai priklausė nuo akceptoriaus pobūdžio ir nuo karbazolilfragmento, bet nepriklausė nuo trifluormetilfenilo grupių. Junginių **L11k–L11m** HOMO vertės priklausė nuo centrinio N-fenilkarbazolo žiedo, o jų LUMO vertės priklausė nuo pakaitų (karbazolilfragmentų arba difenilsulfono fragmentų). Dėl stipresnių akceptorinių difenilsulfono savybių junginio **L11m** energijos lygmenų (5,72 eV / 2,58 eV), vertės buvo didesnės nei junginių **L11k** (5,29eV/1,90 eV) ir **L11l** (5,21 eV/ 1,84 eV).

Junginiai **L11k–L11l** buvo panaudoti kaip matricos mėlynai fosforescuojantiems spinduoliams FIrpc ir (iridžio (III)bis(4',6'-difluorfenilpiridinato)tetrakis(1-pirazolil)boratui) (FIr₆). Efektyviausi prietaisai buvo gauti su FIrpc spinduoliu. Prietaiso įjungimo įtampa buvo 4,2 V, didžiausias srovės efektyvumas buvo 21,7 cd/A, o maksimalus EQE pasiekė 11,1 %. Junginys **L11m** taip pat buvo panaudotas OLED emiteriu. Prietaisas pasižymėjo geromis EL

charakteristikomis: 1,62 cd/A fotometriniu efektyvumu, 2,4 % maksimaliu EQE ir 3700 cd/m² skaisčiu.

2.6. 3,6-Di(arilamino)fragmentais substituoti karbazolo dariniai

Mokslinėje literatūroje aprašyti 3,6-di(arilamino)-9-alkilkarbazolo junginiai **L12a–L12w** pavaizduoti 2.12 paveiksle. Oksetano grupės turintys dariniai **L12a–L12c** buvo gauti kelių stadijų sintezės metu⁶². Iš pradžių 9H-karbazolas buvo jodinamas taikant Tuckerio metodiką. Tada gautas 3,6-dijod-9H-karbazolas buvo alkilinamas 1,6-dibromheksanu, o gautas produktas reagavo su 3-hidroksmetil-3-etiloksetanu. Tiksliniai junginiai buvo gauti Ullmanno kopuliavimo reakcijos metu, jodo atomus turinčiam oksetano-karbazolo junginiui reaguojant su 3-metildifenilamino, 10H-fenotiazino arba 9H-karbazolo pertekliumi. 3,6-Di(9-karbazolil)-9-alkilkarbazolai (**L12d–L12f**) ir 3,6-di(difenilamino)-9-alkilkarbazolai (**L12g–L12j**) taip pat gauti Ullmanno reakcijos metu 3,6-dijod-9-alkilkarbazolams reaguojant su 9H-karbazolo arba difenilamino pertekliumi^{63, 64, 65, 66}. Hidrazonai **L12k–L12r** buvo sintetinami pirmiausia Vilsmeier'io metodu gaminant aldehidus, kurie po to reaguodavo su atitinkamais hidraziniais⁶⁷. 3,6-Di(10-fentiazinil)-9-heksilkarbazolas (**L12s**) gautas Ullmanno reakcijos metu 3,6-dijod-9-heksilkarbazolui reaguojant su 10H-fentiazino pertekliumi⁶⁸. 3,6-Di(indol-1-il)-9-alkilkarbazolai (**L12t–L12u**) taip pat gauti taikant Ullmanno procedūrą atitinkamiems 3,6-dijod-9-alkilkarbazolams reaguojant su indolo pertekliumi. 3,6-Di(indol-1-il)-9-(2-etilheksil)karbazolas (**L12t**) buvo panaudotas sintetinant dihidraziną **L12v**, kuris buvo pagamintas dviejų sintezės reakcijų metu. Pirmosios sintezės metu, Vilsmeier'io formilinimo metodu formilinamos **L12v** indolilgrupės. Antrosios sintezės metu, dialdehidas kondensuojamas su N-metil-N-fenilhidrazinu⁶⁹. Karbazolo-dihidrazonas **L12w** buvo gautas 3,6-diformil-9-alkilkarbazolui reaguojant su 9-aminkarbazolu⁷⁰.



2.12 pav. 3,6-Di(artilamino)-9-alkilkarbazolo junginių struktūros

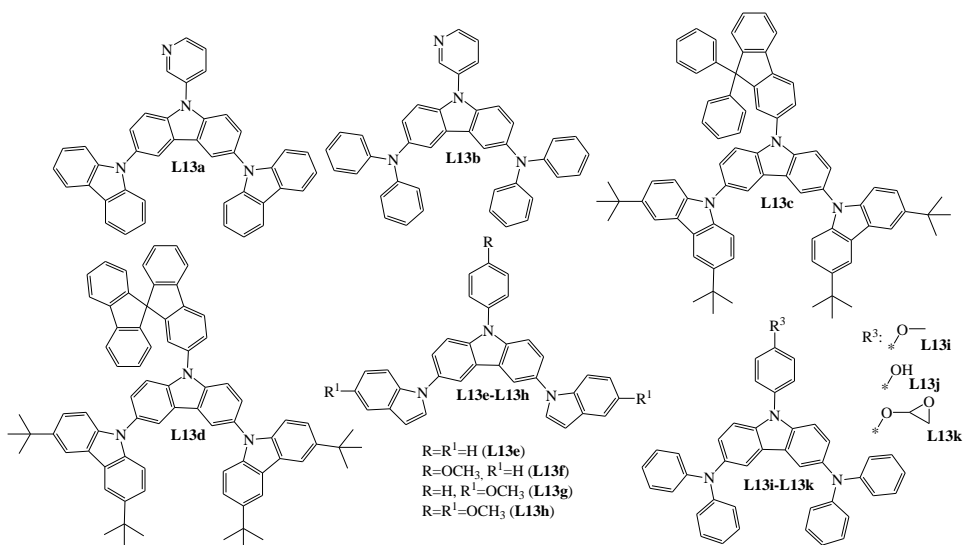
Iširtos junginių **L12a–L12j**, **L12l–L12n** ir **L12r–L12w** terminės savybės. Aprašyti junginiai **L12c**, **L12t** ir **L12u** pasižymėjo gana aukštu terminiu stabilumu. Jų T_d vertės buvo 417 °C, 395 °C ir 410 °C. Visi šios grupės junginiai **L12a–L12w** galėjo suformuoti amorfinius sluoksnius, kurių T_s išsidėstė intervale nuo 42 °C iki 134 °C. Didžiausia T_s buvo gauta junginiui **L12f** (134 °C). Reikėtų paminėti, kad visi junginiai, išskyrus **L12m**, **L12n**, **L12r** ir **L12v**, buvo gauti kaip kristaliniai, tačiau jie gali suformuoti amorfinius sluoksnius, kurie gaunami kai išsilydę junginiai šaldomi.

Pakaitus turinčių karbazolo junginių **L12a–L12f** ir **L12k–L12w** I_p vertės buvo nuo 4,9 eV iki 5,81 eV, t. y. svyravo labai plačiose ribose, kurios priklausė nuo pakaitų cheminės sandaros. Išmatuotos visų junginių **L12a–L12w** disperguotų PC-Z (50 %) sluoksnių μ_h vertės, kurios buvo išsidėsčiusios nuo 10^{-3} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ iki 10^{-6}

cm²/(V·s) esant stipriam elektriniam laukui. Didžiausias judris būdingas junginiui **L12f**.

Junginys **L12d**, turintis tris karbazolilgrupes, buvo išbandytas mėlynos šviesos OLED prietaisuose kaip matrica arba emiterio sluoksnis⁷¹. Prietaisas sudarytas iš junginio **L12d** matricos atskleidė aukštą bendrą efektyvumą. Jo įjungimo įtampa buvo 2,8 eV, maksimalus EQE siekė 14,7 %, o maksimalus energetinis efektyvumas buvo 28,4 lm/W. Naudojant junginį **L12d** kaip emiterio sluoksnį, prietaiso skaitis pasiekė 1800 cd/m², o EQE buvo didesnis nei 1,7 %.

Aprašyti 3,6-diarilamino-9-arilkarbazolo junginiai **L13a–L13k** pavaizduoti 2.13 paveiksle. Junginiai **L13a–L13b** gauti trijų reakcijų metu⁷². Pirmosios reakcijos metu 9H-karbazolas reagavo su 3-brompiridinu. Antrosios reakcijos metu gautas 9-(piridin-3-il)karbazolas buvo jodinamas. Junginiai **L13a–L13b**, turintys karbazolo arba difenilamino pakaitus, buvo gauti Ullmanno reakcijos metu jodo atomus turinčiam dariniui reaguojant su 9H-karbazolu arba difenilaminu. Karbazolo / fluoreno fragmentus turinčios medžiagos **L13c** ir **L13d**, buvo gautos di(tret-butil)karbazolais substituojam dariniui reaguojant su 2-brom-9,9-difenilfluorenu arba 2-brom-9,9'-spirobi[fluorenu]⁷³. 3,6-Bis(indol-1-il)-9-fenilkarbazolai (**L13e–L13h**) buvo gauti trijų sintezės stadijų metu, įskaitant 9H-karbazolo N-arilinimą, po to vykdomą N-arilkarbazolo jodinimą ir susintetintų dijodo darinių reakcijas su atitinkamais indolais⁷⁴. Difenilamino pakaitus turintys karbazolo junginiai **L13i–L13k** taip pat buvo gauti kelių stadijų metu. Pirmiausia 9H-karbazolas buvo arilinamas, po to gauti dariniai jodinami. Tikslinis junginys **L13i** buvo gautas Ullmanno reakcijos metu, kai jodintas darinys reagavo su difenilaminu. Junginys **L13j** buvo gautas iš **L13i** demetilinant jo metoksi grupes, o epoksidas **L13k** gautas junginiui **L13j** reaguojant su epichlorhidrinu⁷⁵.



2.13 pav. 3,6-Di(arilamino)-9-arilkarbazolo junginių struktūros

Karbazolo / fluoreno darinių **L13c–L13d** T_s vertės buvo labai didelės, junginio **L13c** 231 °C, o junginiui **L13d** 249 °C. O junginių **L13e–L13k** T_s buvo žymiai

mažesnės ir siekė tik iki 90 °C. Dariniai **L13c–L13i** buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, kurių T_1 buvo didesnės nei 133 °C. Taip pat jie gali suformuoti amorfinės būsenos medžiagas, kai išlydyti bandiniai yra atšaldomi. Pažymėtinas didelis junginių **L13c–L13k** terminis stabilumas, jų T_d išsidėsto nuo 325 °C iki 474 °C.

Nustatyti junginių **L13a** ir **L13b** HOMO energijos lygiai buvo 6,00 eV ir 5,52 eV, o LUMO energijos lygmenys buvo 2,74 eV ir 2,57 eV. Teigiama, kad junginio **L13b** HOMO ir junginių **L13a–L13b** LUMO lygmenys priklausė nuo difenilamino fragmentų. Junginių **L13c–L13d** HOMO/LUMO energijos lygmenys buvo labai artimi (5,32 eV/1,9 eV). Šių junginių LUMO priklausė nuo fluoreno fragmentų. Aprašyti indolilfragmentus turinčių junginių **L13e–L13h** I_p buvo didesni nei 5,45 eV, o difenilaminu substituoatų junginių **L13i–L13j** I_p vertės buvo mažesnės ir neviršijo 5,3 eV.

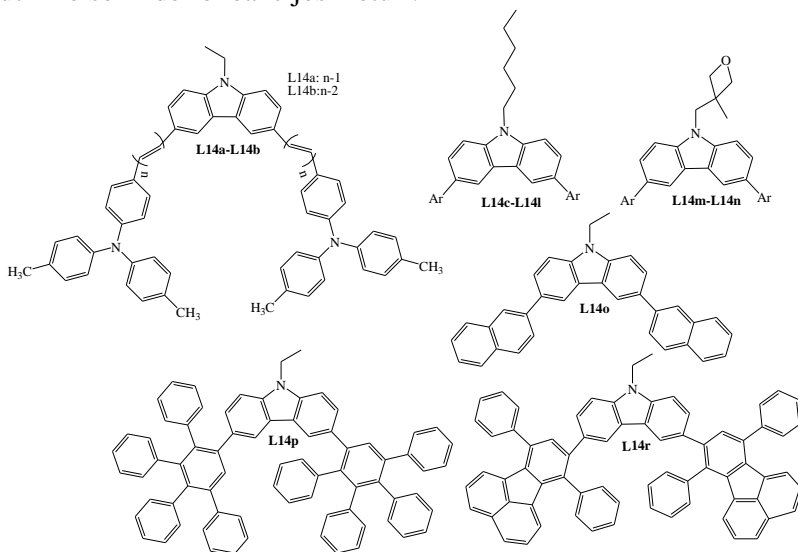
Junginiai **L13a–L13b** buvo išbandyti kaip bipolinės matricos PhOLED prietaisuose. Junginys **L13a** turėjo aukštą tripletinės būsenos energiją, todėl taip pat buvo suformuotas mėlynos šviesos prietaisas su FIrpic spinduoliu. Šio prietaiso EQE buvo 21,3 % esant 1000 cd/m². Junginiai **L13c–L13d** taip pat buvo išbandyti analogiškuose prietaisuose su FIrpic. Prietaisų su šiomis matricomis įjungimo įtampos buvo 5,1 V, srovės efektyvumai apie 21,2 cd/A, taip pat artimi maksimalūs EQE 10,5 % (**L13c**) ir 10 % (**L13d**). 3,6-Bis(indol-1-il)-9-fenilkarbazolai **L13e–L13h** buvo išbandyti vienasluoksniuose mėlynos ir žalios šviesos OLED prietaisuose ir matricomis, ir emiteriais. Didžiausias prietaiso skaitis elektroluminescuojančiame prietaise buvo apie 1000 cd/m² esant 4,0 cd/A srovės efektyvumui. Elektrofosforescuojančio prietaiso skaitis buvo apie 11000 cd/m² esant 12,2 cd/A srovės efektyvumui.

2.7. 3,6-Diarilsubstituoto karbazolo dariniai

3,6-Diaril-9-alkilkarbazolo junginių **L14a–L14r** struktūros pavaizduotos 2.14 paveiksle. Junginiai **L14a–L14b**, sudaryti iš trifenilamino ir karbazolo fragmentų, sujungtų alkeniljungtimis, buvo gauti Wittigo reakcijos metu⁷⁶. Junginiai, turinys fenilo (**L14c**, **L14s**), p-metoksifenilo (**L14d**), p-cianfenilo (**L14e**), p-acetonitrilo (**L14f**), pirenilo (**L14g**) bifenilo (**L14h**, **L14r**), difluorfenilo (**L14i**) ar p-nitrofenilo pakaitus (**L14j**), buvo gauti Suzuki kopuliacijos reakcijos metu 3,6-dibrom-N-heksilkarbazolui reaguojant su atitinkama boro rūgštimi⁷⁷. Kremserlas ir kt. taip pat tyrinėjo panašius 3,6-diaril-9-heksilkarbazolo junginius, turinčius fenil- (**L14c**), 4-formilfenil- (**L14k**), 4-nitrofenil- (**L14j**) bei 4-hidroksimetilfenilpakaitus (**L14l**). Diarilkarbazolai **L14c**, **L14e** ir **L14j** buvo gauti Suzuki reakcijose tarp 3,6-dibrom-N-alkilkarbazolo ir atitinkamų boro rūgščių. Hidroksigrupę turintis junginys **L14l** buvo gautas redukuojant aldehidą **L14k**⁷⁸. Oksetanai **L14n–L14m**, turintys fenilo arba bifenilo pakaitus, buvo gauti kelių stadijų sintezės metu. Pirmiausia 9H-karbazolas buvo jodinamas, vėliau gautas dijudkarbazolas reaguoja su 3-brommetil-3-metiloksetanu. Oksetano žiedą turinčiam dijudjunginiui, Suzuki reakcijos metu reaguojant su fenilboro rūgšties arba 4-bifenilboro rūgšties pertekliumi pertekliumi, buvo gauti tiksliniai junginiai **L14n–L14m**⁷⁹. Junginys **L14o** tai pat buvo gautas Suzuki reakcijos metu 3,6-dibrom-9-etilkarbazolui reaguojant su 4,4,5,5-tetrametil-

2-(naftalen-6-il)-1,3,2-dioksaboralanu⁸⁰.

3,6-Bis[(2,3,4,5-tetrafenil)fenil]-9-etilkarbazolas (**L14p**) ir 3,6-bis(7,10-difenil-fluoranten)-9-etilkarbazolas (**L14r**) buvo gauti Dielso-Alderio reakcijos metu⁸¹.



Junginys	14c,14s 14n	14d	14e	14f	14g	14h,14r 14m	14i	14j	14k	14l
Ar:										

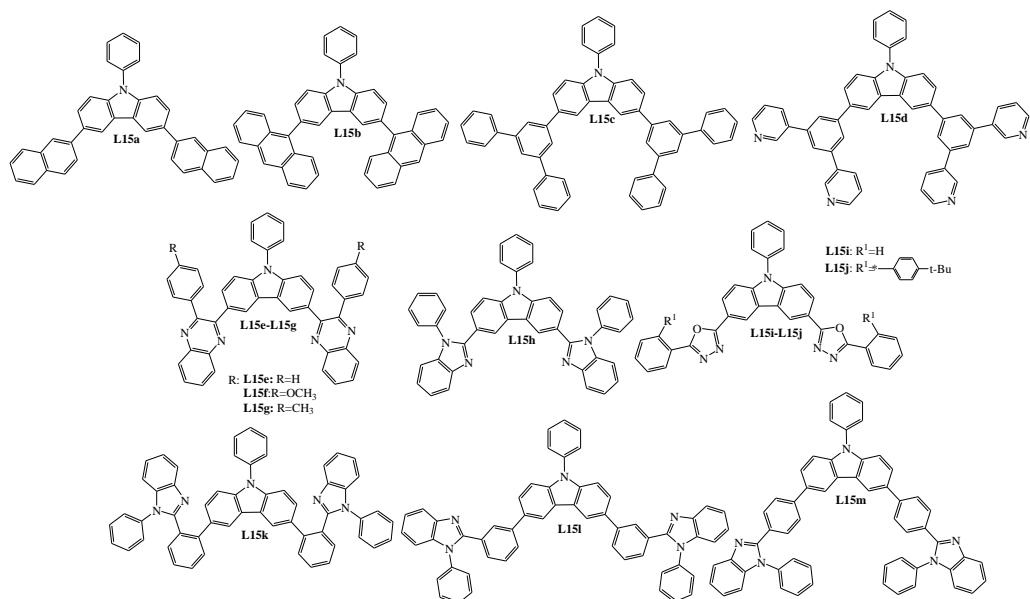
2.14 pav. 3,6-Diaril-9-alkilkarbazolo junginių struktūros

Mokslinėje literatūroje teigiama, kad įvairius arilpakaitus turintys karbazolo junginiai gali lengvai suformuoti amorfines plėveles. DSK tyrimų metu išmatuotos junginių **L14a**, **L14b**, **L14m**, **L14n** T_s buvo gana aukštos ir siekė 96, 90, 72 ir 119 °C. Junginių **L14c–L14j** lydymosi temperatūros buvo išmatuotos tik naudojant kapiliarinį lydymosi temperatūros aparatą. Junginių **L14c** ir **L14i** T_s bandymo metu nebuvo užfiksuotos, o didžiausia T_s (153 °C) buvo gauta matuojant junginio **L14e** bandinį. Taip pat aprašyta, kad junginiai **L14c**, **L14k**, **L14j** ir **L14m–L14n** turi gana aukštą terminį stabilumą, jų T_d buvo apie 400 °C.

Išmatuotos junginių **L14m** ir **L14n** I_p vertės buvo 5,75 ir 5,8 eV. Šiuo atveju fenilo arba bifeniilpakaitai 3 ir 6 pozicijose tik nežymiai sumažina karbazolo žiedo I_p , kuris yra apie 5,9 eV. Chemine sandara labai artimų medžiagų **L14a** ir **L14b** HOMO vertės taip pat buvo panašios: 5,28 eV ir 5,23 eV. Akivaizdu, kad elektrononoriniai trifenilamino pakaitai ir etiniljungtys labai sumažina karbazolo žiedo HOMO vertę. Junginių **L14c–L14j** ir **L14o–L14r** HOMO/LUMO vertės buvo plačiame diapazone 5,50–6,02 / 2,19–3,55 eV ir priklausė nuo prijungtų pakaitų sandaros.

Karbazolo junginiai **L14d–L14g** buvo panaudoti kaip emiteriai formuojant mėlynai elektroluminescuojančius vienasluoksnius OLED prietaisus. **L14o** buvo panaudota skyles pernešančio sluoksnio formavimui žalios šviesos OLED. Dvisluoksnio prietaiso, kurio struktūra NPO/**L14o**/Alq₃/LiF/Al, įjungimo įtampa buvo 3V, skaistis didesnis nei 18600 cd/m², o maksimalūs srovės ir energijos efektyvumai buvo 1,59 cd/A ir 1,22 lm/. W. Parkas ir kt. suformavo panašius OLED su junginių **L14p** ir **L14r** skyles pernešančiu / injektuojančiu sluoksniu. Alq₃ emiterį turinčio prietaiso su **L14p** srovės efektyvumas buvo 3,1 cd/A, o analogiškas prietaisas su **L14r** pasiekė 2,9 cd/A srovės efektyvumą.

3,6-Diarilsubstituoti 9-fenilkarbazolo dariniai **L15a–L15m** pavaizduoti 2.15 paveiksle. 3,6-Di(2-naftil)-9-fenilkarbazolas (**L15a**), 3,6-di(antracen-9-il)-9-fenilkarbazolas (**L15b**), 9-fenil-3,6-bis-[1,1';3',1'']terfenil-5'-il-karbazolas (**L15c**) ir 3,6-bis(3,5-di(piridin-3-il)fenil)-9-fenilkarbazolas (**L15d**) buvo gauti Suzuki kopuliavimo reakcijos metu 3,6-dibrom-9-fenilkarbazolui reaguojant su borolanais arba boro rūgštimis^{82, 83, 84, 85}. Bis(arilchinoksalinil)karbazolo dariniai **L15e–L15g** buvo gauti o-fenilendiaminui reaguojant su tetraonais⁸⁶. Tetraonai buvo gauti iš 3,6-dijod-9-fenilkarbazolo dviejų sintezės stadijų metu. Pirmiausia 3,6-dijod-9-fenilkarbazolas reagavo su 1-alkino dariniais, po to gautas 3,6-dijod-9-bis-ariletinilkarbazolas buvo oksidinas su atitinkamais tetraonais. Junginys **L15h** buvo gautas ciklinant 3,6-dician-9-fenilkarbazolą ir gautą junginį veikiant benzoilo chloridu. Junginiai **L15i–L15j** buvo gauti dviejų sintezės stadijų metu. Pirmiausiai 3,6-dician-9-fenilkarbazolas buvo hidrolizuojamas. Po to, **L15i–L15j** buvo susintetinti kondensuojantis gautai rūgščiai su 2-aminodifenilaminu arba bifenilrūgšties chloridu^{87, 88}. Benzimidazolo fragmentus turintys junginiai **L15k–L15m** buvo gauti Suzuki reakcijos metu karbazolo žiedą turinčiam diboro rūgšties esterui reaguojant su orto- arba meta-brom-1-fenil-1H-benz[d]imidazolu bei su 2-(4-bromfenil)-1-fenilbenzimidazolu^{89, 90}.



2.15 pav. 3,6-Diaril-9-fenilkarbazolo junginių struktūros

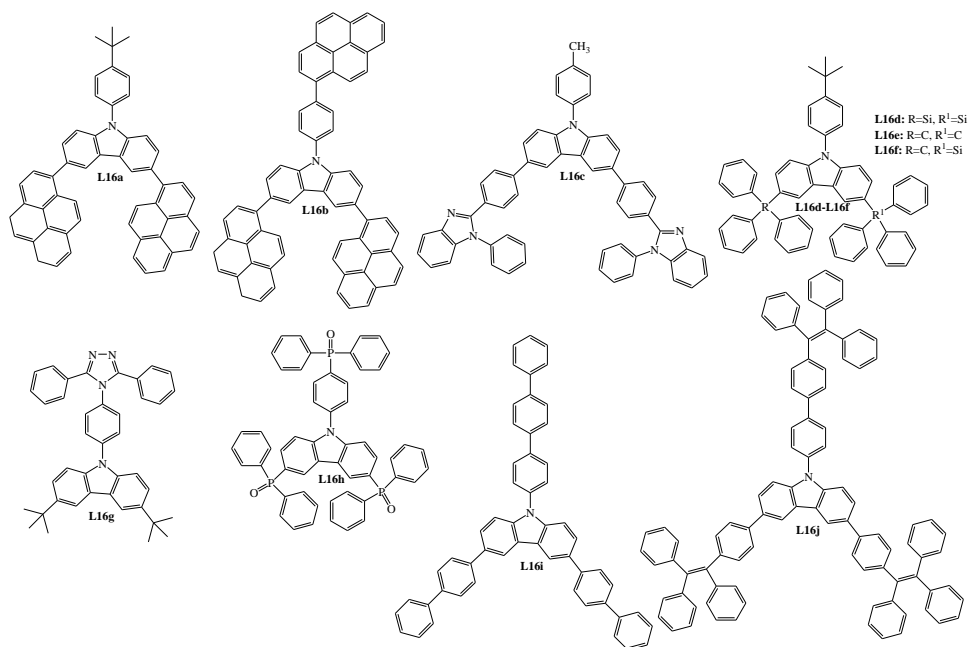
Mokslinėse publikacijose paminėta, kad 3-oje ir 6-oje karbazolo žiedo vietose prijungus antarceno, arilchinoksalino, benzimidazolo arba oksadiazolo fragmentus, gerokai padidėja junginių terminis stabilumas. Šios grupės junginių T_d buvo tikrai didelės, t. y. 419 °C (**L15b**), 501 °C (**L15d**), 401 °C (**L15h**), 396 °C (**L15i**), 399 °C (**L15j**), 395 °C (**L15k**), 427 °C (**L15l**) ir 480 °C (**L15m**). Junginiai **L15e–L15j** ir **L15l–L15m** taip pat turėjo aukštas T_s , kurios išsidėstė nuo 118 °C iki 164 °C. Reikėtų paminėti, kad junginiai **L15e–L15g**, **L15j** ir **L15k** sintezės metu buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, kurių T_1 didesnės už 270 °C. Jie taip pat gali sudaryti amorfinės plėveles ant pagrindo.

Paskelbta, kad naftaleno fragmentus turinčio junginio **L15a** sluoksnio I_p buvo 5,5 eV. Aprašytos junginių **L15b–L15m** HOMO ir LUMO vertės skyrėsi ir priklausė nuo arilpakaitų sandaros. HOMO verės buvo nuo 5,49 eV iki 5,9 eV, o LUMO vertės išsidėstė nuo 2,02 eV iki 2,9 eV. Junginių **L15k–L15m** sluoksniuose skylių judriai buvo nuo 1×10^{-6} iki $6,1 \times 10^{-5}$ cm²/(V·s) esant elektriniam laukui nuo $1,4 \times 10^5$ iki $7,1 \times 10^5$ V/cm, o elektronų judriai išsidėstė nuo $2,4 \times 10^{-6}$ iki $4,2 \times 10^{-5}$ cm²/(Vs) esant elektriniam laukui nuo $4,2 \times 10^5$ iki $7,1 \times 10^5$ V/cm. Pastebėta, kad junginių **L15k–L15m** sluoksniuose skylių judris didėjo priklausomai nuo pakaitų prijungimo padėties tokia eiga: orto- > para- > meta-, o elektronų judris didėjo tokia tvarka: para- > meta- > orto-. Palyginus orto- ir meta- padėtyse pakaitus, turinčius junginius su para- pakaitus turinčiais junginiais, pirmųjų sluoksniuose labiau subalansuota elektronų / skylių pernaša, kuri priklauso nuo plokštuminės molekulinės struktūros.

Junginiai **L15a–L15m** buvo panaudoti įvairiuose OLED prietaisuose. Žalios šviesos prietaise su **L15a** skyles pernešančiu sluoksniu ir Alq₃ emiteriu skaitis buvo didesnis nei 9600 cd/m² esant 10 V įtampai. Junginys **L15b** buvo panaudotas matrica formuojant mėlynos šviesos PhOLED su FIrpic spinduoliu. Prietaisai

pasiekė 7,70 cd/A srovės efektyvumą ir 4,86 % EQE. Matrica **L15c** buvo panaudota ir mėlynos šviesos, ir žalios šviesos PhOLED formavimui. Žalios šviesos prietaisas pasiekė 55 lm/W maksimalų energetinį efektyvumą, o mėlynos šviesos prietaise nustatytas 113 lm/W energetinis efektyvumas. Bipolinės matricos **L15h–L15j** buvo panaudotos žydros, žalios ir raudonos šviesos PhOLED. Didelio efektyvumo žydros šviesos prietaisas su **L15h** matrica ir fosforescuojančiu (DFPPM)₂Irpc ((2-(2,4-difluorfenil) pirimidin) iridžio (III) pikolinatas) spinduoliu pasiekė 15,7 % maksimalų EQE, kuris buvo ~ 25 % didesnis už analogiško prietaiso su mėlynai fosforescuojančiu Flrpc spinduoliu. Oksadiazolo fragmentus turintis karbazolo darinys **L15i** buvo panaudotas kaip bipolinė matrica formuojant žalios ir raudonos šviesos prietaisus. Žalios šviesos prietaisas pasiekė 17,7 % EQE, o raudonos 20,6 % EQE. Junginio **L15n** matrica buvo panaudota įvairiuose monochromatiniuose PhOLED prietaisuose ir buvo gauti tokie EQE: 16,7 % (raudonos), 21,4 % (žalios), 11,9 % (mėlynos) ir 19,3 % (geltonos šviesos prietaise). PhOLED su **L15m** matrica efektyvumai buvo 19,4 % raudonos šviesos prietaisui, 18,9 % žalios šviesos prietaisui, 15,6 % mėlynos šviesos prietaisui ir 14,8 % geltonos šviesos prietaisui.

Mokslinėje literatūroje taip pat aprašyti 3,6-diaril-9-arilkarbazolai (**L16a–L16j**), turintys įvairius arilfragmentus devintoje karbazolo žiedo padėtyje (žr. 2.16 pav.). 3,6-Dipirenil-9-(4-tret-butilfenil)karbazolas (**L16a**) ir 3,6-dipirenil-9-(4-pirenilfenil)karbazolas (**L16b**) buvo gauti Suzuki kopuliavimo reakcijos metu 3,6-dibrom-9-(4-tert-butilfenil)karbazolui arba 3,6-dibrom-9-(4-bromfenil)karbazolui reaguojant su pireno-1-boro rūgštimi⁹¹. Junginys **L16c**, turintis imidazolo fragmentus, buvo gautas Suzuki reakcijos metu 3,6-dibrom-9-(p-tolil)karbazolui reaguojant su 2-(4-bromfenil)-1-fenil-1H-benzo[d]imidazolo boro rūgšties esteriu⁹². Šakoti junginiai **L16d–L16f**, turintys nekonjuguotuosius trifenilsilil- arba tritilpakaitus, buvo gauti vienos stadijos reakcijos metu. **L16d** buvo gautas 9-(4-tret-butilfenil)-3,6-dibromkarbazolui reaguojant su n-BuLi ir chlortrifenilsilanu. **L16e** buvo gautas 9-(4-tret-butilfenil)-3,6-dibromkarbazolui reaguojant su trifenilmetanoliu esant Eaton reagentui. Junginys **L16f** buvo gautas dibromkarbazolui iš pradžių reaguojant su chlortrifenilsilanu, o tada su trifenilmetanoliu⁹³. 3,6-Di(tret-butyl)-9-(4-(difenil-1,2,4-triazol-4-il)fenil)karbazolas (**L16g**) buvo susintetintas trijų stadijų metu. Pirmajame etape Ullmanno reakcijos metu reagavo 3,6-di(tret-butyl)-9H-karbazolas su 1-jod-4-nitrobenzenu, o gautas produktas buvo redukuojamas. Antrajame etape buvo gautas N'-(chlor(fenil)metilen)benzhidronilchloridas. Paskutinėje stadijoje, reaguojant paminėtiems tarpiniams junginiams, buvo gautas tikslinis darinys **L16g**⁹⁴. Junginys **L16h** buvo gautas 9-(4-bromfenil)-3,6-dibromkarbazolui reaguojant su chlordifenilfosfinu⁹⁵. Junginiai **L16i–L16j** buvo susintetinti trijų stadijų metu. Pirmoje, 1,4-dibrombenzenui reaguojant su 9H-karbazolu, buvo gautas 9-(4-bromfenil)karbazolas, kuris antros stadijos metu buvo brominamas į 3 ir 6 padėtis karbazolo žiede. Tiksliniai junginiai **L16i–L16j** buvo gauti Suzuki reakcijos metu 3,6-dibrom-9-(4-bromfenil)karbazolui reaguojant su 4-bifenilboro rūgštimi arba 4-(1,2,2-trifeniletetil)fenilboro rūgštimi^{96,97}.



2.16 pav. 3,6-Diaril-9-arilkarbazolo junginių struktūros

Standžios junginių **L16a–L16b** struktūros pagerina jų terminį stabilumą, todėl šios medžiagos pasižymėjo ir aukštomis T_d (496 °C (**L16a**), 516 °C (**L16b**)) ir aukštomis T_1 (293 °C (**L16a**), 245 °C (**L16b**)) vertėmis. Dėl junginių **L16c**, **L16i** ir **L16j** V-formos struktūrų, kurios kliudo tarpmolekuliniam susipakavimui, šios medžiagos galėjo suformuoti labai stabilias amorfines plėveles su aukštomis T_s , kurios buvo 172, 148, 179 °C ir aukštomis skilimo temperatūromis, kurios buvo 488, 482 ir 554 °C. Junginių **L16d–L16f**, turinčių trifenilsilil- ir tritilpakaitus, T_s išsidėstė tokia tvarka: **L16d** (163 °C) >**L16e** (146 °C) >**L16f** (131 °C). Čia buvo pastebėta, kad tritilpakaitai medžiagai suteikia didesnę morfologinį stabilumą nei trifenilsililpakaitai. Tai galima paaiškinti ilgesniu C-C ryšiu, kuris lemia molekulių susipakavimą. Išmatuotos šių junginių T_d vertės buvo 392 °C (**L16d**), 393 °C (**L16e**) ir 146 °C (**L16f**). Žvaigždės formos junginys **L16h** taip pat pasižymėjo aukštomis T_s (143 °C) ir T_d (506 °C) vertėmis.

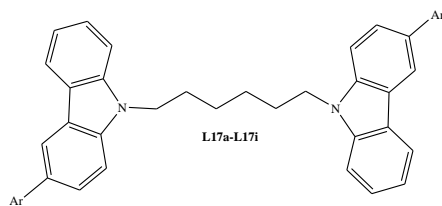
Aprašytos junginių **L16a–L16c** ir **L16g–L16i** HOMO/LUMO vertės buvo 5,57 eV/2,58 eV; 5,67 eV/2,71 eV; 5,55 eV/2,17 eV; 5,44 eV/1,18 eV; 6,25 eV/2,69 eV ir 5,68 eV/2,33 eV. Krūvių pernašos savybės junginių **L16d–L16f** sluoksniuose priklausė nuo pakaitų prie karbazolo žiedo. Junginio **L16e** sluoksnyje skylių dreifinis judris ($\sim 5 \times 10^{-4}$ cm²/(V·s)) buvo viena eile didesnis nei junginio **L16d** sluoksnyje ($\sim 5 \times 10^{-5}$ cm²/(V·s)), o junginio **L16f** sluoksniu skylių dreifinis judris buvo tarp **L16e** ir **L16d** atitinkamų verčių.

Aprašyti junginiai **L16a–L16f** ir **L16h–L16j** buvo panaudoti formuojant OLED prietaisus. **L16a** ir **L16b** buvo naudoti emiteriais elektroluminescuojančiuose OLED. Prietaisas su **L16a** turėjo mėlynos emisijos maksimumą, o prietaisas su **L16b** du emisijos maksimumus – mėlyną ir vieną

geltoną. Prietaisas su **L16b** emiteriu turėjo didžiausią 3,11 % EQE. Junginiai **L16d–L16f** ir **L16h** buvo panaudoti kaip matricos mėlynos šviesos elektrofosforescuojantiems prietaisams. Prietaisas su **L16d** turėjo 12 % EQE esant 100 cd/m² skaisčiui ir 9 % EQE esant 1000 cd/m² skaisčiui. Aprašytas analogiškas prietaisas su **L16h** matrica parodė maksimalų 16,7 % EQE. Raudonos šviesos PhOLED su **L16i** matrica ir bis(1-fenilzochinolin)(acetilacetonato)iridžio (III) ((piq)₂Ir(acac)) spinduoliu turėjo beveik 100 % vidinį kvantinį našumą, o EQE pasiekė 19,3 %. Junginys **L16j** buvo panaudotas kaip emiteris daugiasluoksniame elektroluminescuojančiame prietaise, kuris skleidė žydrą šviesą esant maksimaliam 9048 cd/m² skaisčiui ir maksimaliam 2,3 % EQE.

2.8. (Di)aril(alkil)karbazolilfragmentus turintys dvynieji junginiai

Aprašyti dvynieji junginiai **L17a–L17i** (žr. 2.17 pav.), turintys 3-arilkarbazol-9-ilfragmentus, buvo gauti kelių sintezės stadijų metu. Pradinės medžiagos 3-jod-9H-karbazolos ir 3-formil-9H-karbazolas buvo gautos jodinant 9H-karbazolą (taikant Tuckerio jodinimo metodiką) arba formilinant 9H-karbazolą (taikant Vilsmeier'io procedūrą). Kitos sintezės stadijos metu 3-jod-9H-karbazolas arba 3-formil-9H-karbazolas reaguavo su 1,6-dibromheksanu ir buvo gautas 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanas ir 1,6-di(3-formil-9-karbazolil)heksanas. Tiksliniai junginiai **L17a–L17c** buvo gauti Ullmanno reakcijos metu 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui reaguojant su 9H-karbazolu, 10H-fentiazinu arba difeniklaminu⁹⁸. Junginiai **L17d–L17f**, turintys bifeni-, fenil- arba naftilpakaitus, buvo gauti Suzuki reakcijos metu 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui reaguojant su atitinkamos boro rūgšties pertekliumi⁹⁹. Dvynieji junginiai **L17g–L17i**, turintys 2-feniletetilpakaitus karbazolo žiede, buvo gauti 1,6-di-(3-formilkarbazol-9-il)heksanui reaguojant su dietilo benzilfosfonato, 4-metoksibenzilfosfonato arba dietilo 4-metilbenzilfosfonato pertekliumi¹⁰⁰.



Junginys	L17a	L17b	L17c	L17d	L17e	L17f	L17g	L17h	L17i
Ar:									

2.17 pav. 1,6-Di(3-arilkarbazol-9-il)heksano junginių struktūros

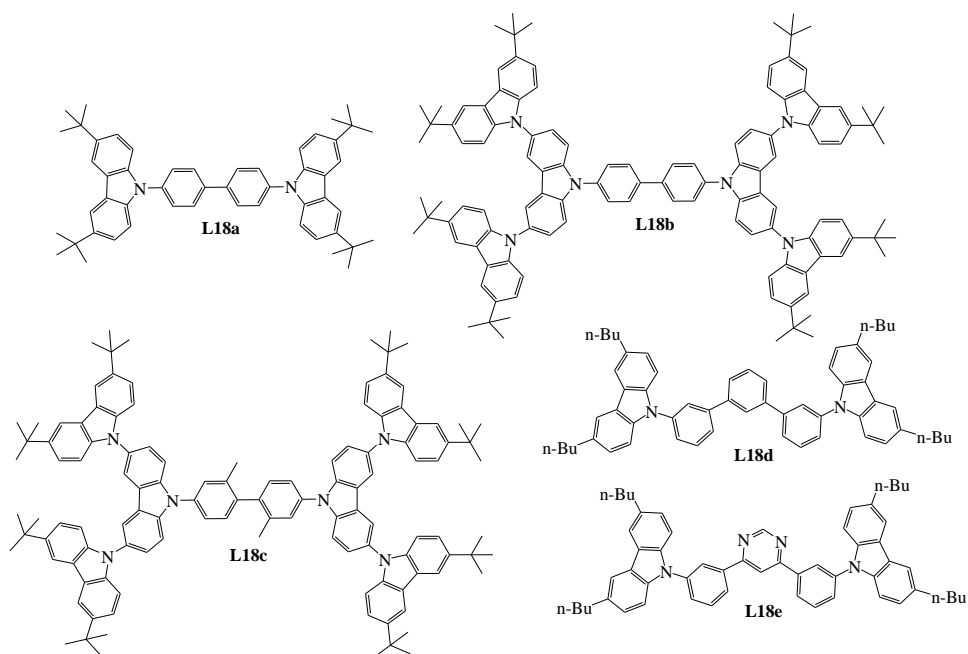
Visi junginiai, išskyrus **L17d** ir **L17g**, buvo gauti kaip amorfinės medžiagos. DSK metu kaitinant šių medžiagų bandinius, užfiksuotos T_s išsidėstė nuo 48 °C iki 125 °C. Didžiausios T_s vertės buvo junginių, turinčių fentiazino **L17b** (125 °C),

metoksifeniletetil- **L17h** (109 °C) ir metilfeniletetilpakaitus **L17i** (119 °C). Taip pat aprašytos junginių **L17a–L17c** ir **L17g–L17i** T_d vertės, kurios svyravo nuo 278 °C iki 419 °C ir priklausė nuo junginių cheminės sandaros. Didžiausias T_d turėjo **L17h** (412 °C) ir **L17i** (419 °C).

Junginių **L17a–L17f** ir **L17g–L17i** plonų sluoksnių I_p buvo nustatyti iš elektronų fotoemisijos ore spektrų. Mažiausias 5,05 eV I_p nustatytas sluoksnyje junginio **L17g**, kuris turi feniletetilfragmentus ir didesnę chromoforo konjugacijos sistemą. Junginių **L17b**, **L17c**, **L17h** ir **L17i** sluoksnių I_p buvo priklausomas nuo cheminės sandaros ir išsidėstė intervale nuo 5,32 eV iki 5,7 eV. Literatūroje taip pat aprašytos junginių **L17a–L17c** sluoksnių μ_h vertės, kurios svyravo nuo 10^{-4} iki 10^{-7} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant $3,6 \times 10^5$ V/cm elektriniam laukui.

Susintetinti junginiai **L17d–L17f** ir **L17g–L17i** buvo panaudoti kaip skyles transportuojantys sluoksniai elektroliuminescuojančiuose prietaisuose, kuriuose emiteriu panaudotas Alq_3 sluoksnis. OLED prietaisas su junginiu **L17e** pasiekė maksimalų 3,4 cd/A fotometrinių efektyvumą ir maksimalų 7940 cd/m^2 skaištį. Analogiško prietaiso su **L17i** skylių pernašos sluoksniu charakteristikos buvo beveik panašios, fotometrinių efektyvumas pasiekė 2,34 cd/A, o maksimalus skaištis buvo 7380 cd/m^2 .

Mokslinėje literatūroje taip pat publikuoti 3,6-diaril(alkil)karbazolilfragmentus turintys dvynieji junginiai, kurie pavaizduoti 2.18 paveiksle. Junginys **L18a** buvo gautas Friedelio-Craftso alkilavimo reakcijos metu 4,4'-bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilui reaguojant su tret-butilchloridu. Yang'as su bendraautoriais aprašė junginį **L18b**, kuris susintetintas dviejų pakopų procese¹⁰¹. Iš pradžių buvo susintetintas tarpinis junginys 3,6-bis[3,6-di(tret-butil)karbazol-9-il]karbazolas¹⁰². Tada, aromatinės C-N kopuliavimo reakcijos metu, du tarpinio junginio fragmentai sujungiami bifeniiltelteliu naudojant 4,4-dibrombifenilą ir susidarant **L18b**¹⁰³. Junginys **L18c** buvo gautas analogiškai kaip **L18b**, tik panaudojamas modifikuotas jungiamasis tiltelis¹⁰⁴. Aizawa su bendraautoriais aprašė 1,6-bis(3-(3,6-dibutylkarbazol-9-il)fenil)benzeną (**L18d**) ir 4,6-(3-(3,6-dibutylkarbazol-9-il)fenil)pirimidiną (**L18e**)¹⁰⁵. Pirmosios sintezės stadijos metu 3,6-dibromkarbazolas reagavo su n-butilboro rūgštimi. Pagamintas 3,6-dibutylkarbazolas antroje stadijoje Ullmanno reakcijos metu reagavo su 1-brom-3-jodbenzenu. Susintetintam 9-(3-bromfenil)-3,6-dibutylkarbazolui Suzuki reakcijos metu reaguojant su 1,3-bis(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolan-2-il)benzenu, buvo gautas junginys **L18d**. Junginys **L18e** buvo gautas dviejų stadijų procese. Miyaura–Ishiyamo reakcijos metu borilinant 9-(3-bromfenil)-3,6-dibutylkarbazolą, pagaminamas jo borolanas, kuriam reaguojant su 4,6-dibrompirimidinu susidaro **L18e**.



2.18 pav. 3,6-Diaril(alkil)karbazolo fragmentus turinčių junginių struktūros

DSK tyrimo metu išmatuotos junginių **L18d** ir **L18e** T_s buvo tik 51°C ir 56 °C, o junginių **L18a–L18c** T_s vertės buvo žymiai didesnės ir siekė 175 °C, 287 °C ir 296 °C. TGA tyrimo metu nustatytos junginių **L18a–L18e** T_d buvo labai aukštos ir siekė 478 °C, 475 °C, 469 °C, 436 °C ir 448 °C. Tikriausiai dėl karbazolo fragmentų, kuriems būdingas didelis terminis stabilumas, šios medžiagos pasižymėjo išskirtiniu terminiu ir morfologiniu stabilumu.

Aprašytų junginių **L18a–L18e** HOMO vertės priklausė nuo karbazolo fragmentų substitucijos rūšies. Junginių su alkilsubstituotais karbazolo žiedais **L18a**, **L18d** ir **L18e** HOMO lygmenys buvo apie 5,7 eV, o junginių su karbazolilsubstituotais karbazolo žiedais **L18b–L18c** HOMO lygmenys yra apie 5,3 eV. Junginių **L18a–L18e** LUMO vertės priklausė nuo bifenil- arba pirimidino fragmentų. Junginių **L18d** ir **L18e** LUMO energetiniai lygmenys buvo mažesni nei medžiagų **L18–L18e**. Šios grupės junginiai turi plačius HOMO-LUMO tarpus tarp energetinių lygmenų, kurie išsidėsto nuo 3,2 eV iki 3,4 eV.

Junginiai **L18a–L18b** ir **L18d–L18e** buvo išbandyti efektyviuose PhOLED prietaisuose kaip matricos žaliai fosforescuojantiems emiteriams. Junginiai **L18a–L18b** taip pat buvo panaudoti matricomis raudonos šviesos prietaisuose. Junginiai **L18c** ir **L18d** buvo panaudoti kaip matricos oranžinės šviesos prietaisams, kurie buvo formuojami sukamojo liejimo būdu. Didžiausiu efektyvumu pasižymėjo prietaisas su matrica **L18d** sluoksniu. Jis pasiekė maksimalų 30,7 lm/W energetinį efektyvumą ir 13,2 % EQE.

Mažos molekulinės masės elektroaktyvūs karbazolo dariniai nuolatos tyrinėjami atsižvelgiant į naujos struktūros junginių sintezę, fizikines savybes ir panaudojimą OLED prietaisuose. Karbazolo fragmentus turinčios medžiagos gali

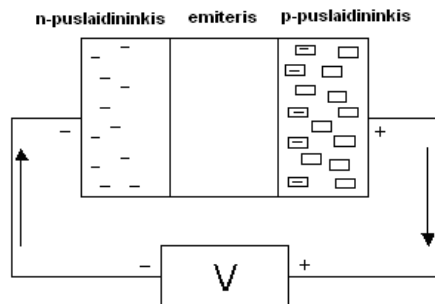
būti panaudojamos kaip skyles pernešančios medžiagos, spinduliuojančios medžiagos termiškai aktyvuotiems uždelstosios fosforescencijos emiteriams formuoti ir kaip matricos fosforescuojantiems prietaisams. Karbazolo junginiai, turintys 2,7- ir 3,6- padėtyse diarilpakaitus yra efektyvūs, skyles pernešančios medžiagos, nes didina OLED prietaisų kvantinę efektyvumą ir mažina įjungimo įtampą. Pakeitus arba įterpus skirtingus pakaitus, karbazolo stuktūroje gaunamos medžiagos, kurios gali spinduliuoti nuo mėlynos iki žalios spalvos. Įvairūs 3(9)-aril- arba 3,6-diarilpakeisti karbazolo junginiai buvo labai efektyvūs kaip matricos mėlyniams (EQE > 24 %), žaliems (EQE > 20 %) ir raudoniems (EQE > 19 %) PhOLED prietaisams. Tačiau, norint junginius panaudoti komerciniuose prietaisuose, reikia susintetinti stabilius junginius ir tirti prietaisų gyvavimo trukmes. Taigi mažos molekulinės masės elektroaktyvūs karbazolo junginiai yra perspektyvūs kaip skyles pernešančios medžiagos, spinduliuojančios medžiagos ir kaip matricos įvairiems PhOLED prietaisams. Siekiant pagerinti prietaisų veikimą, reikia tirti naujos struktūros karbazolo junginius.

2.9. Daugiasluoksniai organiniai šviestukai

Prietaisuose, kuriuose naudojamos organinės medžiagos, rinka yra greitai auganti sritis, kurioje dominuoja nešiojami elektroniniai aparatai – mobilieji telefonai, vaizdo kameros ir kiti prietaisai su nedidelių matmenų ekranais. Jau šiandien paprasti organinių šviestukų ekranai yra integruojami į skutimosi mašinėles (*Philips*), automobilių muzikinę įrangą (*Pioneer*) ar mobiliuosius telefonus (*Samsung*). Nors ši technologija yra jauna palyginus su neorganiniais šviesą spinduliuojančiais prietaisais, tačiau kokybės atžvilgiu organiniai šviestukai gali varžytis su jais daugelyje sričių.

Organiniuose šviestukuose naudojamos medžiagos pagal jų molekulinę masę skirstomos į mažos ir didelės molekulinės masės junginius. Polimerinės medžiagos turi daug privalumų lyginant jas su mažos molekulinės masės junginiais. Jos pasižymi didele įvairove, sluoksniai lengvai suformuojami paprasto arba sukamojo liejimo būdu. Polimerinės medžiagos sudaro plonas plėveles, nesikristalina, o jų sluoksnių gamybai nereikalinga brangi technologinė įranga. Šių medžiagų naujų struktūrų kūrimas įmanomas taikant įvairius sintezės metodus. Fizikiniu požiūriu krūvininkus transportuojantys mažamolekuliai junginiai ar polimerai skirstomi į p-puslaidininkius (pernešančius skyles), n-puslaidininkius (pernešančius elektronus) ir bipolinius (pernešančius ir skyles, ir elektronus).

Gaminant optimizuotus šviestukus, prietaisai formuojami iš kelių organinių sluoksnių. Daugiasluoksnio organinio šviestuko principinė schema pateikta 2.19 paveiksle.



2.19 pav. Organinio šviestuko principinė schema

Organiniuose šviestukuose elektros įtampa naudojama šviesai gauti. Šviesa gaunama dėl polimere ar mažamolekuliame junginyje vykstančios elektroliuminescencijos. Paprasčiausias organinis šviestukas būtų sudarytas iš trijų sluoksnių: 2 elektrodų ir tarp jų suformuoto organinio junginio sluoksnio. Vienas elektrodas (dažniausiai ITO) naudojamas teigiamiems krūvininkams (skylėms), kitas elektrodas (aliuminis, kalcis arba magnis) naudojamas elektronams. Injektavus krūvininkus, elektronai ir skylės susijungia, suformuodami eksitonus, kurie išspinduliuoja energiją, t. y. elektroliuminescuoja. Didesnio efektyvumo prietaisai gaunami tada, kai suformuojama daugiasluoksnė struktūra, kurioje yra papildomi sluoksniai skylėms ir elektronams pernešti (žr. 2.19 pav.).

Organiniai šviestukai naudojami kurti lanksčius ir plokščius monitorius, galinčius spinduliuoti visų spalvų gamą. Juose šviesos spinduliavimo savybės priklauso nuo krūvininkų injekcijos, jų pernašos bei nuo elektrono – skylės poros rekombinacijos ir emisijos visumos, o emituojama spalva priklauso nuo naudojamų medžiagų fluorescencijos, kurią nulemia cheminė sandara.

Skyles pernešantiems sluoksniams OLED prietaisuose formuoti naudojamos tokios komercinės medžiagos kaip PVK, PEDOT:PSS, TAPC, NPB, TPD (N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas)^{106, 107, 108}. Prietaisuose ST sluoksniai turi pernešti skyles ir blokuoti elektronus iš emisijos sluoksnio. TAPC turi aukštą $I_p=5,6$ eV, didelį skylių jautrumą ($\sim 10^{-2}$ cm²/(V·s)) sluoksnyje ir aukštą tripletinės būsenos energiją (3 eV)¹⁰⁹. Tačiau, prietaisų su TAPC ST sluoksniu gyvavimo trukmė trumpesnė nei prietaisų su komerciniu ST NPB sluoksniu. Kondakovas ištyrė, kad TAPC ST sluoksnis degraduoja greičiau nei NPB ST sluoksnis ir šį nusidėvimą priskyrė C-N ryšių suirimui¹¹⁰. Jungas su bendraautoriais raudonos ir mėlynos spalvos PhOLED prietaisuose panaudojo PVK ($E_{tr}=2,6$ eV), TPD ($E_{tr}=2,53$ eV), CBP ($E_{tr}=2,6$ eV), TAPC ($E_{tr}=2,9$ eV) ST sluoksnius¹¹¹. Prietaisas su TAPC ST sluoksniu pasiekė didžiausią srovės efektyvumą (17,37 cd/A), nes TAPC ST sluoksnio tripletinės būsenos energija buvo gerokai didesnė už FLRpic emiterio. Norint pagerinti ST sluoksnių savybes ir gauti didesnio efektyvumo OLED prietaisus, šiuo metu intensyviai sintetamos ir tyrinėjamos naujos elektroaktyvios mažamolekulinės ir polimerinės medžiagos.

3. EKSPERIMENTINĖ DALIS

3.1. Aparatūra

Masių spektrometrija. Masių spektrai užrašyti naudojant masių spektrometrą *Waters ZQ 2000*. Spektrai užrašyti cheminės jonizacijos būdu (APCI+) atmosferos slėgyje. Bandinių konuso įtampa 20 V.

Branduolių magnetinis rezonansas. Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai buvo užrašyti *Varian Gemini-2000* aparatu (300 MHz arb 400 MHz). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuoto chloroformo (CDCl_3) tirpaluose.

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

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV). Bandinių tirpalų THF arba dichlormetane regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės sugerties spektrai užrašyti *VARIAN CARY 219*, *Hitachi U3000* ir *SPECTRONIC GENESYS-8* spektrofotometrais. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm arba $d = 5$ mm, bangos ilgis matuojamas nm.

Fluorescencinė spektroskopija. Bandinių tirpalų fluorescencijos spektrai THF arba dichlormetane užrašyti *Hitachi MPF-4* spektrofotometru. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm arba $d = 5$ mm, bangos ilgis matuojamas nm.

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

Ciklinė voltamperometrija. Matavimai buvo atliekami *Autolab „PGSTAT 20“* aparatūra, naudojant trijų elektrodų celę, kur stikliškoji anglis buvo darbinis elektrodas, Pt buvo pagalbinis elektrodas ir Ag/Ag⁺ buvo palyginamasis elektrodas. Bandymai buvo atlikti azoto atmosferoje, kambario temperatūroje, esant 50 mV/s skanavimo greičiui, naudojant sausame dichlormetane 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfato tirpalą (TBAPF_6) kaip elektrolitą. Standartu naudotas ferocenas.

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

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) kreivės užrašytos *DSC Q 100 TA Instrument* aparatu, medžiagas kaitinant 10 °C per minutę greičiu azoto atmosferoje.

Termogravimetrijos (TGA) kreivės užrašytos *Mettler TGA/SDTA851e/LF/1100* aparatu, medžiagas kaitinant 20 °C per minutę greičiu azoto atmosferoje.

Lydimosi taškas. Junginių lydymosi temperatūros (T_i) buvo nustatytos naudojant *Electrothermal Melt-Temp* aparatą.

Jonizacijos potencialo matavimai. Junginių sluoksnių jonizacijos potencialai išmatuoti ore fotoemisijos metodu¹¹². Plėvelės buvo gautos paliejus medžiagos tirpalą THF ant laidžios aliuminio plokštelės su laidžiu adheziniu metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero sluoksniu, kurio storis 11–13 μm . Prijungus nuolatinei 300 V įtampai ir apšvitinus skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote, išmatuotas

fotosrovės stipris ir, ekstrapolijuojant į abscisių ašį, nustatytos I_p vertės. Jonizacijos potencialo vidutinė standartinė paklaida su 95 % patikimumu yra 0,04 eV.

Krūvininkų dreifinio judrio matavimai. Krūvininkų judris nustatytas lėkio trukmės metodu¹¹³. Bandiniai buvo gauti vakuuminio garinimo metu ant stiklinės plokštelės padengtos ITO sluoksniu, kuri chemiškai nuvalyta distiliuoto vandens ir acetono mišiniu, užgarinant tiriamo junginio ir Al plėveles esant $5 \cdot 10^{-6}$ mBar vakuumui. Bandinio struktūra buvo: ITO/tiriamas junginys/Al. Matavimuose krūviai buvo generuojami impulsiniu Nd:YAG lazeriu EKSPLA NL300, veikiančiu 3–6 ns impulsų trukme ir esant 355 nm bangos ilgiui. Elektrinis laukas nustatomas Keithley 6517B elektrometru. Skaitmeninis osciloskopas Tektronix TDS 3032C naudojamas gautiems duomenims įrašyti. Judris paskaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_0 \cdot t_r$, čia: d – sluoksnio storis, μm ; U_0 – įtampa paviršiaus potencialas apšvietimo metu, t_r – perėjimo laikas.

Molekulinių sietų chromatografija. Molekulinių sietų chromatografijos metu nustatytos gautų polimerų vidutinės santykinės molekulinės masės. Matuota skysčių chromatografu Spectra Physics SP800, eliuentu naudojant THF (tėkmės greitis 1 ml/min). Chromatografe naudojami: detektorius Waters UV 481, Waters bandinių įvedimo mazgas, Viscotek DM400 duomenų kaupiklis, Viscotek G2500H ir GMHHR-M nuosekliai sujungtos kolonėlės. Kolonėlės kalibruotos naudojant siauros molekulinės masės pasiskirstymo polistireno standartus (162–96 000 D, Polymers Labs). Bandinių vidutinės santykinės molekulinės masės apskaičiuotos taikant OmniSec 3.0 programinę įrangą.

Šviesą emituojančios elektrocheminės celės. Prietaisai buvo gaminami ant indžio alavo oksidu (ITO) padengto stiklo. Plonas PEDOT:PSS sluoksnis (30 nm) buvo suformuojamas ant anodo sukamojo liejimo būdu. Šio sluoksnio paskirtis – pagerinti krūvių injekciją ir kontaktą tarp anodo ir emisinio sluoksnio. Spinduliuojantys sluoksniai (storis 570 nm) formuojami liejimo būdu iš acetonitrilo / chloroformo tirpalo, kuriame yra ištirpintas kompleksas $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ir ST oligomeras **23**. Po to, vakuuminio garinimo būdu suformuojamas Ag kontaktas (100 nm). LEC elektrinės ir emisinės charakteristikos buvo įvertinamos pagal Si fotodiodą¹¹⁴. Visi matavimai buvo atliekami azoto atmosferoje esant pastoviai 2,5 V įtampai.

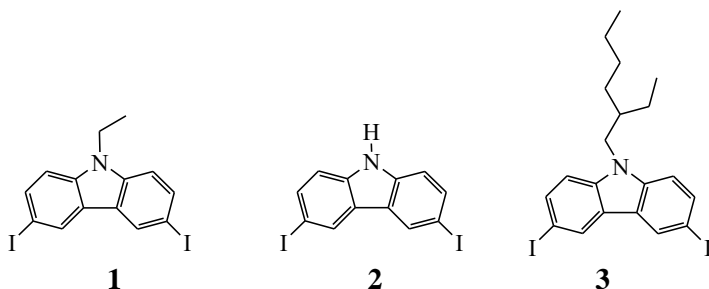
Organiniai šviestukai. Dauguma susintetintų junginių buvo panaudoti kaip skyles transportuojantys sluoksniai organiniuose šviestukuose su tris(8-hidroksihinolino) aliuminio (Alq_3) emitteriu. Prietaisai buvo pagaminti Taivano Tsing-Hua universitete arba Changchun Taikomosios chemijos institute (Kinija). Šviestukai buvo formuojami ant stiklo pagrindo. Anodu naudotas indžio alavo oksidas (ITO). Susintetintų medžiagų sluoksniai liejami ant anodo ir tarnauja kaip teigiamus krūvininkus į Alq_3 sluoksnį transportuojanti medžiaga. Katodu buvo naudotas aliuminis. Siekiant pagerinti elektronų injekcijas iš katodo į emitterį, tarp šių sluoksnių įterpiamas plonas LiF sluoksnis. Kai kurie prietaisai buvo iš dalies optimizuoti naudojant papildomus sluoksnius. Tokiu atveju OLED struktūros ypatumai yra aprašyti rezultatų dalyje. Prietaisų charakteristikoms matuoti naudota specializuota aparatūra Keithley 2400 (USA).

3.2. Naudotos medžiagos

- 9-Etilkarbazolas 95 %, $C_{14}H_{13}N$ (Aldrich);
- 9H-Karbazolas 95 %, $C_{12}H_9N$ (Aldrich);
- 2-Bromfluorenas 95 %, $C_{13}H_9Br$ (Aldrich);
- 2,7-Dibromfluorenas 97 %, $C_{13}H_8Br_2$ (Aldrich);
- 1,6-Dibromheksanas 96 % , $C_2H_{12}Br_2$ (Aldrich);
- Jodetas 99 % , C_2H_5I (Aldrich);
- 3-(Brommetil)-3-metiloksetanas 95 %, (Chemada);
- 2-Metoksi-3-piridinilboro rūgštis 95 %, $C_{14}H_{13}N$ (Aldrich);
- 6-Metoksi-3-piridinilboro rūgštis 95 %, $C_{14}H_{13}N$ (Aldrich);
- 4-Fluorfenilboro rūgštis 97 %, $C_6H_6BFO_2$ (Aldrich);
- 3,5-Difluorfenilboro rūgštis 97 %, $C_6H_5BFO_2$ (Aldrich);
- 2,4,6-Trifluorfenilboro rūgštis 97 %, $C_6H_4BF_3O_2$ (Aldrich);
- Tetra-*N*-butilamonio hidrosulfatas 99 % $C_{16}H_{37}NSO_4$ (Aldrich);
- 9-Antracenboro rūgštis 97 %, $C_{14}H_{11}BO_2$ (Aldrich);
- Kalio jodatas 99 %, KIO_3 (Sigma);
- Kalio jodidas 99 %, KI (Sigma);
- Tetrahidrofuranas 99,8 %, C_4H_8O (Penta);
- Heksanas, C_6H_{14} 99 % (Sigma-Aldrich);
- Etilacetatas 99,4 %, $C_4H_8O_2$ (ChemPur);
- Fenilboro rūgštis 97 %, $C_6H_7BO_2$ (Aldrich) ;
- 4-Bifenilboro rūgštis 95 %, $C_{12}H_{11}BO_2$ (Aldrich);
- 1-Naftalenboro rūgštis 95 %, $C_{10}H_9 BO_2$ (Aldrich);
- 4-Vinilfenilboro rūgštis 95 %, $C_8H_{11} BO_2$ (Aldrich);
- Pireno-1-boro rūgštis 95 %, $C_{16}H_{11} BO_2$ (Aldrich);
- Boro trifluorido dietileteris, $BF_3O(C_2H_5)_2$ (Aldrich);
- Natrio sulfatas 99 %, Na_2SO_4 (Fluka);
- Bis(trifenilfosfino)paladžio (II) dichloridas, $PdCl_2(P_2Ph_6)$ (Aldrich);
- 2-Etilheksilbromidas 95 %, $C_7H_{14}Br$ (Aldrich);
- Amoniako tirpalas 26 % NH_4OH (Delta,Chem);
- Kalio karbonatas 99 % K_2CO_3 (Delta,Chem);
- Kalio hidroksidas 85 %, KOH (Delta,Chem);
- Natrio hidroksidas 85 %, $NaOH$ (Delta,Chem);

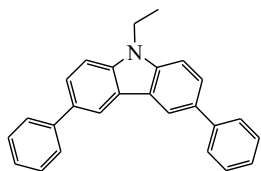
3.3. Eksperimentų aprašymas

3,6-Dijod-9-etilkarbazolas **1** ir 3,6-dijod-9H-karbazolas **2** buvo gauti jodinant komercinį 9-etilkarbazolą arba 9H-karbazolą pagal literatūroje aprašytą Tuckerio metodiką^{115, 116}. 3,6-Dijod-9-(2-etilheksil)karbazolas **3** gautas alkilinant 3,6-dijod-9H-karbazolą šarminėje terpėje remiantis mokslinėje literatūroje aprašytu metodu¹¹⁷.



Junginiai **4–7**, **10**, **11**, **20–22**, **28–30**, **32–34**, **35–37**, **39**, **41** ir **47–49** buvo sintetinami Suzuki reakcijos sąlygomis Šlenko kolboje. Į reakcijos indą įdedama magnetinė maišyklė, halogeno atomus turintis junginys (**1**, **3**, **9**, **19**, **26**, **27**, **31**, **38**, **43**, **44**, **45**, **46**), atitinkama boro rūgštis arba jos esteris, kalio hidroksidas ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆). Kolba užkemšama guminiu kamščiu. Reakcijos indas kelis kartus išvakuuojamas ir užpildomas azotu. Per guminį kamštį su švirkštu sušvirkščiama 10–20 ml tetrahidrofurano (THF), kuris azotu yra apsaugotas nuo aplinkos poveikio. Medžiagoms ištirpus į reakcijos indą su švirkštu sušvirkščiama 1–2 ml degazuoto distiliuoto vandens. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje 24 valandas. Reakcijos eiga ir pabaiga nustatoma plonasluoksnės chromatografijos metodu. Gautas mišinys pilamas į ledinį distiliuotą vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrahavimo organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Neorganinė frakcija atskiriama filtruojant, tirpiklis nudistiliuojamas, o medžiaga išskiriama ir gryinama silikagelio chromatografinėje kolonėlėje.

3,6-Difenil-9-etilkarbazolas (**4**).

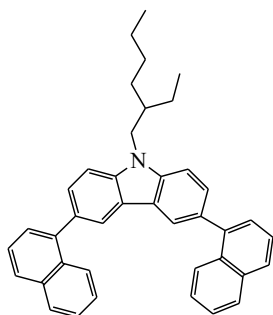


3,6-Difenil-9-etilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-etilkarbazolui **1** (1,5 g; 3,4mmol) reaguojant fenilboro rūgštimi (1,2 g; 9,8 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,94 g; 16,7 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,09 g; 0,1mmol). Medžiagos tirpintos THF (15ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 50. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Gauta balta kristalinė medžiaga **4**, kurios išeiga 52 % (0,6 g), T₁=122–123 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,37 (s, 2H, Ar), 7,77–7,71 (m, 6H, Ar), 7,51–7,06 (m, 8H, Ar), 4,42 (kv, 2H, NCH₂, J = 7,5 Hz), 1,49 (tr, 3H, CH₃, J = 7,5 Hz).

MS (APCI⁺, 20 V) : 348,5 ([M+H], 100 %).

3,6-Di(1-naftil)-9-(2-etilheksil)karbazolas (**5**).

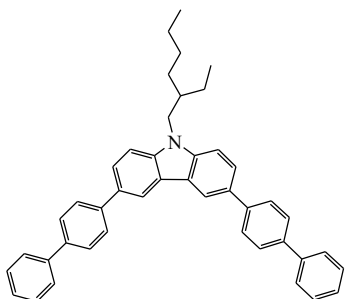


3,6-Di(1-naftil)-9-(2-etilheksil)karbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-(2-etilheksil)karbazolui **3** (1 g; 1,8 mmol) reaguojant su 1-naftilboro rūgštimi (0,8 g; 4,6 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,53 g; 9,4 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,05 g; 0,07 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **5**, kurios išeiga 60 % (0,6 g), $T_1=198-199\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,22 (s, 2H, Ar), 8,01–7,84 (m, 6H, Ar), 7,67–7,34 (m, 12H, Ar), 4,31 (d, 2H, NCH_2 , $J = 7,2$ Hz), 2,21–2,11 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 1,51–1,28 (m, 8H, $4\times\text{CH}_2$), 1,04–0,88 (m, 6H, $2\times\text{CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 532,5 ([M+H], 100 %).

3,6-Di(4-bifenil)-9-(2-etilheksil)karbazolas (**6**).

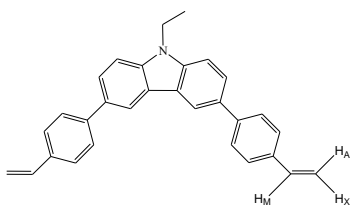


3,6-Di(4-bifenil)-9-(2-etilheksil)karbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-(2-etilheksil)karbazolui **3** (1 g; 1,8 mmol) reaguojant 4-bifenilboro rūgštimi (0,93 g; 4,6 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,53 g; 9,4 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,05 g; 0,07 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **6**, kurios išeiga 50 % (0,55 g), $T_1=163-164\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,43 (s, 2H, Ar), 7,84–7,38 (m, 22H, Ar), 4,24 (d, 2H, NCH_2 , $J = 7,2$ Hz), 2,19–2,09 (m, 1H, $\text{CH}(\text{CH}_2)_3$), 1,51–1,24 (m, 8H, $4\times\text{CH}_2$), 1,04–0,86 (m, 6H, $2\times\text{CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 584,5 ([M+H], 100 %).

3,6-Di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas (**7**).



3,6-Di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-etilkarbazolui **1** (1,5 g; 3,3 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (1,2 g; 16 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,9 g; 6,6 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,09g;

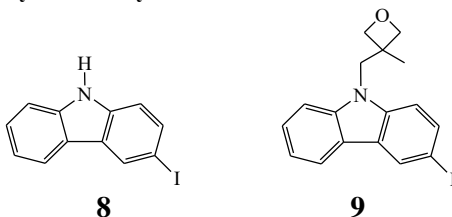
0,1mmol). Medžiagos tirpintos THF (20ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 :20. Gauta balta amorfinė medžiaga **7**, kurios išeiga 10 % (0,23 g).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,36 (d, 2H, $J=1,6\text{Hz}$ Ar), 7,73(dd, 2H, $J_1=1,6\text{Hz}$, $J_2=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,70(d, 4H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,52(d, 4H, $J=8,0\text{Hz}$, Ar), 7,46(d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 6,78 (dd, 2H, $J_{AX} = 10,8$ Hz, $J_{AM} = 17,6$ Hz, $\underline{\text{CH}}=\text{CH}_2$), 5,80 (dd, 2H, $J_{MX} = 0,4$ Hz, $J_{AX} = 17,6$ Hz, H_M), 5,27 (dd, 2H, $J_{MX} = 0,4$ Hz, $J_{AX} = 10,8$ Hz, H_X), 4,30 (kv, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, $\underline{\text{NCH}_2\text{CH}_3}$), 1,47 (tr, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NCH}_2\underline{\text{CH}_3}$).

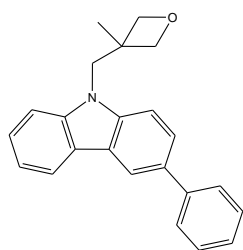
^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (ppm) : 141,48; 139,94; 136,56; 132,01; 127,28; 126,69; 125,22; 123,62; 118,82; 113,41; 108,87; 37,81; 13,90.

MS (APCI⁺, 20 V) : 400,2 ([M+H], 100 %).

3-Jod-9H-karbazolas **8** buvo gautas jodinant komercinį 9H-karbazolą ir remiantis aprašyta procedūra¹¹⁵. 3-Jod-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas **9** buvo gautas alkilinant 3-jod-9H-karbazolą (**8**) 3-(brommetil)3-metiloksetano pertekliumi pagal pateikiamą metodiką⁷⁹.



3-Fenil-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas (**10**).

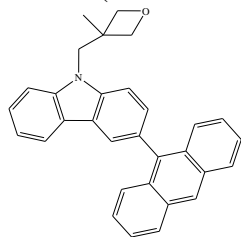


3-Fenil-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas buvo gautas remiantis anksčiau aprašyta Suzuki metodika 3-jod-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolui **9** (1,5 g; 1,6 mmol) reaguojant su fenilboro rūgštimi (1,2 g; 9,8 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (1,1 g; 19,6 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,11 g; 0,15 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 1. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 2. Gauta balta kristalinė medžiaga **10**, kurios išeiga 81 % (1,05 g), $T_f=110-111$ °C.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,31 (s, 1H, Ar), 8,14 (d, 1H, $J=5,7\text{Hz}$ Ar), 7,73–7,68 (m, 3H, Ar), 7,50–7,24 (m, 7H, Ar), 4,80(d, 2H, $J=4,8\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,47 (s, 2H, $\underline{\text{NCH}_2}$), 4,38 (d, 2H, $J=4,8\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 1,47 (s, 3H, $\underline{\text{CH}_3}$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 328,1 ([M+H], 100 %).

3-(Antracen-9-il)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas (**11**).

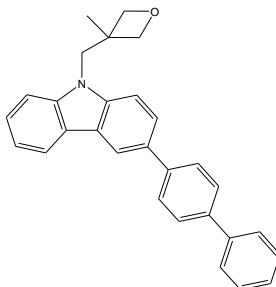


3-(Antracen-9-il)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3-jod-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolui **9** (1 g; 2,6 mmol) reaguojant su 9-antraceno rūgštimi (1 g; 4,5 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,7 g; 13,2 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,07 g; 0,11 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 3. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 2. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **11**, kurios išeiga 71 % (0,8 g), T₁=163–164 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,52 (s, 1H, Ar), 8,16 (dd, 1H, J₁=0,6Hz, J₂=1,5Hz, Ar), 8,08–8,02 (m, 2H, Ar), 7,78 (dd, 2H, J₁=0,9Hz, J₂=8,7Hz Ar), 7,61–7,42 (m, 6H, Ar), 7,36–7,21 (m, 4H, Ar), 4,88 (d, 2H, J=6,0Hz, oksetanilfragmento CH₂), 4,55 (s, 2H, NCH₂), 4,44 (d, 2H, J=6,0Hz, oksetanilfragmento CH₂), 2,15 (s, 3H, CH₃).

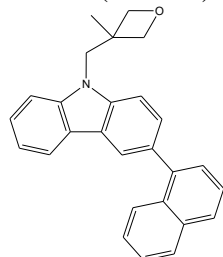
MS (APCI⁺, 20 V): 428,2 ([M+H], 100 %).

3-(4-Bifenil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas **12** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką⁷⁹.



12

3-(1-Naftil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas (**13**).



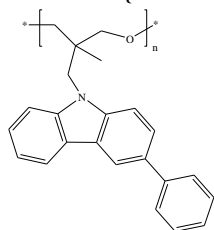
3-(1-Naftil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3-jod-9-(3-metiloksietan-3-il)metilkarbazolui **9** (1,5 g; 1,6 mmol) reaguojant su 1-naftilbore rūgštimi (1,3 g; 7,5 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (1,1 g; 19,6 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,11 g; 0,15 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 1. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 4. Gauta rausva kristalinė medžiaga **13**, kurios išeiga 93 % (1,4 g), T₁=158–159 °C.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,21 (dd, 1H, $J_1=0,6\text{Hz}$, $J_2=1,8\text{Hz}$, Ar), 8,09 (d, 1H, $J=4,8\text{Hz}$ Ar), 8,01–7,84 (m, 2H, Ar), 7,63–7,39 (m, 8H, Ar), 7,28–7,21 (m, 2H, Ar), 4,83 (d, 2H, $J=6,3\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,51 (s, 2H, NCH_2), 4,41 (d, 2H, $J=6,0\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 2,16 (s, 3H, CH_3).

MS (APCI⁺, 20 V) : 378,1 ([M+H], 100 %).

Susintetinti oksetanilgrupės turintys monomerai **10–13** buvo polimerinami katijoninės polimerizacijos būdu. Katijoninė polimerizacija, kurioje iniciatoriumi naudojamas $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, buvo vykdoma 1,2-dichlorethane. Reakcijose monomero koncentracija buvo 0,5 mol/l, iniciatoriaus koncentracija buvo 0,015 mol/l. Kadangi iniciatoriaus kiekis yra labai mažas, paruošiamas iniciatoriaus tirpalas 1,2-dichlorethane, kuris dedamas į reakciją. Polimerizacija vykdoma 60 ° C temperatūroje, azoto aplinkoje 24 valandas. Reakcijai pasibaigus, iniciatorius neutralizuojamas 26 % amoniako tirpalu. Produktas sėdinamas į metanolį, filtruojamas ir 24 val ekstrahuojamas metanoliumi Soksleto aparate. Tokiomis sąlygomis vykdant polimerizaciją, buvo gauti toliau aprašyti polimerai **14–17**.

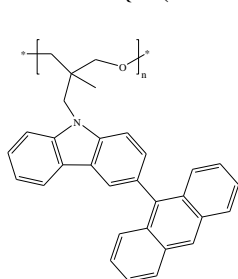
Poli{3-fenil-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas} (**14**).



0,5 g (0,00137 mol) 3-fenil-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo ir 0,00504 ml (0,041 mmol) iniciatoriaus polimerinti 2,7 ml 1,2-dichlorethane. Gautas baltos spalvos polimeras **14**, kurio išeiga 100 % (0,5 g); $M_n=4200$; $M_w=16500$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) : 8,30–6,94 (m, 12H, Ar); 4,41–2,91 (m, 6H, NCH_2 ir CH_2OCH_2); 1,39–0,70 (m, 3H, CH_3).

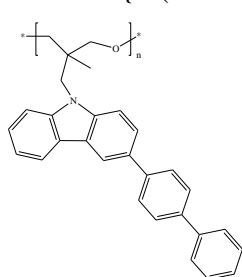
Poli{3-(antracen-9-il)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas} (**15**).



0,6 g (0,0014 mol) 3-(antracen-9-il)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo ir 0,0051 ml (0,042 mmol) iniciatoriaus polimerinti 2,8 ml 1,2-dichlorethane. Gautas gelsvos spalvos polimeras **15**, kurio išeiga 88 % (0,53 g); $T_f=243\text{--}244$ °C; $M_n=1000$; $M_w=2400$.

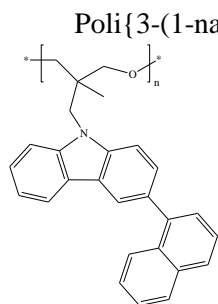
^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) : 8,59–6,83 (m, 16H, Ar); 4,69–3,07 (m, 6H, NCH_2 ir CH_2OCH_2), 1,44–0,70 (m, 3H, CH_3).

Poli{3-(4-bifenil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas} (**16**).



0,6 g (0,0017 mol) 3-(4-bifenil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo ir 0,0053 ml (0,053 mmol) iniciatoriaus polimerinti 3,7 ml 1,2-dichlorethane. Gautas baltos spalvos polimeras **16**, kurio išeiga 86 % (0,52 g); $M_n=2000$; $M_w=26500$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) : 8,39–6,97 (m, 16H, Ar); 4,49–2,92 (m, 6H, NCH_2 ir CH_2OCH_2), 1,40–0,60 (m, 3H, CH_3).

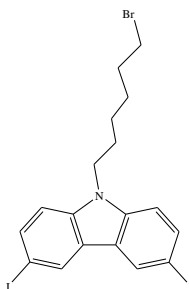


Poli{3-(1-naftil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas} (**17**).

1 g (0,00114 mol) 3-(1-naftil)-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo ir 0,0084 ml (0,034 mmol) iniciatoriaus polimerinti 2,3 ml 1,2-dichloretano. Gautas baltos spalvos polimeras **17**, kurio išeiga 90 % (0,9 g); $T_f=235-236\text{ }^\circ\text{C}$; $M_n=1800$; $M_w=7100$.

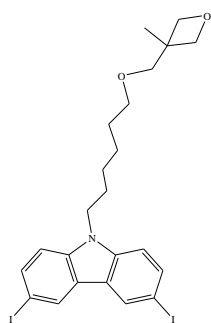
^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) : 8,19–6,88(m, 14H, Ar); 4,54–3,08(m, 6H, NCH_2 ir CH_2OCH_2), 1,30–0,73(m, 3H, CH_3).

3,6-Dijod-9-(6-bromheksil)karbazolas **18** gautas alkilinant 3,6-dijod-9H-karbazolą (**1**) 1,6-dibromheksanu šarminėje terpėje pagal literatūroje aprašytą metodą¹¹⁷.



18

3,6-Dijod-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas (**19**).



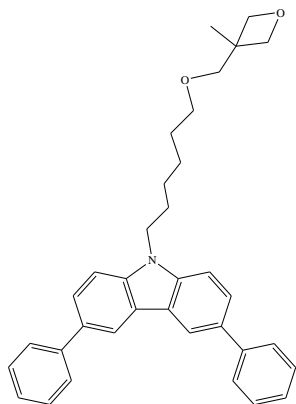
Į 250 ml apvaliadugnę kolbą dedamas 3,6-dijod-9-(6-bromheksil)karbazolas **18** (2,9 g; 4,9 mmol) ir pilama 30 ml tolueno. Pakėlus temperatūrą iki $60\text{ }^\circ\text{C}$, pilamas 3-metil-3-oksetanilmetanolis (0,7 g; 7,2 mmol), dedamas butilamonio bromido katalizatorius (0,3 g; 0,96 mmol) ir pilamas 50 % NaOH vandeninis tirpalas (30 ml). Reakcija vykdoma $60\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje apie 6 valandas. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojami eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Po reakcijos neorganinė frakcija nufiltruojama, tirpiklis nudistiluojamas ir medžiaga gryninama silikagelio chromatografinėje kolonėlėje (eliuentas-etilacetatas:

heksanas = 1 : 5). Gauta balta kristalinė medžiaga **19**, kurios išeiga 68 % (2,1 g), $T_f=79-80\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,32 (s, 2H, Ar), 7,70 (d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,17 (d, 2H, $J=8,8\text{Hz}$, Ar), 4,47 (d, 2H, $J=5,6\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,33 (d, 2H, $J=5,6\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,15 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, NCH_2), 3,43–3,37 (m, 4H, CH_2OCH_2), 1,87–1,80 (m, 4H, NCH_2CH_2), 1,50–1,43 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,40–1,30 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 1,15 (s, 3H, CH_3).

MS (APCI⁺, 20 V) : 604,01 ($[\text{M}+\text{H}]$, 100 %).

3,6-Difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas (**20**).

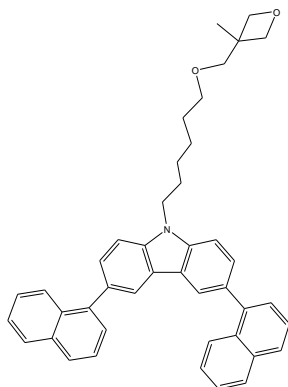


medžiaga **20**, kurios išeiga 54 % (0,45 g), $T_1=65-66\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,35 (d, 2H, $J=1,6\text{Hz}$, Ar), 7,76–4,70 (m, 6H, Ar), 7,50–7,44 (m, 6H, Ar), 7,34 (tr, 2H, $J=7,4\text{Hz}$, Ar), 4,48 (d, 2H, $J=5,6\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,35–4,32 (m, 4H, oksetanilfragmento CH_2 ir NCH_2), 3,45–3,39 (m, 4H, CH_2OCH_2), 1,97–1,90 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1,60–1,52 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,45–1,40 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)(\text{CH}_2)_2$), 1,15 (s, 3H, CH_3).

MS (APCI⁺, 20 V) : 504,3 ([M+H], 100 %).

3,6-Di(1-naftil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas (**21**).

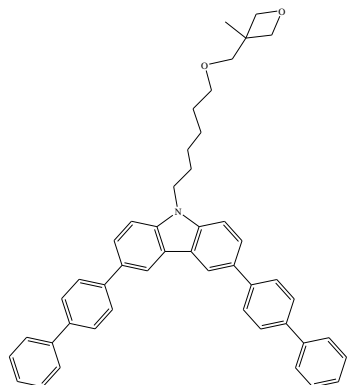


3,6-Di(1-naftil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolui **19** (1,8g; 2,9mmol) reaguojant su 1-naftilboro rūgštimi (1,1g; 6,5mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,8g; 14,2mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,08g; 0,1mmol). Medžiagos tirpintos THF (20ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 3. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **21**, kurios išeiga 72 % (1,3g). $T_1=104-105\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,21 (d, 2H, $J=1,2\text{Hz}$, Ar), 8,03 (d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,90 (d, 2H, $J=7,6\text{Hz}$, Ar), 7,87–7,82 (m, 2H, Ar), 7,60 (dd, 2H, $J_1=1,6\text{Hz}$, $J_2=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,56–7,52 (m, 6H, Ar), 7,47 (tr, 2H, $J=7,4\text{Hz}$, Ar), 7,39 (tr, 2H, $J=7,8\text{Hz}$, Ar), 4,50 (d, 2H, $J=5,6\text{Hz}$, oksetanilfragmento CH_2), 4,42 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, NCH_2), 4,34 (d, 2H, $J=5,6\text{Hz}$ oksetanilfragmento CH_2), 3,48–3,43 (m, 4H, CH_2OCH_2), 2,02–1,97 (m, 2H, NCH_2CH_2), 1,65–1,61 (m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{CH}_2\text{CH}_2$), 1,55–1,45 (m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2(\text{CH}_2)_2$), 1,27 (s, 3H, CH_3).

MS (APCI⁺, 20 V) : 604,3 ([M+1], 100 %).

3,6-Di(4-bifenil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas (**22**).



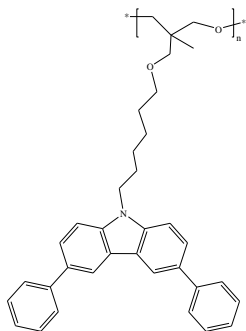
3,6-Di(4-bifenil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi) heksil]karbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolui **19** (1,2 g; 1,9 mmol) reaguojant su 4-bifenilboro rūgštimi (0,9 g; 4,5 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,6 g; 10,6 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,06 g; 0,08 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas

eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 2. Gauta balta kristalinė medžiaga **22**, kurios išeiga 43 % (0,43 g), T_f=135–136 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,45 (d, 2H, J=1,6Hz, Ar), 7,85 (d, 2H, J=8,4Hz, Ar), 7,81 (dd, 2H, J₁=1,6Hz, J₂=8,4Hz, Ar), 7,77–7,69 (m, 8H, Ar), 7,55–7,47 (m, 6H, Ar), 7,47 (tr, 2H, J=7,2Hz, Ar), 4,51 (d, 2H, J=5,6Hz, oksetanilfragmento CH₂), 4,42 (tr, 2H, J=6,8Hz, NCH₂), 4,36 (d, 2H, J=5,6Hz, oksetanilfragmento CH₂), 3,47–3,43 (m, 4H, CH₂OCH₂), 2,05–1,93 (m, 2H, NCH₂CH₂), 1,63–1,55 (m, 2H, N(CH₂)₄CH₂CH₂), 1,50–1,42 (m, 4H, N(CH₂)₂(CH₂)₂(CH₂)₂), 1,30 (s, 3H, CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 656,3 ([M+1], 100 %).

Susintetinti oksetanilgrupės turintys monomerai **20–22** buvo polimerinami vykdant anksčiau aprašytą katijoninę polimerizaciją. Susintetinti polimerai **23–25** aprašyti toliau.

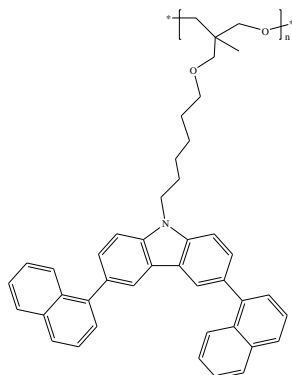


Poli{3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi) heksil]karbazolas} (**23**).

0,2 g (0,39 mmol) 3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo ir 0,0015 ml (0,000012mol) iniciatoriaus polimerinti 0,8 ml 1,2-dichloretano. Gautas geltonos spalvos polimeras **23**, kurio išeiga 80 % (0,16 g); T_f=145–146 °C; M_n=1840; M_w=3860.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) : 8,38–8,25 (m, 2H, Ar); 7,76–7,21 (m, 14H, Ar); 4,37–4,14 (m, 2H, NCH₂), 3,55–3,04 (m, 8H, 2×CH₂OCH₂); 1,97–1,25 (m, 8H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂), 0,97–0,71 (m, 3H, CH₃).

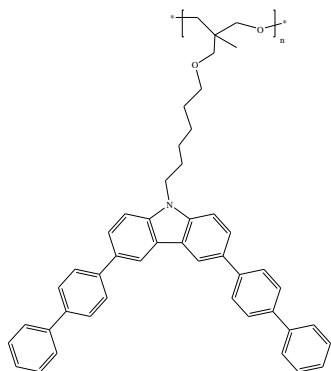
Poli{3,6-di(1-naftil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas} (**24**).



1 g (1,6 mmol) 3,6-di(1-naftil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo ir 0,006 ml (0,000049 mol) iniciatoriaus polimerinti 3,3 ml 1,2-dichloretano. Gautas rusvos spalvos polimeras **24**, kurio išeiga 70 % (0,7g); $T_f=125-126\text{ }^\circ\text{C}$; $M_n=1530$; $M_w=3520$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,26–7,29 (m, 20H, Ar); 4,48–4,17 (m, 2H, NCH_2), 3,61–3,05 (m, 8H, $2\times\text{CH}_2\text{OCH}_2$); 2,07–1,19 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,97–0,72 (m, 3H, CH_3).

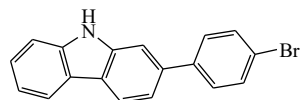
Poli{3,6-di(4-bifenil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas} (**25**).



0,4 g (0,61 mmol) 3,6-di(4-bifenil)-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo ir 0,0023 ml (0,000018 mol) iniciatoriaus polimerinti 1,2 ml 1,2-dichloretano. Gautas baltos spalvos polimeras **25**, kurio išeiga 85 % (0,34 g); $T_f=132-133\text{ }^\circ\text{C}$; $M_n=1000$; $M_w=2520$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) : 8,46–8,27 (m, 2H, Ar); 7,83–7,23 (m, 22H, Ar); 4,38–4,18 (m, 2H, NCH_2), 3,59–3,05 (m, 8H, $2\times\text{CH}_2\text{OCH}_2$); 2,06–1,10 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$), 0,92–0,73 (m, 3H, CH_3).

2-(4-Bromfenil)-9H-karbazolas (**26**).

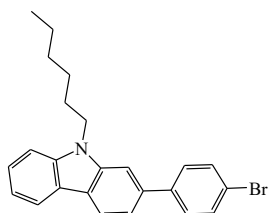


2-(4-Bromfenil)-9H-karbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 9H-karbazol-2-boro rūgšties pinakolio esterui (1 g; 3,4 mmol) reaguojant su 1,4-dibrombenzenu (1,04 g; 4,4 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,95 g; 16,9 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,095 g; 0,013 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 4. Gauti balta kristalinė medžiaga **26**, kurių išeiga 69 % (0,75 g), $T_f=294-295\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 11,10 (s, 1H, Ar), 7,92 (d, 1H, $J=4,8\text{ Hz}$, Ar), 7,87 (d, 1H, $J=4,4\text{ Hz}$, Ar), 7,47–7,40 (m, 5H, Ar), 7,19 (dd, 1H, $J_1=1,2\text{ Hz}$, $J_2=4,8\text{ Hz}$, Ar), 7,16–7,13 (m, 1H, Ar), 6,99–6,90 (m, 1H, Ar), 1,82 (s, 1H, N-H).

MS (APCI⁺, 20 V) : 322,02 ($[\text{M}+\text{H}]$, 100 %).

2-(4-Bromfenil)-9-heksilkarbazolas (**27**) buvo gautas alkilinant 2-(4-bromfenil)-9H-karbazolą (**26**) bromheksanu pagal literatūroje aprašytą metodą¹¹⁸.

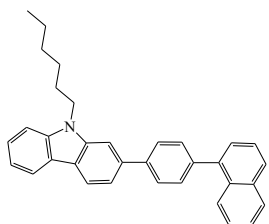


^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,09 (d, 1H, $J=8,0\text{Hz}$, Ar), 8,05 (d, 1H, $J=7,6\text{Hz}$, Ar), 7,78 (s, 2H, Ar), 7,57(d, 1H, $J=0,8\text{Hz}$, Ar), 7,47 (dd, 1H, $J_1=1,6\text{Hz}$, $J_2=8,0\text{Hz}$, Ar), 7,42–7,32 (m, 3H, Ar), 7,19–7,15(m, 2H, Ar), 4,29 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1,88–1,79(m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1,40–1,16(m, 6H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 0,80(tr, 3H, $J=7,2\text{Hz}$,

$\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 406,19 ([M+H], 100 %).

2-(4-(1-Naftil)fenil)-9-heksilkarbazolas (28).

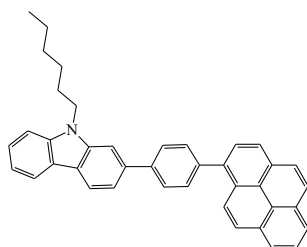


2-(4-(1-Naftil)fenil)-9-heksilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-(4-bromfenil)-9-heksilkarbazolui **27** (0,27 g; 0,66 mmol) reaguojant su 1-naftilboro rūgštimi (0,17 g; 0,98 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,18 g; 3,2 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,018 g; 0,025 mmol). Medžiagos tirpintos THF (7 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (0,8ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-toluenas: heksanas = 1 : 50. Gauta balta kristalinė medžiaga **28**, kurios išeiga 67 % (0,2 g), $T_1=115\text{--}116\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,17 (d, 1H, $J=8,0\text{Hz}$, Ar), 8,11 (d, 1H, $J=7,6\text{Hz}$, Ar), 8,03 (d, 1H, $J=7,2\text{Hz}$, Ar), 7,94–7,82 (m, 4H, Ar), 7,67(d, 1H, $J=0,8\text{Hz}$, Ar) 7,65–7,60 (m, 2H, Ar), 7,58–7,39 (m, 7H, Ar), 7,29–7,19(m, 1H, Ar), 4,34 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1,94–1,85(m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1,47–1,38(m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,37–1,22(m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0,86(tr, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{N}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 454,25 ([M+H], 100 %).

2-(4-(Piren-1-il)fenil)-9-heksilkarbazolas (29).



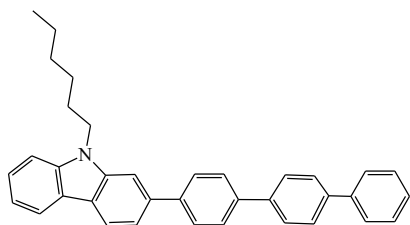
2-(4-(Piren-1-il)fenil)-9-heksilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-(4-bromfenil)-9-heksilkarbazolui **27** (0,4 g; 0,98 mmol) reaguojant su pireno-1-boro rūgštimi (0,36 g; 1,46 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,27 g; 4,8 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,027 g; 0,038 mmol). Medžiagos tirpintos THF (10 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-toluenas: heksanas = 1 : 50. Gauta geltona kristalinė medžiaga **29**, kurios išeiga 69 % (0,36 g), $T_1=122\text{--}123\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,36 (d, 1H, $J=9,2\text{Hz}$, Ar), 8,29 (d, 1H, $J=8,0\text{Hz}$, Ar), 8,27–8,03 (m, 9H, Ar), 7,98(d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,81 (d, 2H,

$J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,76 (d, 1H, $J=0,8\text{Hz}$, Ar), 7,65 (dd, 1H, $J_1=0,8\text{Hz}$, $J_2=8,0\text{Hz}$, Ar), 7,56–7,48 (m, 2H, Ar), 7,33–7,27 (m, 1H, Ar), 4,41 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 2,03–1,91(m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1,53–1,49(m, 2H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 1,43–1,28(m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_2\text{CH}_3$), 0,92(tr, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 528,26 ([M+H], 100 %).

2-(4-(4-Bifenil)fenil)-9-heksilkarbazolas (30).



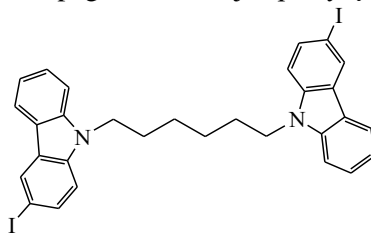
2-(4-(4-Bifenil)fenil)-9-heksilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-(4-bromfenil)-9-heksilkarbazolui **27** (0,27 g; 0,66 mmol) reaguojant su 4-bifenilboro rūgštimi (0,19 g; 0,95 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,18 g; 3,2 mmol) ir katalizatorius $\text{PdCl}_2(\text{P}_2\text{Ph}_6)$ (0,018 g; 0,025 mmol).

Medžiagos tirpintos THF (10 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 15. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 30. Gauta balta kristalinė medžiaga **30**, kurios išeiga 63 % (0,2 g), $T_f=219\text{--}220\text{ }^\circ\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm) : 8,15 (dd, 2H, $J_1=0,8\text{Hz}$, $J_2=18,0\text{Hz}$, Ar), 7,84 (d, 2H, $J=8,4\text{Hz}$, Ar), 7,80–7,75 (m, 3H, Ar), 7,74–7,71 (m, 3H, Ar) 7,69–7,64 (m, 3H, Ar), 7,54 (dd, 1H, $J_1=1,6\text{Hz}$, $J_2=8,0\text{Hz}$, Ar), 7,51–7,38 (m, 6H, Ar), 4,37 (tr, 2H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NCH}_2(\text{CH}_2)_4\text{CH}_3$), 1,48–1,41(m, 2H, $\text{NCH}_2\text{CH}_2(\text{CH}_2)_3\text{CH}_3$), 1,38–1,30(m, 4H, $\text{N}(\text{CH}_2)_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$), 0,81(tr, 3H, $J=7,2\text{Hz}$, $\text{NC}(\text{CH}_2)_5\text{CH}_3$).

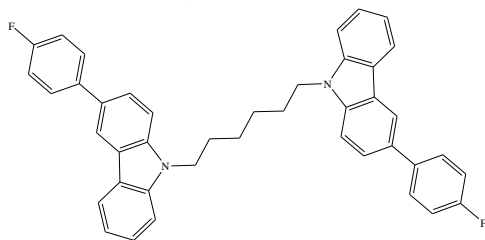
MS (APCI⁺, 20 V) : 480,26 ([M+H], 100 %).

1,6-Di[3-jod-9-karbazolil]heksanas (**31**) gautas 3-jod-9H-karbazolui **8** reaguojant su 1,6-dibromheksanu pagal literatūroje aprašytą metodiką¹¹⁹.



31

1,6-Di[3-(4-fluorfenil)-9-karbazolil]heksanas (**32**).



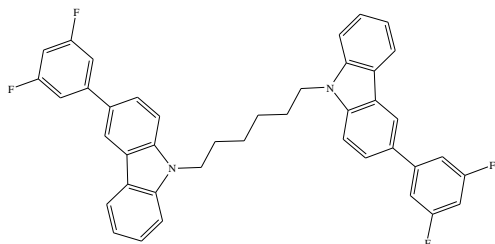
1,6-Di[3-(4-fluorfenil)-9karbazolil] heksanas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui **31** (1,9 g; 2,8 mmol) reaguojant su 4-fluorfenilboro rūgštimi (1 g; 7,2 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,8 g; 14,2 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆)

(0,08 g; 0,11 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas- etilacetatas: heksanas = 1: 10. Gauta balta kristalinė medžiaga **32**, kurios išeiga 43 % (0,71 g), T₁=142–143 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,22 (d, 2H, J=1,5Hz, Ar), 8,11 (d, 2H, J=7,8Hz, Ar), 7,65–7,53 (m, 6H, Ar), 7,47–7,39(m, 2H, Ar), 7,32 (d, 2H, J=8,4Hz, Ar), 7,26–7,07 (m, 8H, Ar), 4,25 (tr, 4H, J=7,35Hz, NCH₂(CH₂)₄CH₂N), 1,90–1,79 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1,43–1,33 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N).

MS (APCI⁺, 20 V) : 605,2 ([M+H], 100 %).

1,6-Di[3-(3,5-difluorfenil)-9-karbazolil]heksanas (**33**).



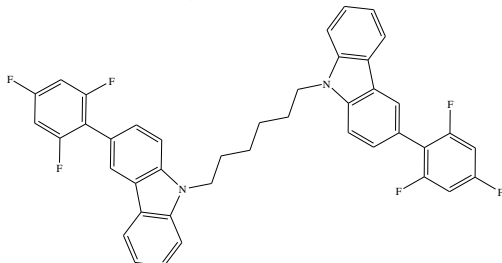
1,6-Di[3-(3,5-difluorfenil)-9-karbazolil] heksanas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui **31** (1 g; 1,5 mmol) reaguojant su 3,5-difluorfenilboro rūgštimi (0,7 g; 4,5 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,4 g; 7,4 mmol) ir katalizatorius

PdCl₂(P₂Ph₆) (0,04 g; 0,056 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 8. Gauta balta kristalinė medžiaga **33**, kurios išeiga 38 % (0,36 g), T₁=175–176°C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,25 (d, 2H, J=1,5Hz, Ar), 8,12 (d, 2H, J=7,8Hz, Ar), 7,58(dd, 2H, J₁=1,8Hz, J₂=8,4Hz, Ar), 7,49–7,42(m, 2H, Ar), 7,33 (m, 2H, J=9Hz Ar), 7,28–7,15 (m, 8H, Ar), 6,80–6,72 (m, 2H, Ar), 4,26 (tr, 4H, J=7,2Hz, NCH₂(CH₂)₄CH₂N), 1,90–1,80 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1,42–1,34 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N).

MS (APCI⁺, 20 V) : 641,2 ([M+H], 100 %).

1,6-Di[3-(2,4,6-trifluorfenil)-9-karbazolil]heksanas (**34**).



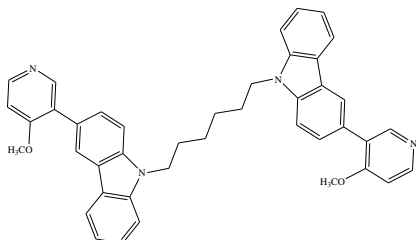
1,6-Di[3-(2,4,6-trifluorfenil)-9-karbazolil] heksanas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui **31** (1,4 g; 2,1 mmol) reaguojant su 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštimi (1 g; 5,3 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (1,1 g; 17,8 mmol) ir

katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,1 g; 0,14 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 20. Gauta ruda kristalinė medžiaga **34**, kurios išeiga 30 % (0,44 g), T_f=168–169 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,32(dd, 2H, J₁=0,6Hz, J₂=1,8Hz, Ar), 8,02(m, 2H, J=7,5Hz, Ar), 7,65 (dd, 2H, J₁=1,2Hz, J₂=8,4Hz, Ar), 7,51–7,17 (m, 10H, Ar), 7,07 (d, 2H, J=8,7Hz, Ar), 4,19 (tr, 4H, J=6,9Hz, NCH₂(CH₂)₄CH₂N), 1,84–1,74 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1,35–1,29 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N).

MS (APCI⁺, 20 V) : 677,2 ([M+H], 100 %).

1,6-Di[3-(6-metoksi-3-piridinil)-9-karbazolil]heksanas (**35**).



1,6-Di[3-(6-metoksi-3-piridinil)-9 karbazolil] heksanas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui **31** (1,2 g; 1,8 mmol) reaguojant su 6-metoksi-3-piridinilboro rūgštimi (0,8 g; 5,4 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,5 g; 8,5 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,05 g; 0,08

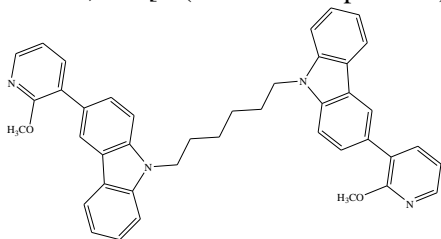
mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **35**, kurios išeiga 72 % (0,79 g), T_f=165-166 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,38 (d, 2H, J=2,7Hz, Ar), 8,12 (d, 2H, J=1,5Hz, Ar), 8,03 (d, 2H, J=7,5Hz, Ar), 7,80 (dd, 2H, J₁=2,4Hz, J₂=8,7Hz Ar), 7,47 (dd, 2H, J₁=1,95Hz, J₂=8,4Hz Ar), 7,39–7,11 (m, 6H, Ar), 6,76(d, 2H, J=8,4Hz, Ar), 4,17 (tr, 4H, J=6,9Hz, NCH₂(CH₂)₄CH₂N), 3,92(s, 6H, 2×OCH₃), 1,78–1,68(m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1,35–1,31(m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, ppm) : 162,98; 144,78; 140,80; 139,80; 137,82; 131,10; 125,97; 124,67; 123,44; 122,75; 120,46; 119,05; 118,47; 110,72; 109,04; 108,79; 53,61; 42,93; 28,84; 27,05.

MS (APCI⁺, 20 V) : 631,3 ([M+H], 100 %).

1,6-Di[3-(2-metoksi-3-piridinil)-9-karbazolil]heksanas (36).



1,6-Di[3-(2-metoksi-3-piridinil)-9karbazolil] heksanas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksanui **31** (1,6 g; 2,4 mmol) reaguojant su 2-metoksi-3-piridinilboro rūgštimi (0,9 g; 6,01 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,7 g; 12,5 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,07 g;

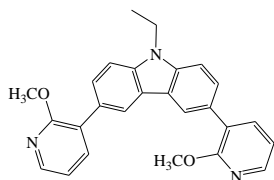
0,1 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Gauta rusva medžiaga **36**, kurios išeiga 84 % (0,76 g), T₁=137–138 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,27(d, 2H, J₁=1,8Hz, Ar), 8,17 (dd, 2H, J₁=1,95Hz, J₂=5,1Hz, Ar), 8,12 (d, 2H, J=7,2Hz, Ar), 7,71(dd, 2H, J₁=1,5Hz, J₂=7,2Hz, Ar), 7,65 (dd, 2H, J₁=1,65Hz, J₂=8,7Hz, Ar), 7,49–7,33 (m, 6H, Ar), 7,27–7,20 (m, 2H, Ar), 7,00 (dd, 2H, J₁=1,95Hz, J₂=5,1Hz, Ar), 4,28 (tr, 4H, J=7,35Hz, NCH₂(CH₂)₄CH₂N), 4,01 (s, 6H, 2×OCH₃), 1,95–1,82 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N), 1,43–1,39 (m, 4H, NCH₂CH₂(CH₂)₂CH₂CH₂N).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, ppm) : 161,05; 144,96; 104,74; 139,79; 138,74; 127,37; 127,01; 125,75; 125,55; 122,87; 121,08; 120,44; 118,94; 117,16; 108,69; 108,28; 53,55; 42,89; 28,85; 27,05.

MS (APCI⁺, 20 V) : 631,3 ([M+H], 100 %).

3,6-Di[2-metoksi-3-piridinil]-9-etilkarbazolas (37).



3,6-Di[2-metoksi-3-piridinil]-9-etilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,6-dijod-9-etilkarbazolui **1** (2 g; 4,47 mmol) reaguojant su 2-metoksi-3-piridinilboro rūgštimi (1,5 g; 9,8 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (1 g; 17,8 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,037 g; 0,14 mmol).

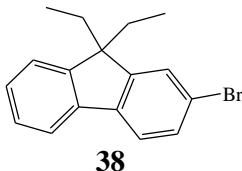
Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1,5 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Gauta geltona kristalinė medžiaga **37**, kurios išeiga 68 % (1,25 g), T₁=127–218 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,28 (d, 2H, J=0,9Hz, Ar), 8,16 (dd, 2H, J₁=1,5Hz, J₂=1,8Hz, Ar), 7,74 (d, 1H, J=1,5Hz, Ar), 7,73–7,70(m, 2H, Ar), 7,68 (d, 1H, J=1,2Hz, Ar), 7,47 (d, 2H, J=6,3Hz, Ar), 7,03–6,99(m, 2H, Ar), 4,42(kv, 2H, J=7,2Hz, NCH₂CH₃), 4,01(s, 6H, 2×OCH₃), 1,48(tr, 3H, J=7,2Hz, NCH₂CH₃).

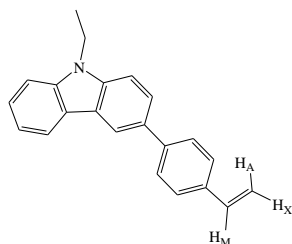
¹³C BMR (CDCl₃, δ, ppm) : 161,08; 144,99; 139,77; 138,76; 127,56; 127,17; 125,56; 123,09; 121,25; 117,17; 108,26; 53,58; 37,74; 13,93.

MS (APCI⁺, 20 V) : 424,1 ([M+H], 100 %).

2-Brom-9,9-dietilfluorenas **38** gautas 2-bromfluoreniui reaguojant su jodetanu pagal literatūroje aprašytą metodiką⁶⁴.



3-(4-Vinilfenil)-9-etilkarbazolas (**39**).

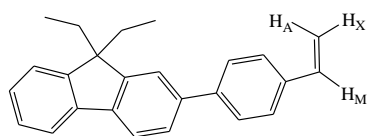


3-(4-Vinilfenil)-9-etilkarbazolas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3-jod-9-etilkarbazolui **8** (2,7 g; 8,4 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (2,1 g; 14,1 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (2,4 g; 42,8 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,24 g; 0,3 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Gauta balta kristalinė medžiaga **39**, kurios išeiga 44 % (1,1 g), T_f=110–111 °C.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,32 (dd, 1H, J₁ = 0,8 Hz, J₂ = 2,4 Hz, Ar), 8,15 (d, 1H, J = 10 Hz, Ar), 7,72 (dd, 1H, J₁ = 2,4 Hz, J₂ = 11,2 Hz Ar), 7,69 (d, 2H, J = 11,2 Hz, Ar), 7,52 (d, 2H, J = 10,8 Hz, Ar), 7,50–7,40 (m, 3H, Ar), 7,25 (tr, 1H, J = 8,4 Hz, Ar), 6,78 (dd, 1H, J_{AX} = 14,4 Hz, J_{AM} = 23,2 Hz, CH=CH₂), 5,89 (dd, 1H, J_{MX} = 1,2 Hz, J_{AM} = 23,2 Hz, H_M), 5,26 (dd, 1H, J_{MX} = 1,2 Hz, J_{AX} = 14,4 Hz, H_X), 4,40 (kv, 2H, J = 9,6 Hz, N-CH₂-CH₃), 1,46 (tr, 3H, J = 9,6 Hz, N-CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 298,2 ([M+H], 100 %).

3-(4-Vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas (**40**).



3-(4-Vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-brom-9,9-dietilfluoreniui **38** (0,5 g; 1,6 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (0,6 g; 4,1 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,5 g; 8,9 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,04 g; 0,05 mmol). Medžiagos tirpintos THF (8 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksnyje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 5. Gauta rusva amorfinė medžiaga **40**, kurios išeiga 92 % (0,5 g).

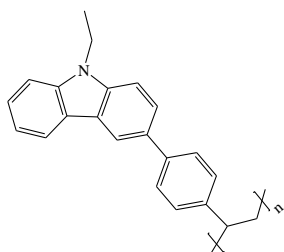
¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,83–7,69 (m, 2H, Ar), 7,76–7,48 (m, 5H, Ar), 7,40–7,29 (m, 3H, Ar), 7,27–7,21 (m, 1H, Ar), 6,77 (dd, 1H, J_{AX} = 14,4 Hz, J_{AM} = 23,2 Hz, CH=CH₂), 5,80 (dd, 1H, J_{MX} = 1,2 Hz, J_{AM} = 23,2 Hz, H_M), 5,28 (dd,

^1H , $J_{MX} = 1,2$ Hz, $J_{AX} = 14,4$ Hz, H_X), 2,07 (kv, 4H, $J = 10,8$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$), 0,36 (tr, 6H, $J = 9,6$ Hz, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$).

MS (APCI⁺, 20 V) : 325,2 ([M+H], 100 %).

Susintetinti vinilfenilfragmentus turintys monomerai **39–40** buvo polimerinami radikalinės polimerizacijos būdu. Radikalinėje polimerizacijoje buvo naudojamas 2,2'-azobutironitrilo (AIBN) iniciatorius ir bevandenis N,N'-dimetilformamido (DMF) tirpiklis. Reakcijose iniciatoriaus buvo naudojama 6 % nuo pradinės medžiagos masės. 0,1 g monomero tirpinama 3 ml bevandenio DMF. Polimerizacija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto aplinkoje 24 valandas. Reakcijai pasibaigus produktas sėdinamas į metanolį, filtruojamas ir 24 valandas ekstrahuojamas metanolio Soksleto aparate. Tokiose sąlygose vykstant polimerizaciją, buvo gauti toliau aprašyti polimerai **41–42**.

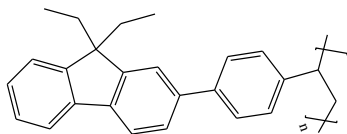
Poli{3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas} (**41**).



0,5 g (1,7 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo ir 0,045 g (0,27 mmol) iniciatoriaus polimerinti 15 ml DMF. Gautas baltos spalvos polimeras **41**, kurio išeiga 54 % (0,27 g); $T_1=289\text{--}290$ °C; $M_n = 2100$; $M_w = 1100$.

^1H BMR spectrum (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,52–6,56 (m, 11H, Ar), 4,56–3,79 (m, 3H, $\underline{\text{CH}}$, N- $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$), 1,98–1,39 (m, 5H, $\underline{\text{CH}_2}$ -, N- $\underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$).

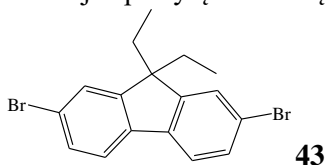
Poli{3-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**42**).



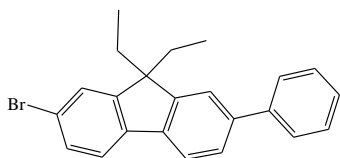
0,3 g (0,9 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno ir 0,036 g (0,022 mmol) iniciatoriaus polimerinti 9 ml DMF. Gautas gelsvos spalvos polimeras **42**, kurio išeiga 43 % (0,13 g); $M_n = 3700$; $M_w = 1500$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,88–6,54 (m, 11H, Ar), 2,21–1,71 (m, 5H, $\underline{\text{CH}}$, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$), 0,41–0,10 (m, 8H, $\underline{\text{CH}_2}$ -, $2 \times \underline{\text{CH}_2}\text{-CH}_3$).

2,7-Dibrom-9,9-dietilfluorenas (**43**) buvo gautas 2,7-dibromfluoreniui reaguojant su jodetanu pagal literatūroje aprašytą metodiką¹²⁰.



2-Fenil-7-brom-9,9-dietilfluorenas (**44**).



2-Fenil-7-brom-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreniui **43** (2,49 g; 6,55 mmol) reaguojant su fenilboro rūgštimi (0,4 g; 3,28 mmol). Reakcijoje

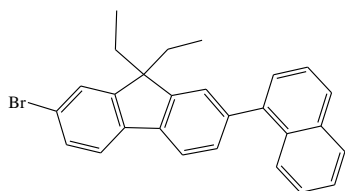
taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,9 g; 16,04 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,09 g; 0,13 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 100. Gauta balta medžiaga **44**, kurios išeiga 38 % (0,95 g).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,72 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar), 7,67–7,64 (m, 2H, Ar), 7,59–7,51 (m, 3H, Ar), 7,50–7,44 (m, 4H, Ar), 7,39–7,32 (m, 1H, Ar), 2,04 (kv, 4H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,35 (tr, 6H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 377,3 ([M+H], 100 %).

2-(1-Naftil)-7-brom-9,9-dietilfluorenas (**45**).

2-(1-Naftil)-7-brom-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreniui **43** (2 g; 5,26 mmol) reaguojant su 1-naftilboro rūgštimi (0,45 g; 2,61 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,7 g; 12,4 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,07 g; 0,09 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 100. Gauta baltos spalvos medžiaga **45**, kurios išeiga 36 % (0,8 g).

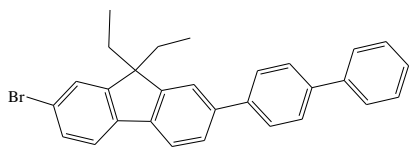


¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,85 (d, 2H, J = 9,2 Hz, Ar), 7,80 (d, 1H, J = 8 Hz, Ar), 7,71 (d, 1H, J = 7,6 Hz, Ar), 7,57–7,53 (m, 1H, Ar), 7,49–7,33 (m, 8H, Ar), 1,96 (kv, 4H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,34 (tr, 6H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 427,3 ([M+H], 100 %).

2-(4-Bifenil)-7-brom-9,9-dietilfluorenas (**46**).

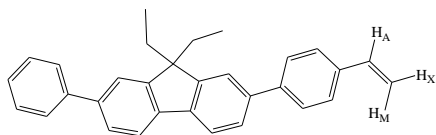
2-(4-Bifenil)-7-brom-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreniui **43** (2 g; 5,26 mmol) reaguojant su 4-bifenilboro rūgštimi (0,52 g; 2,62 mmol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,7 g; 12,4 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,07 g; 0,09 mmol). Medžiagos tirpintos THF (20 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (2 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniuje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 100. Gauta balta medžiaga **46**, kurios išeiga 25 % (0,6 g).



¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,70–7,50 (m, 10H, Ar), 7,44–7,37 (m, 4H, Ar), 7,34–7,28 (m, 1H, Ar), 2,00 (kv, 4H, J = 7,6 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,30 (tr, 6H, J = 7,6 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 453,4 ([M+H], 100 %).

2-Fenil-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas (**47**).



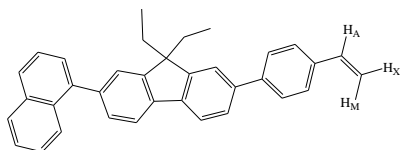
2-Fenil-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-fenil-7-brom-9,9-dietilfluoreniui **44** (0,57 g; 1,51 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (0,27 g; 0,183 mmol).

Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,4 g; 7,13 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,04 g; 0,057 mmol). Medžiagos tirpintos THF (10ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 10. Gauta gelsva kristaline medžiaga **47**, kurios išeiga 67 % (0,4 g), T₁=122–123 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,78 (dd, 2H, J₁ = 0,8 Hz, J₂ = 7,6 Hz, Ar), 7,71–7,64 (m, 4H, Ar), 7,62–7,55 (m, 4H, Ar), 7,54–7,44 (m, 4H, Ar), 7,39–7,34 (m, 1H, Ar), 6,79 (dd, 1H, J_{AX} = 11,2 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, CH=CH₂), 5,82 (dd, 1H, J_{MX} = 0,8 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, H_M), 5,29 (dd, 1H, J_{MX} = 0,8 Hz, J_{AX} = 11,2 Hz, H_X), 2,11 (kv, 4H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,41 (tr, 6H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 401,2 ([M+H], 100 %).

2-(1-Naftil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas (**48**).



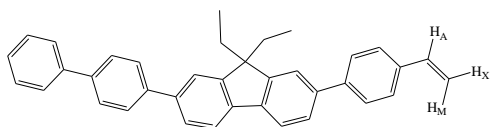
2-(1-Naftil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-(1-naftil)-7-brom-9,9-dietil fluoreniui **45** (0,8 g; 1,87 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (0,32 g; 2,17 mmol).

Reakcijoje taip pat naudotas kalio hidroksidas (0,5 g; 8,91 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,05 g; 0,071 mmol). Medžiagos tirpintos THF (15 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 40. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 10. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **48**, kurios išeiga 60 % (0,5 g), T₁=152–153 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,91–7,72 (m, 6H, Ar), 7,61–7,32 (m, 11H, Ar), 6,71 (dd, 1H, J_{AX} = 10,8 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, CH=CH₂), 5,74 (dd, 1H, J_{MX} = 0,8 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, H_M), 5,21 (dd, 1H, J_{MX} = 0,8 Hz, J_{AX} = 10,8 Hz, H_X), 2,02 (kv, 4H, J = 7,6 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,39 (tr, 6H, J = 7,6 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V) : 451,2 ([M+H], 100 %).

2-(4-Bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas (**49**).



2-(4-Bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietil fluorenas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 2-(4-bifenil)-7-brom-9,9-dietil fluoreniui **46** (0,6 g; 1,32 mmol) reaguojant su 4-vinilfenilboro rūgštimi (0,25 g; 1,70 mmol).

Reakcijoje taip pat naudotas kalio

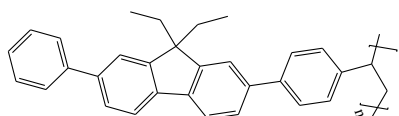
hidroksidas (0,4 g; 7,13 mmol) ir katalizatorius PdCl₂(P₂Ph₆) (0,04 g; 0,057 mmol). Medžiagos tirpintos THF (10 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (1 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti plonasluoksniėje chromatografijoje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 45. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas-etilacetatas: heksanas = 1 : 75. Gauta gelsva kristalinė medžiaga **49**, kurios išeiga 63 % (0,4 g), T_i=171–172 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,82–7,75 (m, 4H, Ar), 7,41–7,56 (m, 11H, Ar), 7,48–7,44 (m, 4H, Ar), 7,40–7,35 (m, 1H, Ar), 6,78 (dd, 1H, J_{AX} = 11,2 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, CH=CH₂), 5,82 (dd, 1H, J_{MX} = 0,8 Hz, J_{AM} = 17,6 Hz, H_M), 5,29 (dd, 1H, J_{MX} = 0,4 Hz, J_{AX} = 10,8 Hz, H_X), 2,13 (kv, 4H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃), 0,42 (tr, 6H, J = 7,2 Hz, 2×CH₂-CH₃).

MS (APCI⁺, 20 V): 477,6 ([M+H], 100 %).

Susintetinti vinilfenilfragmentus turintys monomerai **47–49** buvo polimerinami, vykdant anksčiau aprašytą radikalinę polimerizaciją. Gauti polimerai **50–52** aprašyti toliau.

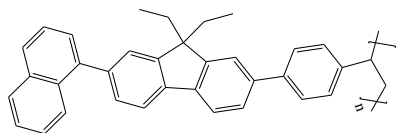
Poli{2-fenil-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**50**).



0,4 g (1 mmol) 2-fenil-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno ir 0,039 g (0,23 mmol) iniciatoriaus polimerinti 12 ml DMF. Gautas gelsvos spalvos polimeras **50**, kurio išeiga 60 % (0,24 g); T_i=170–171 °C; M_n = 3330; M_w = 15800.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 7,88–6,54 (m, 15H, Ar), 2,20–1,81 (m, 4H, 2×CH₂-CH₃), 0,48–0,91 (m, 6H, 2×CH₂-CH₃).

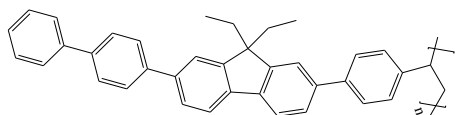
Poli{2-(1-naftil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**51**).



0,5 g (1,1 mmol) 2-(1-naftil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno ir 0,16 g (0,97 mmol) iniciatoriaus polimerinti 15 ml DMF. Gautas gelsvos spalvos polimeras **51**, kurio išeiga 50 % (0,25 g); T_i=190–191 °C; M_n = 2760; M_w = 5090.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,01–6,89 (m, 17H, Ar), 2,21–1,89 (m, 4H, 2×CH₂-CH₃), 0,57–0,27 (m, 6H, 2×CH₂-CH₃).

Poli{2-(4-bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**52**).



0,3 g (0,63 mmol) 2-(4-bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno ir 0,093 g (0,56 mmol) iniciatoriaus polimerinti 9 ml DMF. Gautas gelsvos spalvos polimeras **52**, kurio išeiga 40 % (0,12 g); T_i=215–216 °C;

M_n = 2970; M_w = 4990.

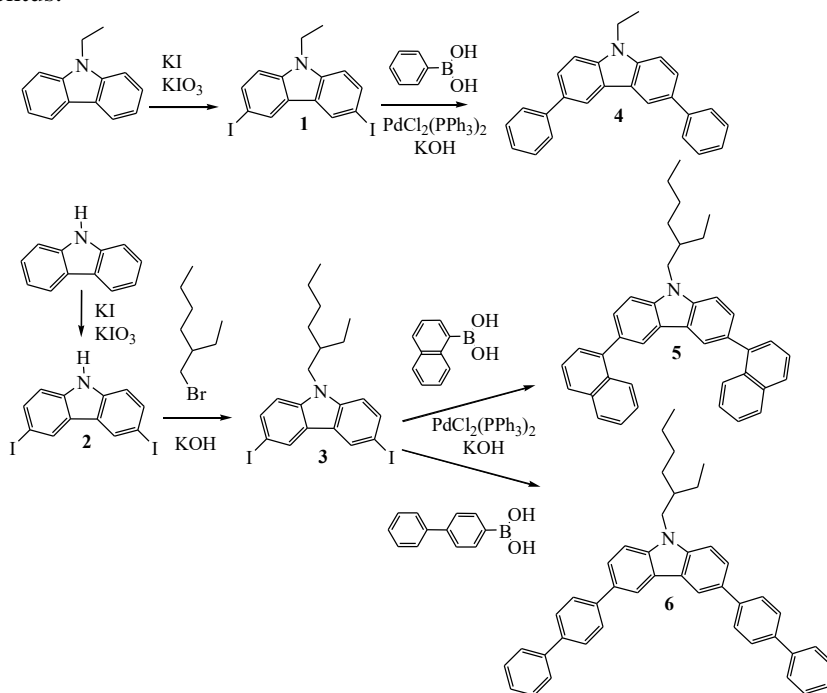
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm) : 8,01–6,89 (m, 19H, Ar), 2,20–1,90 (m, 4H, 2×CH₂-CH₃), 0,49–0,17 (m, 6H, 2×CH₂-CH₃).

4. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

4.1. 3,6-Diaril-9-alkilkarbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas

4.1.1. 3,6-Difenil-, 3,6-di(1-naftil)- arba 3,6-di(4-bifenil)substituoto 9-alkilkarbazolo darinių sintezė ir charakterizavimas

Anksčiau susintetinti ir aprašyti du 9-alkilkarbazol-3-ilfragmentus turintys dvynieji junginiai, kuriuose karbazolo žiedai sujungti įvairiais aromatiniais fragmentais, pasižymėjo geromis terminėmis, optoelektroninesmis ir krūvio pernašos savybėmis. Jie buvo išbandyti elektroliuminescencuojančiuose dvisluoksniuose OLED prietaisuose kaip skyles pernešančios medžiagos. Prietaisai su šiais junginiais pasiekė maksimalų 3470–6000 cd/m² skaitį ir 2,3–2,89 cd/A srovės efektyvumą¹²¹. Vykdamt panašių elektroaktyvių medžiagų, kurios tikėtų teigiamų krūvininkų pernašos sluoksniams sintezę, buvo susintetinti 3-je ir 6-je padėtyse arilsubstituoti 9-alkilkarbazolo dariniai, turintys fenil-, naftil- arba bifenilo fragmentus.



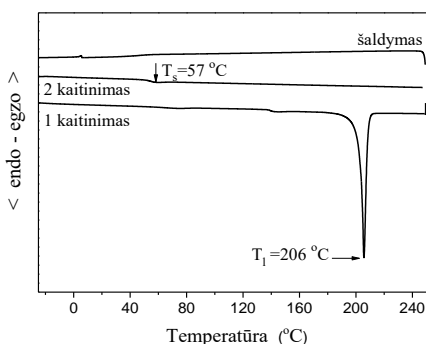
1 schema. 3,6-Diaril-9-alkilkarbazolo junginių sintezė

Diaril-pakeisti 9-alkilkarbazolo junginiai 4–6 buvo susintetinti kelių sintezės stadijų metu, kaip parodyta 1 schemoje. Pradiniai junginiai, 3,6-dijod-9-etilkarbazolas (1) ir 3,6-dijod-9H-karbazolas (2), buvo gauti pagal Tuckerio jodinimo metodą, jodinant 9-etilkarbazolą arba 9H-karbazolą su KI ir KIO₃ mišiniu acto rūgštyje¹¹⁵. 3,6-Dijod-9-(2-etilheksil)karbazolas (3) gautas alkilinant 3,6-dijod-9H-karbazolą 2-etilheksilbromidu. Galutinis junginys 3,6-difenil-9-etilkarbazolas (4) gautas pagal Suzuki reakcijos¹²² metodiką, reaguojant fenilboro rūgšties

perekliui su junginiu **1**. Naftil- ir 4-bifenil- pakaitus turintys junginiai **5** ir **6** buvo gauti taip pat Suzuki reakcijos metu reaguojant 3,6-dijod-9-(2-etilheksil)karbazolui **3** su 1-naftilbora rūgšties arba 4-bifenilbora rūgšties perekliumi. Susintetintų junginių **4–6** struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos ir ^1H BMR spektroskopijos metodais. Medžiagos yra tirpios organiniuose tirpikliuose.

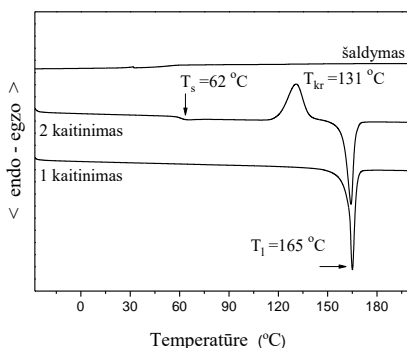
Terminiai virsmai medžiagose **4–6** buvo nustatyti azoto atmosferoje diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termagravimetrinės analizės (TGA) metodais. Junginiai pasižymėjo gana aukštu terminiu stabilumu. TGA analizės metu nustatytos junginių destrukcijos temperatūros (T_d) buvo 372 °C (**4**), 355 °C (**5**) ir 404 °C (**6**), kai kaitinimo greitis yra 20 °C min $^{-1}$.

Junginiai **4–6** sintezės metu buvo išskirti kaip kristaliniai dariniai, tačiau DSK eksperimentų metu buvo patvirtinta, kad jie gali egzistuoti ir amorfinės būsenos. 4.1 paveiksle pavaizduota **5** junginio DSK kreivė.



4.1 pav. Medžiagos **5** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

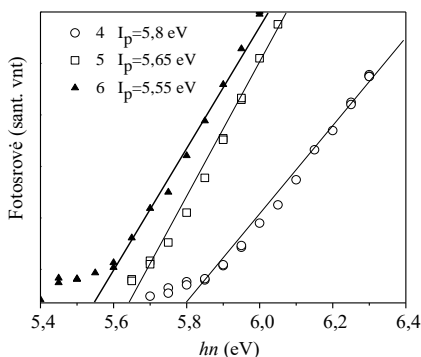
Pirmojo DSK kaitinimo metu junginys **5** išsilydė 206 °C temperatūroje. Aušinimo metu medžiaga pereina į amorfinę būseną, kurią patvirtino antro kaitinimo rezultatas. Antrojo kaitinimo metu nustatytas tik vienas virsmas stiklas-skystis ties 57 °C temperatūra, kaitinant bandinį toliau kristalizacijos ar lydymosi signalų nepastebėta. Junginių **4** ir **6** terminiai virsmai ir jų DSK kreivės buvo kitokio pobūdžio. 4.2 paveiksle pavaizduota **6** junginio DSK kreivės.



4.2 pav. Medžiagos **6** DSK kreivės kaitinimo greitis 10 °C/min

Pirmojo DSK kaitinimo metu kristalinis bandinys **6** lydėsi 165 °C. Šaldant bandinį jis amorfizuojasi, t. y. tampa stiklu. Antrojo DSK kaitinimo metu junginys suskystėjo esant 62 °C temperatūrai, kristalinosi esant 131 °C. Gauti kristalai išsilydė 165 °C temperatūroje. Junginio **4** termograma buvo panaši į **6** junginio termogramą. Pirmojo kaitinimo metu kristalinis junginys **4** tik lydėsi 187 °C temperatūroje, o antrojo kaitinimo metu amorfinis bandinys suskystėjo esant 50 °C, po to kristalizavosi 98 °C temperatūroje, o susidarę kristalai 187 °C temperatūroje išsilydė. DSK tyrimų rezultatai patvirtino, kad junginiai **4–6** gali sudaryti amorfinę būseną ir gali būti naudojami formuojant plonus amorfinius sluoksnius ant pagrindo.

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo nustatyti **4–6** junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai (I_p). 4.3 paveiksle pavaizduoti **4–6** junginių amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai.

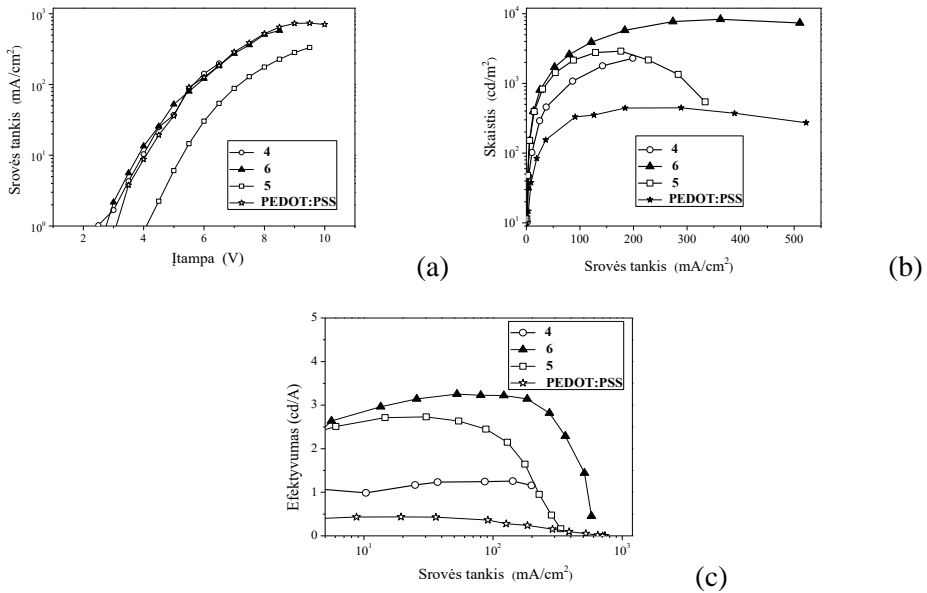


4.3 pav. **4–6** junginių amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

Susintetintų junginių **4–6** I_p vertės priklausė nuo pakaitų, esančių karbazolo žiede. Mažiausia 5,55 eV I_p vertė buvo nustatyta sluoksnyje **6** junginio, kuris karbazolo žiede turi bifeniolo pakaitus. Didžiausia 5,8 eV sluoksnių I_p vertė buvo **4** junginio, turinčio fenilpakaitus. Galima pastebėti, kad šios grupės junginių I_p vertės yra mažesnės negu junginių, turinčių elektroniškai izoliuotus karbazolo žiedus ($I_p > 5,9$ eV)^{64, 123}. Atlikus šiuos tyrimus, nuspręsta junginių **4–6** sluoksnius pritaikyti skylių pernašai optoelektroniniuose prietaisuose.

Junginiai **4–6** buvo išbandyti elektroliuminescuojančiuose OLED prietaisuose kaip skyles transportuojančios (ST) medžiagos. OLED charakteristikų palyginimui buvo pagamintas prietaisas su komercinės skyles pernešančios medžiagos PEDOT:PSS ST sluoksniu. Dvisluksniai prietaisai suformuoti naudojant Alq₃ kaip elektroliuminescuojantį, elektronus transportuojantį (ET) sluoksnį. Katodas buvo aliuminis su plonu LiF elektronus injektuojančiu sluoksniu. Prijungus teigiamą įtampą buvo pastebėta ryškiai žalia prietaiso elektroliuminescencija iš Alq₃ emiterio, kurios maksimumas yra apie 530 nm. Tai patvirtino, kad skylės efektyviai injektuojamos, o krūvių judrumas junginių **4–6** ST sluoksniuose yra pakankamas, norint aprūpinti emiterį teigiamais krūvininkais, todėl veiksmingai vyksta krūvininkų rekombinacija Alq₃ sluoksnyje.

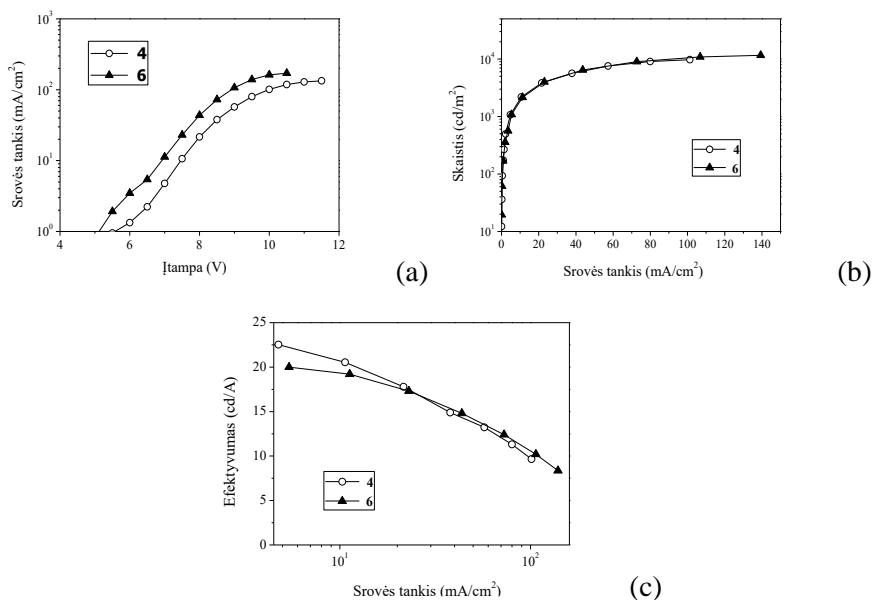
4.4 paveiksle pavaizduotos OLED prietaisų, kurių sudėtyje yra 4–6 junginių arba PEDOT:PSS ST sluoksniai, charakteristikos: srovės tankis-įtampa (a), skaitis-srovės tankis (b) ir srovės efektyvumas-srovės tankis (c).



4.4 pav. OLED: ITO/4, 5,6 arba PEDOT:PSS/ Alq₃/LiF/Al charakteristikos

Buvo nustatyta, kad prietaisuose, kuriuose naudojami junginių 4–6 sluoksniai, srovės tankis yra didesnis nei prietaise su PEDOT:PSS, t. y. skylių pernaša yra efektyvesnė. OLED prietaisų įjungimo įtampas buvo gana žemos, 2,5–3,0 V, o maksimalus skaitis 1270–8300 cd/m². Prietaisas, turintis 6 junginio ST sluoksnį, pasiekė didžiausią 3,25 cd/A srovės efektyvumą. Akivaizdu, kad prietaisuose naudojant junginių 4–6 ST sluoksnius, pasiekiamas didesnis efektyvumas ir srovės tankis, negu naudojant PEDOT:PSS sluoksnį. Junginys 6, kurio I_p (5,55 eV) vertė yra žemiausia, tinkamesnis skylių injekcijai ir pernašai iš ITO anodo į Alq₃ emiterio sluoksnį, negu junginiai 4–5, kurių I_p vertės yra šiek tiek didesnės.

Junginiai 4 ir 6, kurie pasižymėjo geresnėmis plėvėdaros savybėmis liejant sluoksnius iš tirpalų, buvo taip pat panaudoti kaip ST sluoksniai elektrofosforescuojantiems šviestukams (PhOLEDs). Šviestuko sandara buvo: ITO/PEDOT:PSS/4 arba 6/CBP:Ir (ppy)₃/TPBi/LiF/Al. Emiterio sluoksnį čia sudarė tri(2-fenilpiridinil)iridis(III) (Ir(ppy)₃) disperguotas į komercinę N,N'-dikarbazolil-4,4'-bifenilo (CBP) matricą. Prietaise taip pat panaudotas papildomas TPBi elektronus transportuojantis sluoksnis.



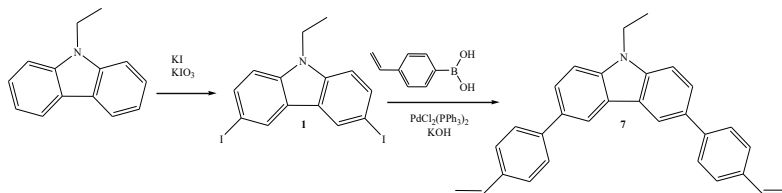
4.5 pav. OLED: ITO/PEDOT:PSS/4 arba 6/CBP: Ir (ppy)₃/TPBi/LiF/Al charakteristikos

Elektrofosforescuojantys prietaisai su junginių **4** ir **6** ST sluoksniais tarpusavyje pasižymėjo panašiomis savybėmis. Atrodo, kad papildomas skylės pernešantis PEDOT:PSS sluoksnis sumažina krūvio injekcijos barjerą iš anodo į **4** junginio ST sluoksnį, kuris turi aukštesnį I_p negu **6** junginys. Abiejų prietaisų įsijungimo įtampos buvo apie 5V, o maksimalus skaičius 9800–11600 cd/m². Maksimalus PhOLED prietaisų srovės efektyvumas buvo apie 22,5 cd/A su **4** junginio sluoksniu ir 20 cd/A su **6** junginio sluoksniu. Nors didėjant srovės tankiui prietaisų efektyvumo sumažėjimas yra pastebimas, tačiau esant techniškai svarbiam 100 cd/m² skaiščio efektyvumui, vis dar siekia apie 20 cd/A. Galima paminėti, kad šios prietaisų savybės buvo gautos tiriant neoptimizuotus prietaisus ir galėtų būti pagerintos juos optimizavus.

4.1.2. Tinklinamo 3,6-di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo sintezė ir charakterizavimas

Fosforescuojančių organinių šviestukų efektyvumas padidinamas, kai prietaise naudojami papildomi, skylės ir elektronus pernešantys sluoksniai. Jeigu prietaisai gaminami liejimo iš tirpalų būdu, apatinis ST sluoksnis turi būti netirpus, todėl reikalinga funkcinės grupės turinti tinklinama medžiaga, kuri po suformavimo paverčiama tinklinio polimero sluoksniu. ST sluoksnio medžiaga taip pat privalo turėti LUMO energetinį lygmenį, didesnę už emiterio, kad blokuotų elektronų patekimą į ST sluoksnį. Jeigu formuojami žaliai arba mėlynai fosforescuojantys šviestukai, ST sluoksniui taip pat reikalinga aukšta tripletinės būsenos energija, kad būtų stabdomas tripletinių eksitonų judėjimas į ST sluoksnį.

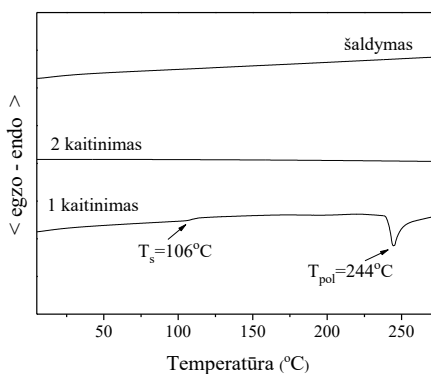
Šiame darbo etape susintetintas 3,6-di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas (**7**) atitinka aprašytus reikalvumus. Struktūroje esantis karbazolo fragmentas užtikrina jo aukštą tripletinę energiją, o vinilfenilfragmentai suteikia galimybę medžiagą polimerizuoti sluoksnyje terminės polimerizacijos metu. 2 schemeje pavaizduota tinklinamo junginio **7** sintezė.



2 schema. 3,6-Di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo sintezė

Pirmiausia 3,6-dijod-9-etilkarbazolas (**1**) buvo gautas jodinant 9-etilkarbazolą pagal Tuckerio jodinimo metodiką¹¹⁶. Dvi vinilgrupės turintis junginys **7** pagamintas pagal Suzuki reakcijos metodiką reaguojant 4-vinilfenilboro rūgšties pertekliui su **1** junginiu. 4-Vinilfenilboro rūgštis ir susidarantis bifunkcinis vinilinis monomeras yra linkę polimerizuotis, todėl junginio **7** išeiga siekė tik 10 %. 3,6-Bis(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo struktūra buvo patvirtinta masių spektrometrijos, ¹H ir ¹³C BMR spektroskopijos metodais.

DSK metodu buvo nustatyti junginio **7** terminiai virsmai. 4.6 paveiksle pavaizduotos **7** junginio DSK kreivės. TGA analizės metu nustatyta **7** polimero T_d siekė 350 °C esant 5 % masės nuostoliams.

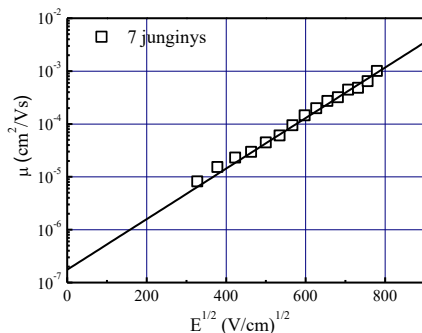


4.6 pav. Medžiagos **7** DSK kreivės kaitinimo greitis 10 °C/min

Pirmojo DSK kaitinimo metu amorfinis junginys **7** suskystėja ties 106 °C. Kaitinant bandinį toliau, užfiksuota terminė polimerizacija ties 244 °C, susidaro tinklinės struktūros polimeras. Aušinimo ir antrojo kaitinimo metu terminiai virsmai neužfiksuoti. Tokie rezultatai patvirtina, kad terminės polimerizacijos metu gautas didelio susiuvimo laipsnio tinklinis polimeras, kuriam nebūdingi nei stiklėjimo, nei lydymosi procesai dėl skersiniais ryšiais sujungtų molekulių^{124, 125, 126, 127, 128}. Tinklinio polimero gavimą taip pat patvirtino DSK metu susidariusio polimero tirpumo bandymas. Ši medžiaga netirpo jokiuose organiniuose tirpikliuose. TGA

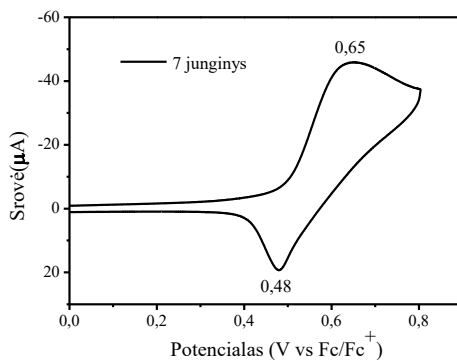
analizės metu nustatyta, kad iš **7** junginio, bandymo metu susidarantiems polimerui, būdingas aukštas terminis stabilumas. Jo T_d , esant 5 % masės nuostoliams, siekė 350 °C.

Lėkio trukmės metodu buvo išmatuotas skylių dreifinis judris **7** junginio amorfiniame sluoksnyje. 4.7 paveiksle pateiktos judrio verčių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio.



4.7 pav. **7** junginio sluoksnio skylių dreifinio judrumo priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Esant elektros lauko stipriui $3,3 \times 10^5$ V/cm, medžiagos **7** amorfiniame sluoksnyje skylių dreifinis judris siekia $1,0 \times 10^{-4}$ cm²/(V·s). Esant stipriam elektriniam laukui šiame sluoksnyje skylių dreifinis judris pasiekia netgi 10^{-3} cm²/(V·s).



4.8 pav. **7** junginio voltamperograma

Ciklinės voltamperometrijos metodu buvo išmatuotas 3,6-bis(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo oksidacijos potencialas (žr. 4.8 pav.), kuris naudojamas apskaičiuojant medžiagos HOMO energetinį lygmenį. LUMO energijos dydis buvo apskaičiuotas iš gautos HOMO energijos vertės ir tarpo tarp energetinių lygmenų. Apskaičiuota HOMO vertė buvo $-5,3$ eV, LUMO $-2,0$ eV, o tarpas tarp energetinių lygmenų $3,3$ eV.

Eksperimentiškai taip pat buvo nustatyta junginio **7** tripletinės būsenos energija, kuri buvo apskaičiuota pasinaudojus fosforescencijos spektru, kuris buvo

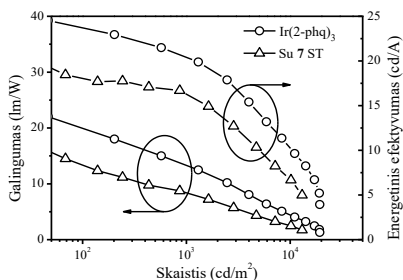
užrašytas iš medžiagos **7** amorfinio sluoksnio esant 77 K temperatūrai. Nustatyta, kad **7** junginio sluoksnio tripletinės būsenos energija yra 2,88 eV.

Šios charakteristikos patvirtino, kad **7** medžiagos sutinklintas ST ir elektronus blokuojantis sluoksnis gali būti naudojamas visų pagrindinių spalvų fosforescuojančiuose šviestukuose. Suformuotų prietaisų struktūra buvo tokia ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/sutinklintas **7** (10 nm)/matrica su tripletiniu emiteriu (20 nm)/TPBi(32 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm). Skyles injektuojantis PEDOT:PSS sluoksnis buvo formuojamas sukamojo liejimo būdu iš vandeninės dispersijos. Kai PEDOT:PSS sluoksnis išdžiovinamas, ant jo, sukamojo liejimo būdu iš chlorbenzeno tirpalo, suformuojamas tinklinamo junginio **7** sluoksnis, kuris 40 min išlaikomas 230 °C temperatūroje ir tampa tinkliniu polimeru. Emiterio sluoksnio formavimui sukamojo liejimo būdu buvo naudojamos komercinės matricos (CBP ir TCTA) ir visų pagrindinių spalvų tripletiniai spinduoliai (FIrpic, Ir(ppy)₃, ir Ir(2-phq)₃). Elektronus transportuojantis TPBi sluoksnis, elektronus injektuojantis LiF sluoksnis ir aliuminio katodas buvo suformuoti vakuuminio garinimo būdu. Norint patvirtinti ST sluoksnio efektyvumą, taip pat buvo suformuoti analogiški prietaisai neturintys sutinklinto **7** medžiagos sluoksnio: ITO/PEDOT:PSS (35 nm)/ matrica su tripletiniu emiteriu (20 nm)/TPBi(32 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm).

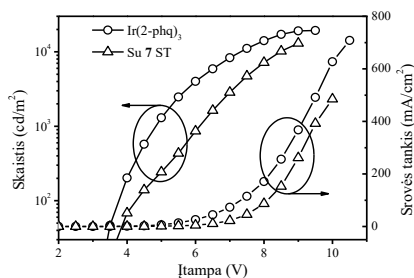
4.1 lentelėje pateiktos prietaisų charakteristikos, kurios nustatytos esant 100, 1000 ir 10000 cd/m² skaisčiui: darbinė įtampa (OV), energetinis efektyvumas (PE), srovės efektyvumas (CE), išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) ir maksimalus prietaiso skaitis. 4.9 paveiksle papildomai grafiškai pateiktos raudono PhLED šviestukų, neturinčių arba turinčių sutinklinto **7** ST sluoksnį, charakteristikos: energetinis efektyvumas-skaistis-srovės efektyvumas (a) ir skaitis-įtampa-srovės tankis (b).

4.1 lentelė. Suformuotų PhOLED charakteristikos.

Prietaiso šviesos spalva	Matrica	ST sluoksnis	OV, V	PE, lm/W	CE, cd/A	EQE, %	Didžiausias skaitis
@ 100/1000/10000 cd/m ²							
Raudona	CBP	-	4,2/6,1/8,5	13,5/8,5/2,5	18,1/16,4/6,8	8,1/7,3/-	13040
Raudona	CBP	sutinklintas 7	3,7/4,8/7,3	20,6/13,5/4,5	24/20,5/10,3	10,8/9,3/4,5	19310
Žalia	CBP	-	3,4/4,3/6,5	47,6/32,9/11,3	51,2/44,7/23,4	14/12,2/6,4	22250
Žalia	CBP	sutinklintas 7	3,6/4,6/6,6	42,7/31,7/13,1	48,8/45,9/27,3	13,4/12,6/7,5	28,470
Mėlyna	CBP	-	5,1/6,1/-	8,7/6,9/-	14,3/13,3/-	6,3/5,8/-	9,661
Mėlyna	CBP	sutinklintas 7	4,6/5,7/9,4	10,7/8,9/2,2	15,5/16/16,5	6,7/6,9/-	11,520
Mėlyna	TCTA	-	3,5/3,9/5,6	20,2/16,5/4,4	22,6/20,6/7,8	9,8/8,9/3,5	13,660
Mėlyna	TCTA	sutinklintas 7	3,3/4/5,6	19,1/16,7/7	20,1/21,7/13,7	8,6/9,4/6	19,370



(a)



(b)

4.9 pav. PhOLED: ITO/PEDOT:PSS/sutinklintas 7/CBP: Ir(2-phq)₃/TPBi/LiF/Al charakteristikos

Analizuojant gautus rezultatus galima pastebėti, kad raudonos šviesos PhOLED be ST sluoksnio, esant 100 cd/m² skaisčiui, efektyvumas buvo 13,5 lm/W. Įterpus sutinklinto 7 junginio ST sluoksnį, efektyvumas padidėja iki 20,6 lm/W (52%). Esant 1000 cd/m² skaisčiui, prietaiso efektyvumas padidėjo nuo 8,5 iki 13,5 lm/W (59 %), o matuojant, kai skaisčius 10000 cd/m², prietaiso efektyvumas yra padidėjęs nuo 2,5 iki 4,5 lm/W (80 %). Šie duomenys patvirtina, kad sutinklinto 7 junginio ST sluoksnio panaudojimas padidina elektronų užlaikymą emiterio sluoksnyje, ypač esant aukštai įtampai arba skaisčiui. Tai lemia gana žema ST sluoksnio LUMO vertė (-2,0 eV), kuri yra 0,9 eV didesnė negu CBP matricos ir 0,8 eV didesnė nei raudonos šviesos tripletinio emiterio. Sutinklinto 7 junginio sluoksnio įterpimas į prietaisą taip pat pagerina mėlyno PhOLED efektyvumą. Prietaiso efektyvumas be 7 junginio sluoksnio, esant 100 cd/m² skaisčiui, buvo 8,7 lm/W. Įterpus 7 junginio ST sluoksnį, efektyvumas padidėja iki 10,7 lm/W (23 %). Esant 1000 cd/m² skaisčiui, prietaiso efektyvumas yra padidėjęs nuo 6,9 iki 8,9 lm/W (29 %). Panaši priklausomybė nustatyta ir matuojant žalios šviesos PhOLED charakteristikas.

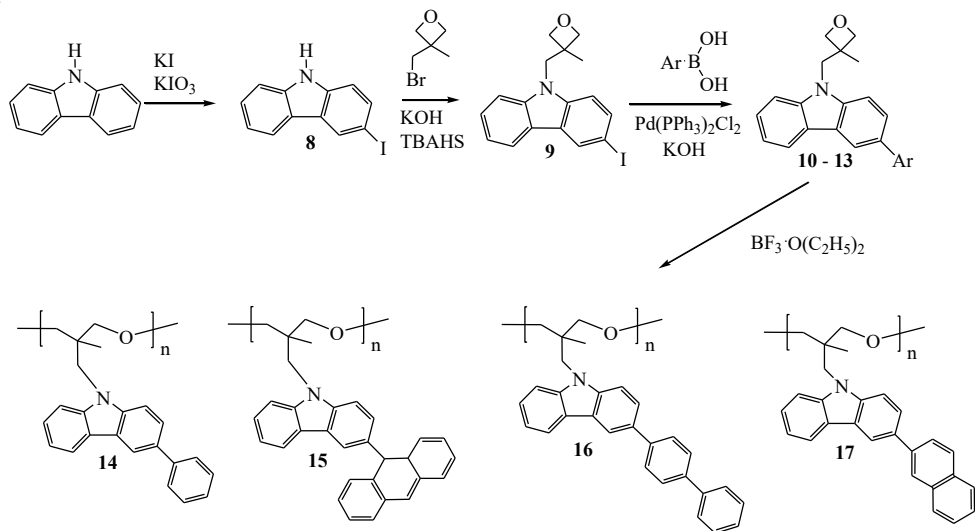
Šių tyrimų metu taip pat buvo nustatyta, kad mėlynos šviesos PhLED prietaisų efektyvumas gerokai padidėja vietoje CBP matricos naudojant taip pat komercinę TCTA matricą, kuri turi didesnę tripletinės būsenos energiją (2,8 eV) ir pasižymi geresnėmis plėvėdaros savybėmis. Palyginus su CBP, naudojant TCTA matricą, prietaiso energetinis efektyvumas padidėja 130 % ir 140 % esant 100 cd/m² ir 1000 cd/m² skaisčiui. Kai prietaise papildomai naudojamas tinklinto 7 junginio ST sluoksnis, efektyvumas, naudojant TCTA matricą, padidėja 78 % ir 90 % esant 100 cd/m² ir 1000 cd/m² skaisčiui (lyginant su analogišku prietaisu turinčiu CBP matricą).

4.2. Oksetanilgrupės turinčių karbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas

4.2.1. 3-Aril-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas

Literatūroje jau yra aprašyti mažamolekuliniai 3-aril-9-alkilkarbazolo dariniai ir dvynieji 3-arilkarbazolo junginiai, kurie buvo išbandyti kaip medžiagos ST sluoksniams žalios šviesos OLED prietaisuose^{19, 99}. Efektyviausias prietaisas su 3-(1-

naftil)-9-etilkarbazolo ST sluoksniu pasiekė 9520 cd/m² maksimalų skaištį ir 5 cd/A fotometrinių efektyvumą. Polimerinės elektroaktyvios medžiagos dažniausiai pasižymi geresnėmis plėvėdaros savybėmis, o jų sluoksnius galima formuoti žymiai pigesniu liejimo iš tirpalų būdu. Dėl tokių privalumų šiame darbe buvo suplanuota sintetinti įvairius 3-aril-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo monomerus ir jų polimerus.



3 schema. 3-Aril-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo monomerų ir polimerų sintezė

3-Aril-9-(3-metiloksietan-3-il)metilkarbazolo monomerų **10–13** ir polimerų **14–17** sintezės eiga parodyta 3 schemoje. 3-Jod-9H-karbazolas (**8**) gautas iš 9H-karbazolo pagal Tuckerio jodinimo metodą¹¹⁵. 3-Jod-9H-karbazolui **8** reaguojant su 3-(brommetil)-3-metiloksetanu pagal literatūroje aprašytą metodiką⁷⁹, gautas 3-jod-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolas (**9**). Monomerai **10–13** buvo gauti pagal Suzuki reakcijos metodą reaguojant, atitinkamai, fenilboro rūgšties, 9-antraceno-9-boro rūgšties, 4-bifenilboro rūgšties arba 1-naftilboro rūgšties pertekliumi su oksetanil-funkcionalizuotu jodo dariniu **9**.

Oksetanai yra vieni reaktyviausių monomerų katijoninėje polimerizacijoje, todėl buvo polimerinami katijoninės polimerizacijos būdu esant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ iniciatoriui. Atlikus polimerizaciją buvo gauti polimerai **14–17**. Mažos molekulinės masės junginiai iš polimerizacijos produktų buvo pašalinti juos ekstrahuojant metanoliu Soksleto aparate. Susintetinti junginiai patvirtinti masių (monomerai) ir ¹H BMR spektroskopijos metodais. Gauti polimerai **14–17** yra tirpūs organiniuose tirpikliuose aplinkos temperatūroje, o plonas, amorfinės plėvelės ant pagrindo galima suformuoti liejimo iš tirpalų būdu.

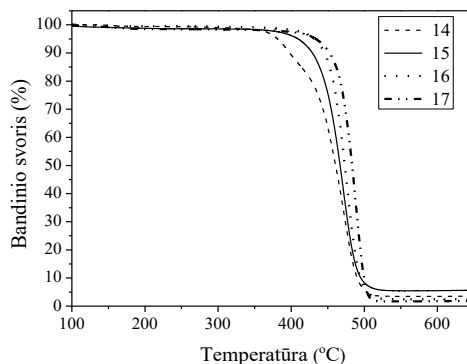
Molekulinių sietų chromatografijos (GPC) metodu buvo išmatuotos gautų polimerų **14–17** molekulinės masės ir apskaičiuoti polidispersiškumo rodikliai (PDI). Šių junginių skaitinės molekulinės masės (M_n), masinės molekulinės masės (M_w) ir PDI vertės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Junginių 14–17 M_n , M_w ir d vertės.

Polimeras	M_n	M_w	PDI
14	4200	16500	3,9
15	1000	2400	2,4
16	2000	6500	3,3
17	1800	7100	3,9

Iš gautų duomenų matyti, kad katijoninės polimerizacijos metu buvo gauti mažos molekulinės masės polimerai. Galima pastebėti, kad polimerų molekulinės masės ir polimerizacijos laipsnis priklauso nuo monomerų cheminės sandaros, t. y. arilfragmentų, esančių prie karbazolo žiedo. Didžiausia molekulinė masė buvo polimero **14**, kuris turėjo fenilpakaitus. Mažiausia molekulinė masė buvo **15** oligomero, turinčio antraceniipakaitus. Mažą šio oligomero molekulinę masę tikriausiai galima paaiškinti monomero **11** blogu tirpumu dichlorethane, kuris naudojamas tirpikliu šioje polimerizacijoje. Taip pat galima paminėti, kad gautų polimerų molekulinės masės yra panašios į polieterių, turinčių nepakeistus karbazolo žiedus¹²⁹.

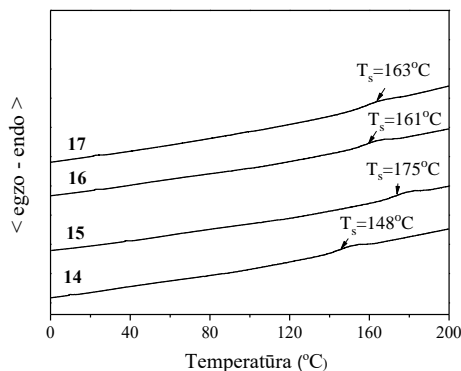
DSK ir TGA metodais ištirti terminiai kitimai vykstantys kaitinant polimerus **14–17**. 4.10 paveiksle pavaizduotos polimerų **14–17** TGA kreivės.



4.10 pav. Polimerų **14–17** TGA kreivės, kaitinimo greitis 20 °C/min

Nustatyta, kad susintetinti dariniai **14–17** pasižymėjo gana aukštu terminiu stabilumu. Jų destrukcijos temperatūros buvo: 356 °C **14** polimero, 378 °C **15** oligomero, 411 °C **16** polimero ir 412 °C **17** polimero esant 5 % masės nuostoliams. Pastebėta, kad destrukcijos temperatūros priklausė nuo polimero cheminės struktūros. Pavyzdžiui, **14** polimero destrukcijos temperatūra žemesnė nei **16** ir **17**, nors **14** nustatyta didžiausia molekulinė masė.

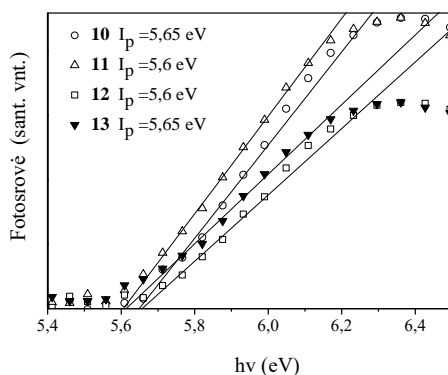
DSK tyrimai patvirtina, kad polimerai **14–17** yra amorfiniai junginiai, turintys labai aukštą stiklėjimo temperatūras. 4.11 paveiksle pavaizduotos polimerų **14–17** antrojo kaitinimo DSK kreivės.



4.11 pav. Polimerų **14–17** antrojo kaitinimo DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Iš DSK kaitinimo kreivių matyti, kad T_s buvo 148 °C **14** polimerui, 175 °C **15** oligomerui, 161 °C **16** polimerui ir 163 °C **17** polimerui. Kristalizacijos ar lydimosi signalų analizės metu nepastebėta. Medžiagos visiškai amorfinės. Polimerų T_s šiek tiek priklausė nuo jų cheminės sandaros. Polimeras **14**, turintis 3-fenilkarbazolilgrupes, turėjo žemiausią stiklėjimo temperatūrą (148 °C), o oligomeras **15**, turintis standžias 3-(9-antraceni)karbazolilgrupes, turėjo aukščiausią stiklėjimo temperatūrą (175 °C).

Elektronų fotoemisijos ore metodu išmatuoti monomerų **10–13** amorfinių sluoksnių I_p , kadangi šios medžiagos suformavo geresnės kokybės sluoksnius. Polimerų I_p turėtų būti labai artimi atitinkamų monomerų charakteristikoms, nes jas nulemia tik elektroaktyvių chromoforų sandara. Monomerų **10–13** I_p vertės buvo nustatytos iš elektronų fotoemisijos spektrų kreivių, eksploatuojant į abscisų ašį (žr. 4.12 pav.).



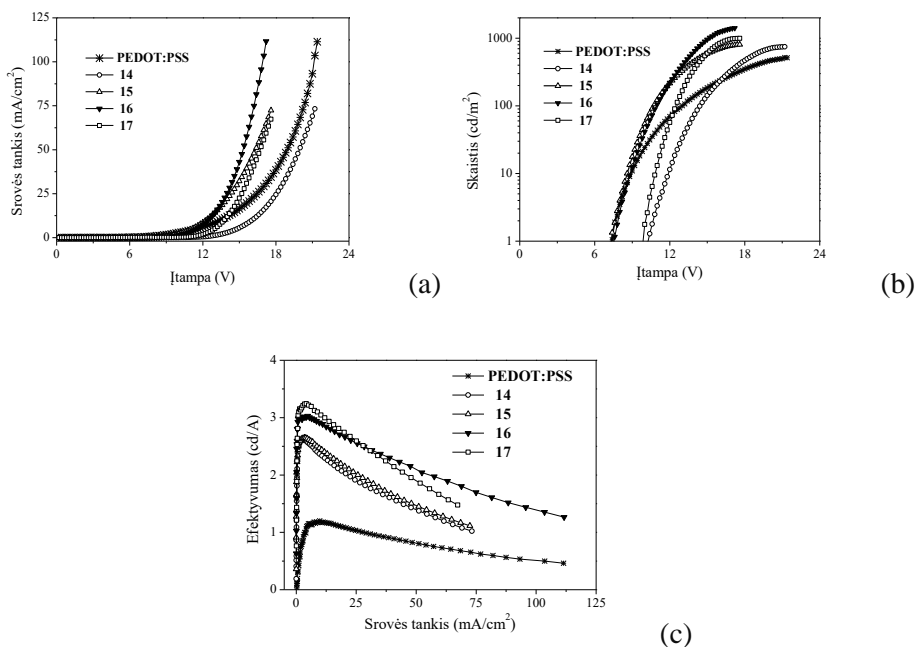
4.12 pav. Monomerų **10–13** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

I_p vertės šiek tiek priklausė nuo monomere esančių chromoforų. 9-Antraceni-ir 4-bifenilpakaitus turintys monomerai turėjo žemesnes I_p vertes (5,6 eV) dėl didesnės konjunguotosios sistemos. **10** ir **13** monomerų sluoksnių I_p vertės pasiekė

5,65 eV. Akivaizdu, kad gautos I_p vertės yra daug mažesnės negu junginių, turinčių nepakeistus karbazolo žiedus. Šie rezultatai patvirtino, kad polimerai, turintys 3-arilkarbazolilchromoforus, yra tinkami ST sluoksniams formuoti.

Polieteriai **14–17** buvo išbandyti elektroluminescuojančiuose OLED prietaisuose kaip ST medžiagos. Palyginimui taip pat suformuotas prietaisas, turintis komercinio PEDOT:PSS polimero skyles pernešantį sluoksnį. Dvisluksniai OLED prietaisai pagaminti naudojant Alq₃, kaip elektroluminescuojantį ir elektronus pernešantį sluoksnį. Katodas buvo aliuminis su plonu LiF elektronų injekcijos sluoksniu. Įjungus teigiamą įtampą, buvo stebima ryškiai žalia prietaisų elektroluminescencija iš Alq₃ sluoksnio su emisijos maksimumu ties 520 nm. Rezultatai patvirtino, kad polimerų **14–17** sluoksniuose skylių pernaša emiteriui buvo pakankama, kad įvyktų efektyvi krūvių rekombinacija Alq₃ sluoksnyje.

4.13 paveiksle pavaizduotos OLED prietaisų, kurių sudėtyje yra polimerų **14–17** arba PEDOT:PSS ST sluoksniai, charakteristikos: srovės tankis-įtampa (a), skaitis-įtampa (b) ir efektyvumas-srovės tankis (c).



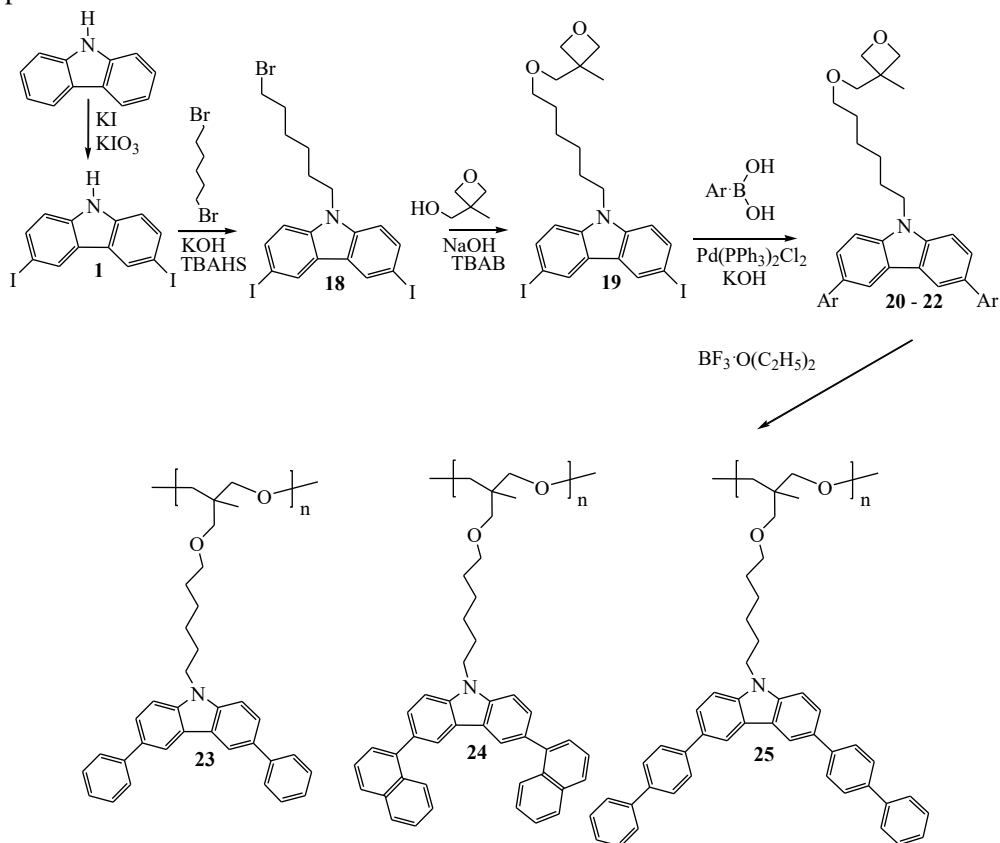
4.13 pav. OLED: ITO/**14, 15, 16, 17** arba PEDOT:PSS/Alq₃/LiF/Al charakteristikos

Prietaisuose, kuriuose naudojami polimerų **15–17** sluoksniai, srovės tankis yra didesnis nei prietaise su PEDOT:PSS sluoksniu. Vertinant visą naudojamų polimerų grupę, galima paminėti, kad OLED prietaisų įjungimo įtampos buvo 6,8–9,0 eV, maksimalus skaitis išsidėstė ribose 750–1400 cd/m², o srovės efektyvumai buvo 2,6–3,3 cd/A. Akivaizdu, kad, prietaisuose naudojant polimerų **14–17** ST sluoksnius, pasiekiamas didesnis efektyvumas esant tam pačiam srovės tankiui, negu prietaise naudojant PEDOT:PSS sluoksnį. Prietaisas su polimeru **17**, turinčiu elektroaktyvias 3-naftilkarbazolilgrupes, pasiekė didžiausią 3,3 cd/A efektyvumą. Šios prietaisų savybės buvo gautos tiriant neoptimizuotus prietaisus. Prietaisų

charakteristikos galėtų būti pagerintos optimizuojant sluoksnių storius ir formavimo sąlygas¹³⁰.

4.2.2. 3,6-Diaril-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas

Mažamolekulinių 3,6-diaril-9-alkilkarbazolo junginių, kurie buvo aprašyti 4.1.1 skyriuje, ST sluoksniai buvo panaudoti OLED prietaisuose. Šviestukai pasiekė 1270–8300 cd/m² maksimalų skaištį ir 2,55–3,25cd/A srovės efektyvumą¹³¹. Naudojant 3-arilkarbazolilchromoforus turinčius polimerus, aprašytus 4.2.1 skyriuje, prietaisai pasiekė 750–1400 cd/m² maksimalų skaištį ir 2,6–3,3 cd/A srovės efektyvumą¹³². Pastebėjus, kad arilpakaitai, esantys karbazolo žiede, pastebimai pagerina šios medžiagos krūvių pernašos ir injekcijos savybes, taip pat buvo sintetinami monomerai, turintys 3,6-diarilsubstituotus karbazolo žiedus ir jų polimerai.



4 schema. 3,6-Diaril-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo darinių sintezė

3,6-Diaril-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolo monomerai buvo susintetinti kelių stadijų metu kaip parodyta 4 schemeje. 3,6-Dijod-9H-karbazolas (**1**) buvo gautas jodinant komercinį 9H-karbazolą pagal literatūroje aprašytą Tuckerio metodiką¹¹⁶. 3,6-Dijod-9-(6-bromheksil)karbazolas (**18**) gautas alkilinant dijoddarinį

1 1,6-dibromheksanu šarminėje terpėje pagal literatūroje aprašytą metodą¹⁰⁷. Medžiagą **18** veikiant 3-metil-3-oksetanilmetanolio, gauta pagrindinė medžiaga monomerų sintezei, t. y. 3,6-dijod-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas (**19**). Monomerai **20–22** buvo susintetinti pagal Suzuki reakcijos metodą reaguojant fenilboro rūgštis, 1-naftilboro rūgštis arba 4-bifenilboro rūgštis pertekliui su 3,6-dijod-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolu **19**.

Susintetinti monomerai **20–22** buvo polimerinami katijoninės polimerizacijos būdu esant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ iniciatoriui. Atlikus polimerizaciją buvo gauti polimerai **23–25**. Mažos molekulinės masės junginiai iš polimerizacijos produktų buvo pašalinti juos ekstrahuojant metanolio Soksleto aparate. Susintetinti junginiai patvirtinti masių (mažamolekuliniai dariniai) ir ^1H BMR spektroskopijos metodais.

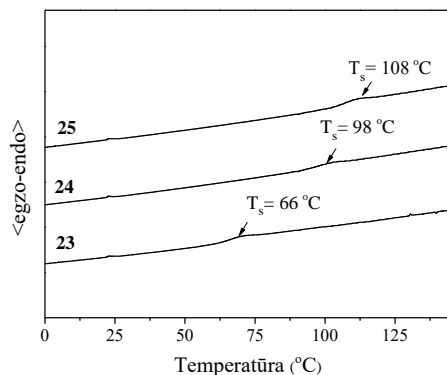
Polimerizacijos metu gautų junginių **23–25** molekulinės masės buvo išmatuotos GPC metu. Gautų junginių **23–25** molekulinų masių ir PDI vertės pateiktos 4.3 lentelėje.

4.3 lentelė. Junginių **23–25** M_n , M_w ir PDI vertės

Oligomeras	M_n	M_w	PDI
23	1840	3860	2,1
24	1530	3520	2,3
25	1000	2520	2,5

Atlikus chromatografijos tyrimus buvo nustatyta, kad polimerizacijos metu susidaro tik nedidelės molekulinės masės produktai, kuriuos galima vadinti oligomerais. Jų molekulinės masės šiek tiek priklauso nuo elektroaktyvių pakaitų, esančių oksetano žiede. Polimerinant monomerą, turintį 3,6-difenilkarbazol-9-ilgrupes, buvo gautas didžiausios molekulinės masės oligomeras **23**. Monomeras **22** sunkiai tirpo polimerizacijos tirpiklyje-dichloretane, todėl iš jo susidariusio oligomero **25** molekulinė masė buvo taip pat mažiausia.

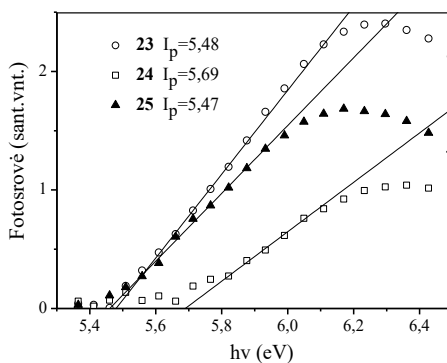
DSK ir TGA metodais ištirtos oligomerų **23–25** terminės charakteristikos. Oligomerai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu. Oligomerų T_d beveik nepriklausė nuo chromoforų cheminės sandaros ir atitinkamai buvo 419 °C (**23**), 426 °C (**24**) ir 431 °C (**25**) esant 5 % masės nuostoliams.



4.14 pav. Oligomerų **23–25** antrojo kaitinimo DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min)

Oligomerų antrojo kaitinimo DSK kreivės pateiktos 4.14 paveiksle. Rezultatai patvirtina, kad gauti oligomerai **23–25** yra visiškai amorfiniai. Jų T_g temperatūros buvo 66 °C (**23**), 98 °C (**24**) ir 108 °C (**25**). Šaldant ir kaitinant bandinius keletą kartų, kristalizacijos arba lydymosi signalų nenustatyta Akivaizdu, kad T_g vertės priklauso nuo oligomerų cheminės struktūros. Oligomeras **23**, turintis 3,6-difenilkarbazol-9-ilgrupes, turėjo žemiausią T_g vertę, o oligomeras **25**, turintis standžis 3,6-di(4-bifenil)karbazolilfragmentus, pademonstravo didžiausią T_g vertę.

Nustatytos oligomerų **23–25** sluoksnių fotoelektroninės savybės. 4.15 paveiksle pateikti oligomerų **23–25** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės.

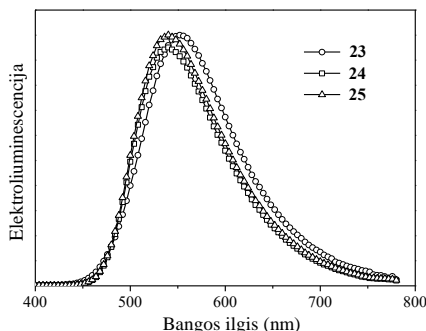


4.15 pav. Oligomerų **23–25** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

Nustatyta kad oligomerų **23** ir **25** sluoksniams gautos I_p vertės yra žemesnės (apie 5.5 eV), nes šių oligomerų chromoforai turėjo ilgesnę konjuguotą sistemą. Trumpesnę konjuguotą sistemą turinčio oligomero **24** I_p vertė buvo didesnė ir pasiekė 5.69 eV . Galima teigti, kad susintetintų oligomerų **23–25** I_p vertės yra gerokai mažesnės nei poli{9-vinilkarbazolo} (PVK, $I_p \sim 5.9\text{ eV}$), turinčio nepakeistus

karbazolo žiedus. Gauti rezultatai patvirtina, kad oligomerų **23–25** sluoksniai tiktų skylių injekcijai ir pernašai organiniuose optoelektroniniuose prietaisuose.

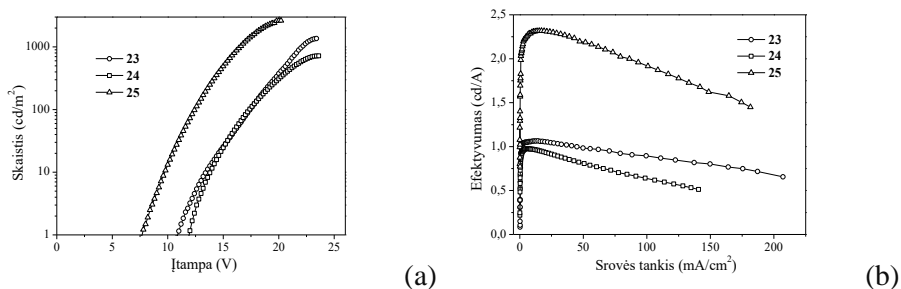
Susintetintų oligomerų skylių pernašos savybės jų sluoksnuose buvo išbandytos elektroluminescuojančiuose prietaisuose. Dvisluoksniai OLED prietaisai buvo suformuoti naudojant oligomerų **23–25** ST sluoksnius ir Alq₃ – elektroluminescuojantį, elektronus pernešantį sluoksnį. Katodas buvo aliuminis, su plonu LiF ET sluoksniu. 4.16 paveiksle pateikti visų prietaisų EL spektrai.



4.16 pav. Prietaisų ITO/**23, 24** arba **25**/ Alq₃/LiF/Al EL spektrai

Prietaisams įjungus teigiamą įtampą, visada buvo stebima ryškiai žalios šviesos elektroluminescencija iš Alq₃ emiterio, kurios maksimumas buvo apie 530 nm^{133, 134}. Vadinasi skylių judris **23–25** oligomerų ST sluoksnuose yra pakankamas, emiteris aprūpinamas teigiamais krūvininkais ir rekombinacija vyksta tik Alq₃ sluoksnyje. Prietaisams veikiant kelias minutes, eksipleksų susidarymas tarp ST ir Alq₃ sluoksnių nebuvo nustatytas.

4.17 paveiksle pavaizduotos OLED prietaisų, turinčių oligomerų **23–25** ST sluoksnius, charakteristikos: skaištis-įtampa (a) ir efektyvumas-srovės tankis (b).



4.17 pav. OLED: ITO/**23, 24** ir **25**/ Alq₃/LiF/Al charakteristikos

Šių OLED prietaisų įjungimo įtampos buvo 7–11,5 V, efektyvumai pasiekė 1,0–2,3 cd/A, o maksimalūs skaisčiai išsidėstė srityje 720–26300 cd/m² (esant 20–24 V). Oligomeras **25**, turintis tinkamą I_p (5,47 eV) vertę ir didžiausią T_s (108 °C), tinkamesnis skylių injekcijai ir pernašai iš ITO anodo į Alq₃ emiterio sluoksnį. Todėl geriausias bendras efektyvumas buvo pasiektas prietaise naudojant **25** oligomero skyles pernešantį sluoksnį. Prietaiso įjungimo įtampa buvo apie 7V, o maksimalus

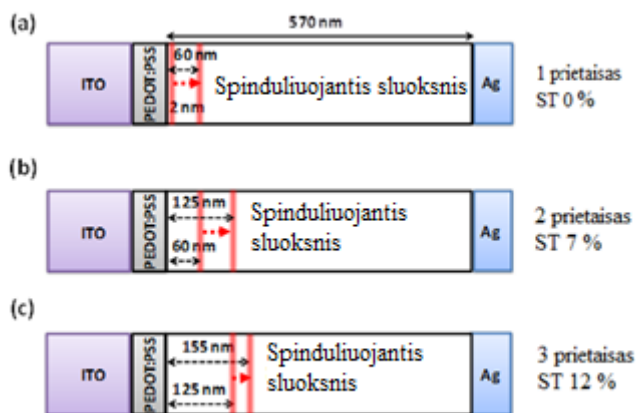
efektyvumas pasiekė 2,3 cd/A. Didėjant srovės tankiui, stebimas šio prietaiso efektyvumo mažėjimas, tačiau esant techniškai svarbiam 100 cd/m² skaisčiui, srovės efektyvumas dar didesnis nei 2 cd/A. Šie duomenys yra perspektyvūs lyginant su panašiais dvisluoksniais, turinčiais Alq₃ emiterį, prietaisais^{135, 136} ir su prietaisais, kuriuose naudojami PVK ST sluoksniai¹³⁷.

Lyginant OLED prietaisus su ST oligomerų **14–17** sluoksniais ir oligomerų **23–25** sluoksniais galima paminėti, kad didžiausią srovės efektyvumą 3,3 cd/A pasiekė prietaisas su **17** oligomero sluoksniu, turinčiu elektroaktyvias 3-naftilkarbazolilgrupes. Taip pat galima pasakyti, kad prietaisų su ST oligomerų **23–25**, kurie turi ilgesnes alkilgrandinėles sluoksniais, srovės efektyvumai buvo mažesni negu prietaisų su ST oligomerais **14–17**, kurie turi trumpesnes alkilgrandinėles, sluoksniais. Tai galima paaiškinti didesne elektroforų koncentracija oligomerų **14–17** sluoksniuose.

4.2.3. Poli{3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3- ilmetoksi)heksil]karbazolo} panaudojimas šviesą skleidžiančiose elektrocheminėse celėse

Kietos būsenos šviesą emituojančios elektrocheminės celės (LEC) pastaruju metu susilaukia didelio dėmesio. Jos turi keletą privalumų lyginant su OLED prietaisais. Dėl prietaise naudojamų joninių medžiagų LEC elektrondonoriniai ir elektronakceptoriniai fragmentai sudaro ominių ryšius su elektrodais, todėl subalansuojama krūvininkų injekcija, taip pat mažėja prietaisų eksploataavimo įtampa ir pasiekiamas didesnis efektyvumas^{138, 139}. Be to, LEC gali sudaryti tik vienas spinduliuojantis sluoksnis, kurį lengva pagaminti liejant iš tirpalo. Dažniausiai LEC emisijos sluoksnis gaminamas iš joninių pereinamųjų metalų kompleksų. Norint, kad krūvininkų rekombinacijos zona būtų sluoksnio viduryje, į metalų kompleksus pridedama ST medžiagų. Dėl tinkamos cheminės sandaros poli{3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas} (**23**) buvo perspektyvi ST medžiaga naudojimui LEC. Šio polimero 3,6-difenilkarbazolilfragmentai yra tinkami skylių pernašai, o alkoksigrupės pagerina suderinamumą su metalų kompleksais.

LEC emisijos sluoksniui buvo naudojamas kompleksas Ru(dtb-bpy)₃(PF₆)₂, kur dtb-bpy yra 4,4'-di(tret-butyl)-2,2'-bipiridinas. Buvo tiriami 3 prietaisai, kuriuose oligomero **23** koncentracija komplekse buvo 0 % (1 prietaisas), 7 % (2 prietaisai) ir 12 % (3 prietaisai). 4.18 paveiksle pateiktos suformuotų LEC struktūros. 1 prietaisas, kurio emisijos sluoksnyje yra tik Ru(dtb-bpy)₃(PF₆)₂ kompleksas, naudojamas charakteristikoms palyginti.



4.18 pav. LEC struktūros: 1 prietaisas (a), 2 prietaisas (b), 3 prietaisas (c)

Prietaisai buvo gaminami ant ITO padengto stiklo. Plonas PEDOT:PSS skyles pernešantis sluoksnis buvo suformuojamas ant anodo. Spinduliuojantys sluoksniai formuojami iš acetonitrilo / chloroformo tirpalo, kuriame yra ištirpintas kompleksas $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ ir ST oligomeras **23**. Po to suformuojamas Ag kontaktas. LEC elektrinės ir emisinės charakteristikos buvo įvertinamos pagal Si fotodiodą. Gautos LEC charakteristikos pateiktos 4.4 lentelėje.

4.4 lentelė. Suformuotų LEC charakteristikos.

Prietaisas (23 kiekis, sv. %)	t_{maks} (min) ^a	J_{maks} (mA/cm^2) ^b	L_{maks} ($\mu\text{W}/\text{cm}^2$) ^c	Π_{maks} (%) ^d	Π_{30} (%) ^e	Π_{540} (%) ^f
1 prietaisas (0 %)	180	0,21	3,44	1,86	1,37	0,74
2 prietaisas (7 %)	156	0,20	5,20	2,78	2,29	1,16
3 prietaisas (12 %)	290	0,22	6,47	2,79	2,48	1,57

Čia: ^alaikas per kurį pasiekiamas maksimalus skaistis; ^bmaksimalus srovės tankis; ^cmaksimalus išorinis kvantinis efektyvumas; ^dmaksimali šviesos išeiga; ^ekvantinis efektyvumas po 30 min; ^fkvantinis efektyvumas po 540 min.

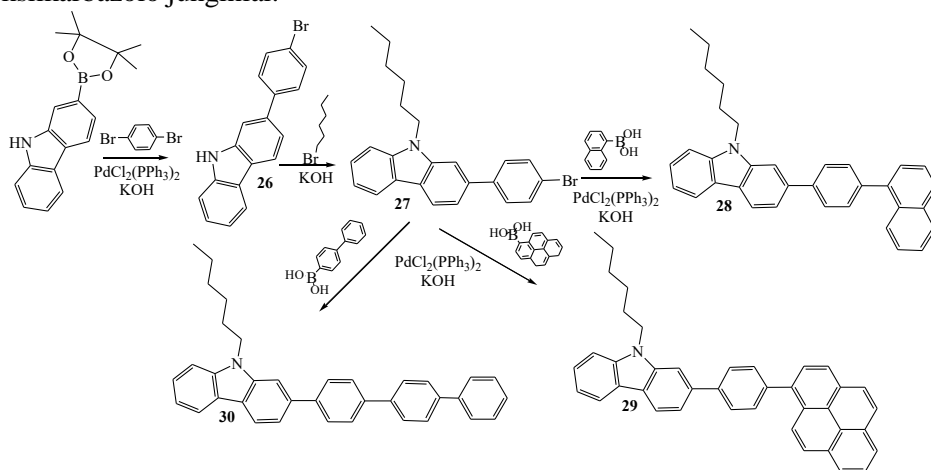
Prijungus pastovią 2,5 V įtampą, visuose prietaisuose susidaro panašaus dydžio srovės tankis ($0,2\text{--}0,22 \text{ mA}/\text{cm}^2$), tačiau prietaisai, kurių emisijos sluoksnyje yra ST oligomeras **23**, pasiekia pastebimai didesnę šviesos išeigą ($5,2\text{--}6,47 \mu\text{W}/\text{cm}^2$). Taip pat buvo nustatyta, kad, didinant ST medžiagos **23** kiekį iki optimalaus, šviesos išeiga didėjo. Pridėjus 7 % oligomero **23**, L_{maks} padidėjo 50 %, lyginant su 1 prietaisu, kuriame ST nenaudojama. 3 prietaiso L_{maks} buvo net 1,9 karto didesnė lyginant su pradiniu. Didesnė 2 ir 3 prietaisų šviesos išeiga nulėmė didesnę jų kvantinę efektyvumą ($\sim 2,78\%$) lyginant su 1 prietaisu ($\Pi_{\text{maks}} = 1,86\%$). 4.4 lentelėje taip pat pateikti prietaisų efektyvumai po 30 ir 540 minučių nepertraukiamo

veikimo. Pastebėtas efektyvumo mažėjimas vyksta dėl eksitonų gesinimo joninės medžiagos zonoje ir emisijos sluoksnio degradacijos prietaiso veikimo metu.

Mokslinėje literatūroje yra paskelbta, kad kompleksu $\text{Ru}(\text{dtb-bpy})_3(\text{PF}_6)_2$ sluoksnyje elektronų pernaša yra gerokai efektyvesnė negu skylių pernaša¹⁴⁰. Dėl šios priežasties eksitonų rekombinacijos zona yra arti ITO anodo (žr. 4.18 a pav.) ir dalis eksitonų yra gesinami prie anodo, o prietaiso efektyvumas mažėja. Remiantis aprašyta metodika buvo apskaičiuota¹⁴¹, kad 1 prietaise eksitonų rekombinacijos zona yra labai arti anodo (2–60 nm). Kai į emisijos sluoksnį pridedama 7 % ST oligomero **23** (2 prietaisais), pagerėja skylių pernaša ir rekombinacijos zona išsiplečia iki 125 nm, o kvantinis efektyvumas padidėja nuo 1,86 iki 2,78 %. 3 prietaise pridėjus 12 % ST oligomero **23**, rekombinacijos zona pasislenka dar arčiau centro, iki 155 nm, o kvantinis efektyvumas padidėja iki 2,79 %. Dar didesnis ST oligomero kiekis LEC emisijos sluoksnyje efektyvumo nepakeitė, nes perteklinė teigiamų krūvininkų koncentracija susidarnčių eksitonų kiekio ir efektyvumo nepadidina^{142, 143}. Gauti rezultatai patvirtino, kad LEC celėse naudojant optimalų ST oligomero **23** kiekį, prietaise sudaromas krūvininkų balansas, rekombinacinė zona išsiplečia, sumažėja eksitonų gesinimas, todėl padidėja prietaisų šviesos išėiga ir išorinis kvantinis efektyvumas.

4.3. 2-(4-Arifenil)-9-heksilkarbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas

Ankstesni tyrimai patvirtino, kad alkilgrandinėle karbazolo žiedo 9-toje padėtyje sudaro erdvines kliūtis junginio kristalizacijai, todėl gaunami amorfiniai dariniai, kurie gali būti naudojami ploniems amorfiniams sluoksniams ant pagrindo formuoti¹⁸. Prijungiant skirtingus arilpakeitimus 2-oje žiedo padėtyje, gaunami junginiai, pasižymintys skirtingomis optoelektroninėmis savybėmis. Pavyzdžiui, junginyje esant didesnei konjuguotai sistemai, susiaurėja tarpas tarp energetinių lygmenų. Šiame darbo etape buvo susintetinti 2-oje padėtyje arilpakeisti 9-heksilkarbazolo junginiai.

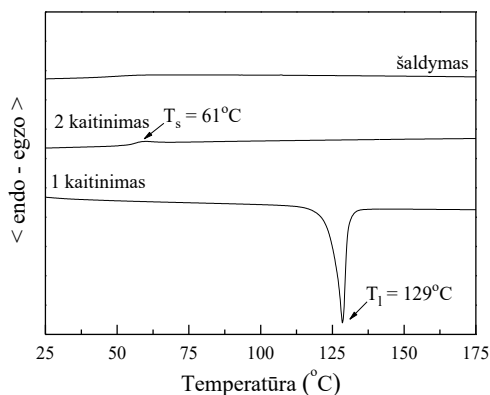


5 schema. 2-(4-Arifenil)-9-heksilkarbazolo junginių sintezė

2-(4-Arifenil)-9-heksilkarbazolo junginiai (**28–30**) buvo gauti kelių sintezės stadijų metu, kaip parodyta 5 schemeje. 2-(4-Bromfenil)-9H-karbazolas (**26**) buvo gautas pagal Suzuki reakcijos metodiką reaguojant 9H-karbazol-2-boro rūgšties pinakolio esterui su 1,4-dibrombenzenu. 2-(4-Bromfenil)-9-heksilkarbazolas (**27**) buvo gautas šarminėje terpėje, alkilinant bromo atomą turintį junginį **26** heksilbromido pertekliumi. 1-Naftil-, 1-pirenil- arba 4-bifenilpakaitus turintys junginiai **28–30** buvo gauti Suzuki reakcijos metu, reaguojant **27** junginiui su 1-naftilboro rūgšties, piren-1-ilboro rūgšties arba 4-bifenilboro rūgšties pertekliumi. Susintetintų junginių **28–30** struktūros patvirtintos masių ir ^1H BMR spektroskopijos metodais. Medžiagos yra tirpios organiniuose tirpikliuose.

Terminės junginių **28–30** savybės ištirtos DSK ir TGA metodais. TGA analizės metu patvirtinta, kad šios medžiagos pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Junginių T_d vertės, esant 5 % masės nuostoliams buvo 344 °C (**28** junginiui), 341 °C (**29** junginiui) ir 334 °C (**30** junginiui).

DSK tyrimai patvirtino, kad sintezės metu gauti junginiai **28–30** buvo kristaliniai, tačiau **28** ir **29** taip pat gali sudaryti amorfinius sluoksnius. 4.20 paveiksle pateiktos **29** junginio kreivės.

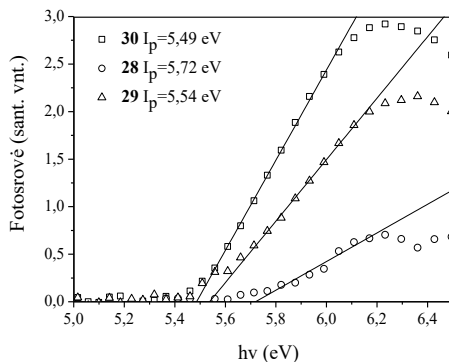


4.20 pav. Medžiagos **29** DSK kreivės, kaitinimo greitis 20 °C/min

Kristalinis junginys **29** pirmo kaitinimo metu lydėsi 129 °C, tačiau šaldant nesikristalizavo, bet suformavo stiklą. Amorfinį bandinį kaitinant pastebėtas virsmas stiklas-skystis 61 °C temperatūroje. Kaitinant bandinį toliau, kristalizacijos ar lydymosi signalai neužfiksuoti. Tyrimas patvirtino, kad junginys **29** gali būti amorfinis ir gali būti naudojamas formuojant plonus amorfinius sluoksnius ant pagrindo.

Kristalinio junginio **28** DSK termogramos buvo panašios į **29** junginio termogramas. Junginys **28** pirmojo kaitinimo metu lydėsi 121 °C temperatūroje ir šaldant suformavo stiklą. Antrojo kaitinimo metu T_s stebima ties 58 °C ir jokie kiti virsmai nevyksta. Junginys **30** turėjo didelį polinkį kristalizuotis. DSK pirmojo kaitinimo metu jis lydėsi 225 °C temperatūroje. Šaldant bandinį, medžiaga kristalinosi esant 198°C. Antrojo kaitinimo metu užfiksuota tik kristalų lydymosi temperatūra ties 226 °C.

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuoti **28–30** junginių amorfinių sluoksnių I_p . 4.21 paveiksle pateikti junginių **28–30** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės.

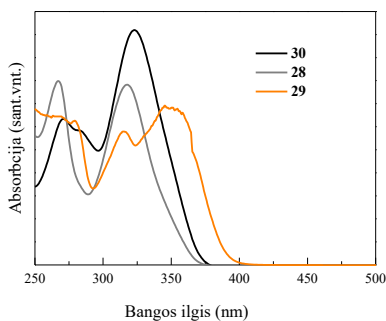


4.21 pav. Junginių **28–29** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

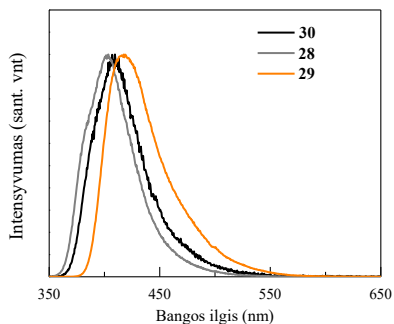
Junginių I_p vertės priklausė nuo junginių cheminės sudėties. Didžiausia, 5,72 eV I_p vertė buvo **28** junginio, kuris turėjo naftilpakaitą ir mažesnę konjuguotą sistemą negu junginiai **29** ir **30**. Mažiausia, 5,49 eV, I_p vertė buvo nustatyta sluoksniui **30** junginio, kuris turi bifeniilpakaitą. Junginio **29**, turinčio pirenilpakaitą, I_p vertė siekė 5,54 eV. Šios savybės rodo, kad susintetinti junginiai **28–30** tiktų skyles pernešantiems sluoksniams formuoti optoelektroniniuose prietaisuose.

Susintetintų junginių **28–30** praskiestų tirpalų dichlormetane absorbcijos spektrai pateikti 4.22 (a) paveiksle. Iš UV spektrų matyti, kad junginio **29** absorbcijos maksimumas yra pasislinkęs ilgesnių bangų link lyginant su junginių **28** ir **30** spektrų atitinkamais maksimumais, dėl didesnės konjuguotųjų π - elektronų sistemos.

(a)



(b)



4.22 pav. (a) **27–30** junginių, praskiestų tirpalų dichlormetane (10^{-4} mol/l) UV absorbcijos spektrai; (b) junginių **27–30** praskiestų tirpalų dichlormetane (10^{-4} mol/l) fluorescencijos spektrai

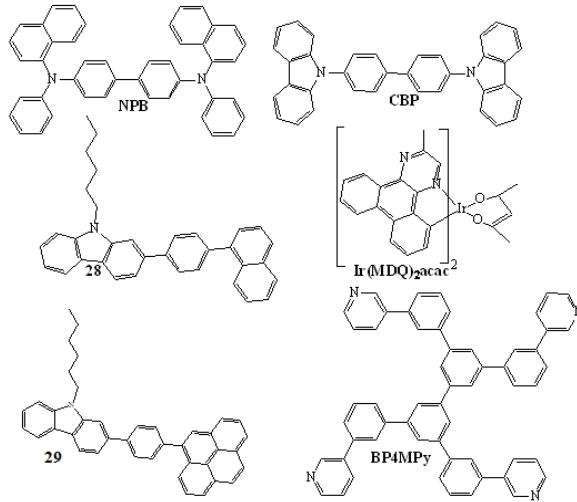
Junginių **28–30** praskiestų tirpalų fluorescencijos spektrai pateikti 3.3 pav. (b). Junginio **29** fluorescencijos maksimumas, lyginant su **28** ir **30** junginių maksimumais, truputį pasislinkęs ilgesnių bangų kryptimi dėl didesnės konjuguotų elektronų sistemos, kaip jau buvo pastebėta aptariant UV spektrus. 4.5 lentelėje yra pateikiami **28–30** junginių fluorescencijos ir UV absorbcijos spektrų maksimumai.

4.5 lentelė. Junginių **28–30** fluorescencijos ir UV absorbcijos spektrų maksimumai.

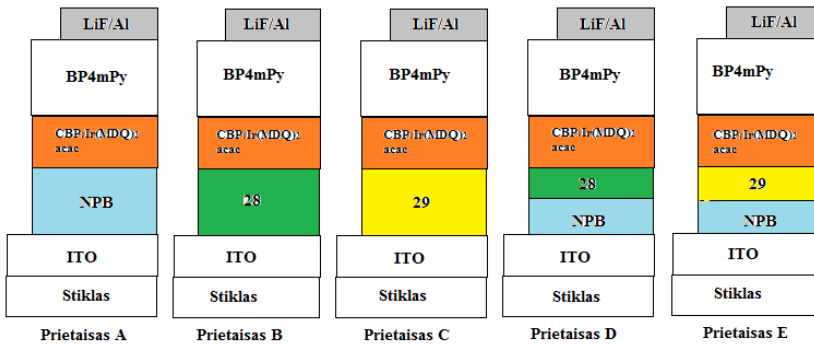
Junginys	Fluorescencijos spektrų maksimumai, nm	UV absorbcijos spektrų maksimumai, nm
28	409	267, 318
29	418	280, 315, 345
30	404	271, 322

Tiriant junginių **28–29** krūvių pernašos savybes jų sluoksniuose, jie buvo išbandyti kaip skylės transportuojančios medžiagos raudonos šviesos fosforescuojančiuose prietaisuose. Junginys **30** dėl didelio polinkio kristalizuotis nesuformavo homogeniškų sluoksnių, kurie reikalingi šiuose prietaisuose. 4.23 paveiksle (a) pateiktos visų junginių, kurie naudoti formuojant prietaisus, struktūros ir (b) PhOLED sandaros.

(a)

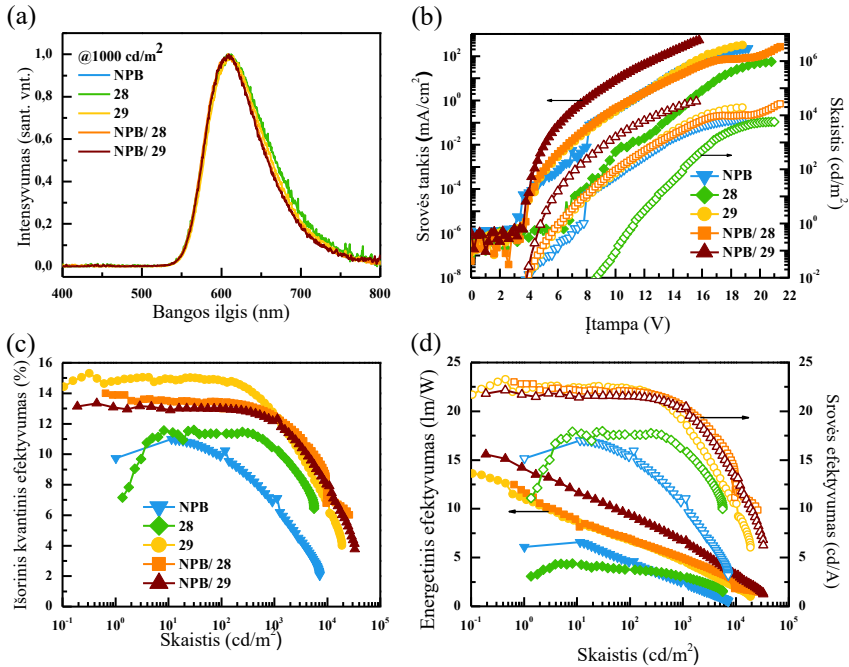


(b)



4.23 pav. (a) junginių, sudarančių prietaisus, struktūros; (b) PhOLED sandaros

PhOLED emiterio sluoksnis buvo suformuotas naudojant raudonos šviesos tripletinį spindulį Ir(MDQ)₂acac¹⁴⁴ ir 4,4'-bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilo (CBP) matricą. Elektronus transportuojantis sluoksnis formuotas iš 3,5,3',5'-tetra(m-pyridin-3-il)-fenil[1,1']bifenilo (BP4mPy). ST sluoksniuose naudotos susintetintos medžiagos ir komercinė NPB, kuri pasirinkta norint palyginti skylių pernašos savybes. Prietaiso struktūra buvo: ITO/ST sluoksnis (40 nm)/CBP su 8 % Ir(MDQ)₂acac (30 nm)/BP4mPy(40 nm)/LiF (0,8 nm)/Al (150 nm). Suformuoti penki prietaisai (žr. 4.23 b pav.), kuriuose buvo skirtingi tik ST sluoksniai: NPB(40nm) – A prietaise, junginys **28** (40nm) – B prietaise, junginys **29** (40nm) – C prietaise, NPB(20nm)/ junginys **28** (20nm) – D prietaise ir NPB(20nm)/ junginys **29** (20nm) – E prietaise. 4.24 paveiksle pavaizduotos visų prietaisų charakteristikos: (a) elektrofosforescencijos spektrai, (b) srovės tankis-įtampa ir skaitis-įtampa, (c) išorinis kvantinis efektyvumas-skaistis ir (d) srovės efektyvumas-skaistis, skaiščio energetinis efektyvumas-skaistis. 4.6 lentelėje pateiktos apibendrintos prietaisų charakteristikos.



4.24 pav. OLED: ITO/ST/CBP su Ir(MDQ)₂acac/BP4mPy/LiF/Al charakteristikos

Iš paveikslo (a) matyti, kad visų prietaisų elektrofosforescencijos spektrai, esant 10³ cd/m² skaisčiui, buvo labai panašūs. Tai patvirtina, kad prietaisuose nėra emisijos iš matricos arba krūvius pernešančių sluoksnių. Krūvininkų rekombinacija įvyksta tik emiterio sluoksnyje ir eksitonų difuzijos į gretimus sluoksnius nėra.

4.6 lentelė Prietaisų A, B, C, D ir E charakteristikos

Prietaisai		A	B	C	D	E
ST sluoksnis		NPB	28	29	NPB/28	NPB/29
EQE (%)	[a]	13,6	11,6	15,3	14,0	13,3
	[b]	12,6	11,4	14,8	13,2	13,0
	[c]	9,8	10,4	12,7	12,5	12,2
Srovės efektyvumas (cd/A)	[a]	22,9	18,0	23,3	23,0	22,2
	[b]	21,2	17,6	22,3	22,1	21,6
	[c]	16,4	16,1	19,0	20,5	20,3
Energetinis efektyvumas (lm/W)	[a]	17,5	4,4	13,6	12,5	15,6
	[b]	8,7	3,8	6,8	6,9	9,3
	[c]	5,4	3,0	4,6	5,0	6,7
Įsijungimo įtampa (V)	[d]	4,7	11,3	6,3	6,1	4,8
Maksimalus skaisitis (cd/m ²) prie įtampos, [V]		20461 [15,6]	5638 [21,0]	19064 [18,8]	26213 [21,4]	32957 [15,8]

Čia: [a] maksimalus efektyvumas; [b] nustatytas esant 10^2 cd/m² skaisčiui; [c] nustatytas esant 10^3 cd/m² skaisčiui; [d] įjungimo įtampa, kai išmatuojamas 1 cd/m² skaistis.

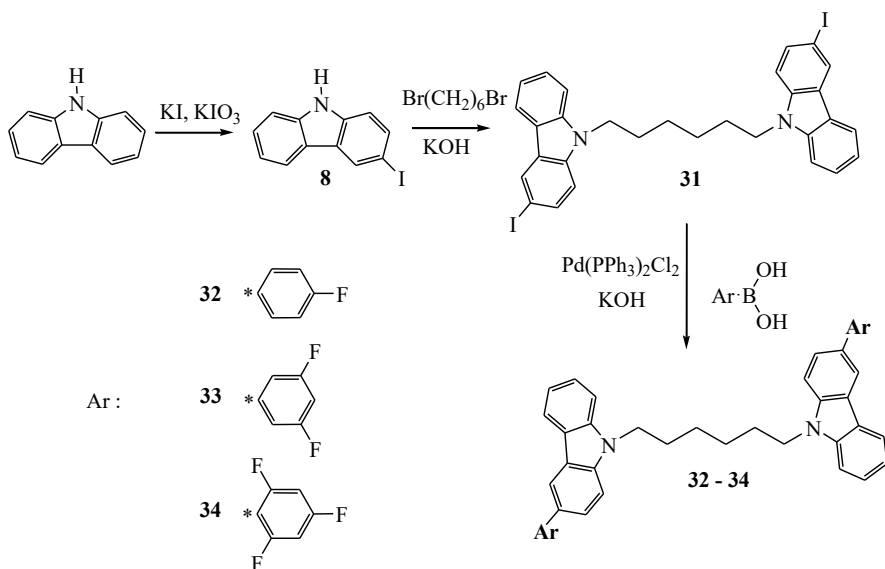
Paveiksle 4.24 (b) pateiktos srovės tankio-įtampos. Prietaisų A, B ir C srovės tankiai išsidėto taip: A(NPB) > C(29) > B(28). Kadangi NPB ir junginio 29 jonizacijos potencialai yra panašūs, o srovės tankiai gerokai skiriasi galima teigti, kad junginio 29 sluoksnis pasižymi blogesnėmis skylių pernašos savybėmis. Santykinai mažas srovės tankis prietaise B(28) atsiranda dėl didesnio barjero teigiamų krūvių injekcijai iš anodo į ST sluoksnį, todėl emiterio sluoksnis nėra visiškai aprūpinamas krūvininkais. Prietaise D(NPB/28) panaudojus du ST medžiagų, kurios turi skirtingus I_p , sluoksnius, barjeras teigiamų krūvių injekcijai iš anodo į ST sluoksnį išnyksta ir šio OLED srovės tankis ir netgi efektyvumas tampa panašus kaip prietaise C(29). Dėl panašios priežasties prietaiso E(NPB/29) srovės tankis prilygsta atitinkamai A(NPB) charakteristikai.

Visų prietaisų efektyvumo kreivės pateiktos 4.24 pav. Charakteristikos (c) ir (d) apibendrintos 4.6 lentelėje. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisas C, kuriame naudojamas junginio 29 ST sluoksnis. Jo efektyvumas yra didesnis nei prietaiso A, kuriame naudojama komercinė ST NPB. Prietaisų B ir C, turinčių junginių 28 arba 29 ST sluoksnius, didžiausi efektyvumai atitinkamai siekė 11,6 % (18,0 cd/A ir 4,4 lm/W) ir 15,3 % (23,3 cd/A ir 13,6 lm/W). PhOLED panaudojus dvigubą ST (NPB/28) sluoksnį, prietaiso D efektyvumas buvo daug didesnis nei B, paminėtina tai, kad nuo 11,3 V iki 6,1V sumažėjo įsijungimo įtampa. Gauti rezultatai patvirtino, kad panaudojus du ST medžiagų, kurios turi skirtingus I_p , sluoksnius, barjeras teigiamų krūvių injekcijai iš anodo į ST sluoksnį labai sumažėja, emiteris geriau aprūpinamas skylėmis, atsiranda krūvininkų balansas ir padidinamas efektyvumas.

4.4. Dvynųjų karbazolo junginių sintezė ir charakterizavimas

4.4.1. Dvynųjų karbazolo junginių turinčių fluorfenil-, difluorfenil- arba trifluorfenilfragmentus sintezė ir charakterizavimas

Anksčiau aprašyti dvynieji karbazolo junginiai, turintys fenil-, naftil- ir bifenilpakaitus, pasižymėjo geromis plėvėdaros ir krūvių pernašos savybėmis⁹⁹. Pavyzdžiui, 1,6-di(3-(1-naftil)-9-karbazolil)heksano ST sluoksnį turintis OLED prietaisas su Alq₃ emiteriu pasiekė 3,4 cd/A srovės efektyvumą ir beveik 8000 cd/m² skaistį. Šio darbo metu taip pat susintetinti dvynieji junginiai, t. y. 4-fluorfenil-, 3,5-difluorfenil- ir 2,4,6-trifluorfenilpakaitus turintys 1,6-di(9-karbazolil)heksano dariniai, kurie gauti iš 1,6-di(3-jod-9-karbazolil)heksano pagal Suzuki reakcijos metodiką, kaip pavaizduota 6 schemeje.



6 schema. 1,6-Di(3-aril-9-karbazolil)heksano junginių sintezė

Pirmoje stadijoje, remiantis Tucherio jodinimo metodika, buvo gautas 3-jod-9H-karbazolas (**8**)¹¹⁶. Kitos sintezės stadijos metu junginio **8** pertekliui reaguojant su 1,6-dibromheksanu, buvo gautas junginys **31**, turintis du 3-jodkarbazol-9-ilfragmentus¹¹⁹. Tiksliniai elektroaktyvūs junginiai **32–34** buvo gauti Suzuki reakcijos metu, 1,6-di(3-aril-9-karbazolil)heksanui reaguojant su 4-fluorfenilboro rūgštis, 3,5-difluorfenilboro rūgštis arba 2,4,6-trifluorfenilboro rūgštis pertekliumi. Junginių struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos ir ¹H BMR spektroskopijos metodais. Medžiagos yra tirpios organiniuose tirpikliuose, t. y. tetrahidrofurane, chloroforme, etilacetate, chlorbenzene.

DSK ir TGA metodais ištirtos junginių **32–34** terminės savybės. Gauti rezultatai pateikti 4.7 lentelėje. Junginių destrukcijos temperatūros buvo 395 °C (**32**), 346 °C (**33**) ir 278 °C (**34**). Esant 5 % masės nuostoliams TGA analizės metu nustatyta, kad šių junginių T_d labai priklausė nuo jų cheminės struktūros. Pavyzdžiui, junginio **32**, turinčio fluorfenilpakaitą, destrukcijos temperatūra buvo didžiausia, o junginio, turinčio trifluorfenilpakaitą, mažiausia.

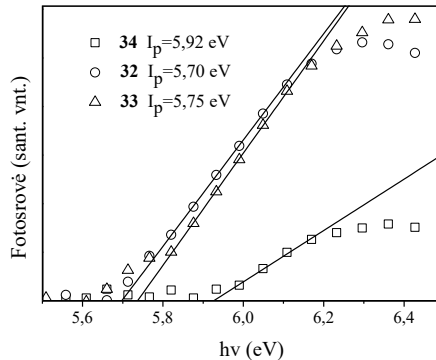
4.7 lentelė. Junginių **32–34** terminės charakteristikos

Junginys	T_1 (°C)	T_s (°C)	T_d (°C)
32	152	54	395
33	86	48	346
34	178	51	278

DSK tyrimo metu nustatytos T_1 ir T_s vertės yra pateiktos 4.7 lentelėje. Visi tiksliniai junginiai **32–34** buvo gauti kaip kristalinės medžiagos. Tačiau DSK tyrimo metodu patvirtinta, kad jie taip pat gali sudaryti amorfinės medžiagas, kai išsilydęs pirmojo kaitinimo metu junginys atšaldomas. Visų gautų junginių **32–34** DSK kreivės buvo panašios. Jie lydėsi pirmojo kaitinimo metu 152 °C (**32**), 86 °C (**33**) ir 178 °C (**34**) temperatūroje, o šaldymo metu suformavo sluoksnius. Antrojo

kaitinimo metu amorfiniai junginiai stiklėjo esant 54 °C (**32**), 48 °C (**33**) ir 51 °C (**34**) temperatūroms. Galima teigti, kad šios grupės medžiagų T_s vertės beveik nepriklausė nuo junginių cheminės sudėties. Gauti rezultatai patvirtino, kad junginiai **32–34** gali sudaryti amorfinės medžiagas. Jos gali būti panaudotos formuojant ant pagrindo plonas amorfinės plėveles.

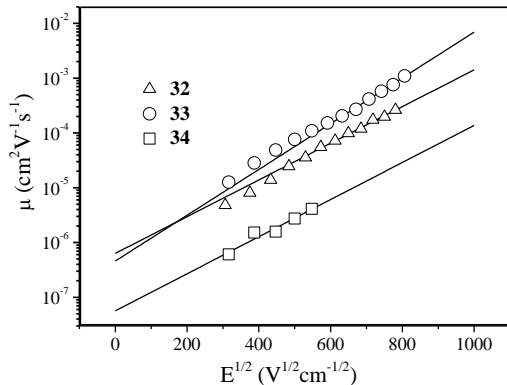
Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuotos susintetintų junginių I_p vertės. 4.25 paveiksle pavaizduoti **32–34** junginių amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės.



4.25 pav. **32–34** junginių amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

Gautos I_p reikšmės priklausė nuo dnyų junginių pakaitų, t. y. nuo fluoro atomų esančių fenilžiede skaičiaus. Mažiausias I_p (5,7 eV) buvo junginio **32**, turinčio 4-fluorfenilpakaitą. Didžiausias I_p (5,92 eV) buvo nustatytas sluoksnyje junginio **34**, turinčio 2,4,6-trifluorfenilpakaitą. Tokia vertė yra panaši į karbazolo junginių, turinčių elektroniškai izoliuotus karbazolo žiedus ($I_p \sim 5,9$ eV)^{113, 68}. Amorfinių junginių **32–33** sluoksniai dėl mažesnio jonizacijos potencialo pasižymėtų geresnėmis skylių injekcijos ir pernešimo savybėmis negu junginys **34**.

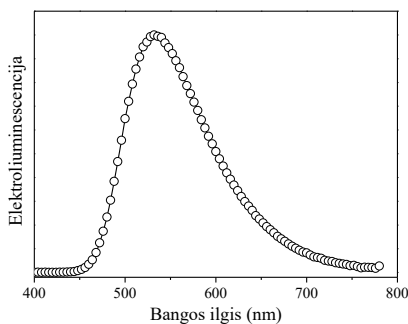
Lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių **32–34** sluoksniuose skylių dreifiniai judriai. Iš gautų matavimų nustatyta, kad teigiami krūvininkai (skylės) yra pernešami plonose junginių **32–34** plėvelėse. 4.26 paveiksle pateiktos skylių dreifinių judrių priklausomybės nuo elektrinio lauko stiprio.



4.26 pav. 32–34 junginių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Junginių **32–34** μ_s svyruoja nuo 4×10^{-6} iki $1,1 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant stipriam elektriniam laukui ir 25°C temperatūrai. Akvaizdu, kad krūvių pernašos savybės priklauso nuo elektroaktyviųjų junginių cheminės sandaros. Didžiausias, krūvių judris buvo nustatytas junginio **33**, turinčio 3-(3,5-difluorfenil)karbazolilo fragmentus, sluoksnyje, esant stipriam elektriniam laukui μ_h siekė $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Junginio **34**, turinčio 3-(2,4,6-trifluorfenil)karbazolilo fragmentus, sluoksnyje krūvių judris buvo mažiausias ir siekė tik $4 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ esant stipriam elektriniam laukui. Gautos junginių sluoksnių I_p ir μ_h vertės patvirtino, kad medžiagos gali būti tinkamos OLED skylių pernašos sluoksniui formuoti.

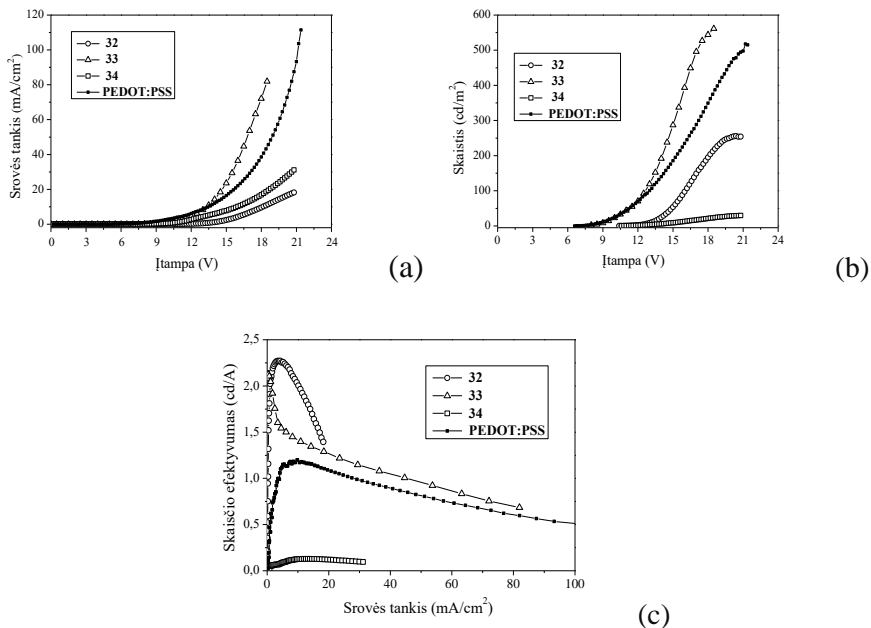
Junginių **32–34** skylių transporto savybės buvo ištirtos OLED prietaisuose, kurių struktūra buvo: ITO/**32–34** /Alq₃/LiF/Al. Palyginimui buvo suformuotas prietaisas su PEDOT:PSS, kurio struktūra buvo: ITO/PEDOT:PSS/Alq₃/LiF/Al. Šiuose prietaisuose ST sluoksnius sudarė junginiai **32–34** arba PEDOT:PSS, Alq₃ sudarė šviesą skleidžiantį ir taip pat elektronus pernešantį sluoksnį. ITO buvo anodas, o plonas LiF sluoksnis panaudotas elektronų injekcijai. Prijungus įtampą, visi prietaisai skleidė ryškiai žalią EL ($\lambda_{\text{maks}} = 512\text{--}520 \text{ nm}$) iš Alq₃ sluoksnio. Prietaiso su **32** junginio ST sluoksniu EL spektras pateiktas 4.27. paveiksle kaip pavyzdys.



4.27 pav Prietaiso ITO/**32**/Alq₃/LiF/Al EL spektras

Iš gautų rezultatų akivaizdu, kad krūvio rekombinacija vyksta tik Alq₃ sluoksniuose. Ilgesnių bangų srityje nepastebėta ekscitų emisija iš ST ar elektronus pernešančio sluoksnio, kuri dažnai pasitaiko prietaisuose naudojant plokščios struktūros ST medžiagas.

4.28 paveiksle pateiktos OLED prietaisų, kurių sudėtyje yra junginių **32–34** arba PEDOT:PSS ST sluoksniai, charakteristikos: srovės tankis-įtampa (a), skaisčių-įtampa (b) ir srovės efektyvumas-srovės tankis (c).



4.28 pav. OLED ITO/**32, 33, 34** arba PEDOT:PSS/ Alq₃/LiF/Al charakteristikos

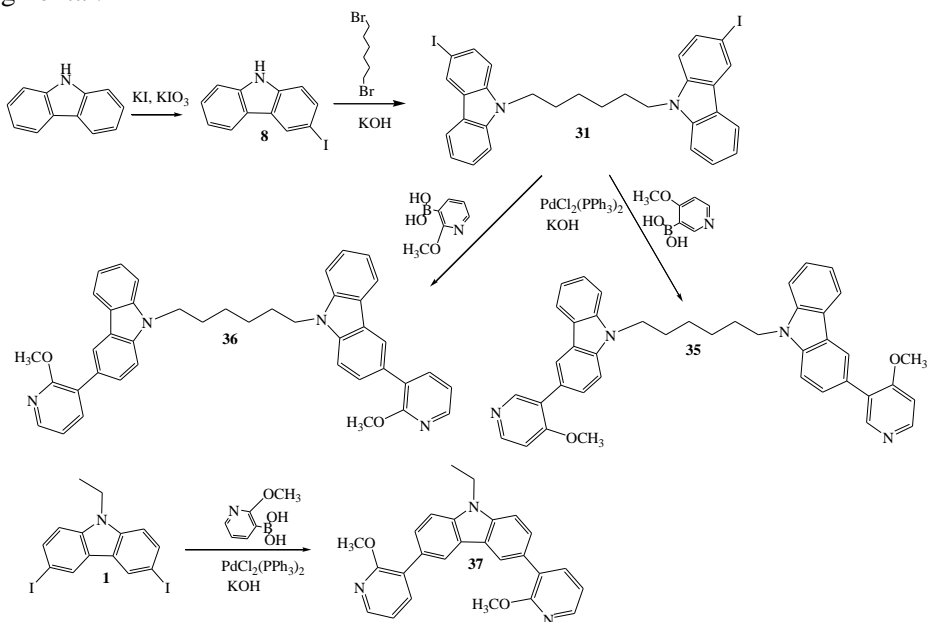
Suformuoti prietaisai su skirtingais ST sluoksniais pasižymėjo gana skirtingomis savybėmis. Prietaisų įjungimo įtampos buvo 7,5–10,5 eV, srovės efektyvumai išsidėstė srityje 0,13–2,27cd/A, o didžiausi skaisčiai srityje 30–560 cd/m² (esant 18–21 V). Prietaisas su **33** junginio ST sluoksniu pasižymėjo geriausiomis savybėmis. Šio prietaiso maksimalus skaisčių tankis buvo 560 cd/m² ir maksimalus fotometrinis efektyvumas buvo 2,1 cd/A. Jo savybės buvo žymiai geresnės nei ST naudojant PEDOT: PSS. Lyginant **32** junginio krūvių pernašos savybes prietaise su anksčiau aprašyto 1,6-bis(3-fenilkarbazol-9-il)heksano savybėmis pastebėta, kad fluoro atomas fenilo žiede neturi didelės įtakos krūvininkų injekcijos / pernašos savybėms⁹⁹.

Elektronų fotoemisijos spektroskopijos rezultatai parodė, kad junginių **32–34** sluoksniai turi aukštas I_p reikšmes, todėl yra didelis skylių pernešimo barjeras iš ITO anodo į junginių **32–34** ST sluoksnius. Norint pagaminti iš dalies optimizuotą OLED, geriausiomis skylių pernašos savybėmis pasižymėjęs junginys **33** buvo panaudotas formuojant prietaisą, kurio struktūra buvo: ITO/PEDOT:PSS /**33**/ Alq₃/(LiF/Al). Jame tarp ITO anodo ir **33** ST sluoksnio buvo suformuotas PEDOT:PSS sluoksnis skylių injekcijai pagerinti ir skylių pernešimo barjerui

sumažinti. Gauto prietaiso įjungimo įtampa sumažėjo iki 6,0 V, maksimalus ryškumas buvo 6200 cd/m², o maksimalus srovės efektyvumas pasiekė 3,4 cd/A. Taigi, po optimizavimo gaunamas apie 60 % efektyvesnis prietaisas. Taip pat galima paminėti tai, kad šio prietaiso charakteristikos yra geresnės nei OLED, turinčio plačiai naudojamo komercinio N,N'-bis(1-naftalen)-N,N'-bis(fenil)benzidino (NPB) ST sluoksnį¹⁴⁵.

4.4.2. Dvynių karbazolo junginių, turinčių metoksipiridinilfragmentus, sintezė ir charakterizavimas

Gauti dvynieji junginiai, kurie aprašyti 4.4.1 skyrelyje, pasižymėjo geromis terminėmis ir plėvėdaros savybėmis, todėl tokią struktūros strategiją nuspręta panaudoti sintetinant bipolinius junginius, kurie naudojami matricomis PhOLED. Buvo susintetinti dvynieji junginiai, turintys metoksipiridinilo fragmentus. Savybėms palyginti taip pat susintetintas 3,6-di(2-metoksi-3-piridinil)-9-etilkarbazolas, kuriame prie karbazolo žiedo prijungiami du elektronakceptoriniai fragmentai.



7 schema. 1,6-Di(3-aryl-9-karbazolil)heksano junginių ir 3,6-di(2-metoksi-3-piridinil)-9-etilkarbazolo sintezė

Metoksipiridinilpakaitus turinčių junginių **35–37** sintezės eiga pavaizduota 7 schemeje. Pradinių junginių **1** ir **31** sintezė yra aprašyta ankstesniuose skyreliuose. Tiksliniai junginiai **35** ir **36** buvo gauti Suzuki reakcijos metu reaguojant junginiui **31** su 6-metoksi-3-piridinilboro rūgšties arba 2-metoksi-3-piridinilboro rūgšties pertekliumi¹²². Savybių palyginimui sintetintas junginys **37** buvo gautas Suzuki reakcijos metu reaguojant 3,6-dijod-9-etilkarbazolui su 2-metoksi-3-pyridinilboro rūgšties pertekliumi. Junginių struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos, ¹H BMR ir ¹³C BMR spektroskopijos metodais.

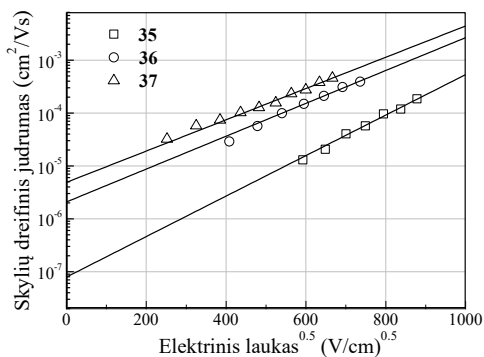
Terminiai junginių **35–37** virsmai išmatuoti DSK, o terminis stabilumas TGA metodais. Gauti rezultatai pateikti 4.8 lentelėje.

4.8 lentelė. Junginių **35–37** terminės charakteristikos

Junginys	T ₁ (°C)	T _s (°C)	T _d (°C)
35	167	51	409
36	146	54	402
37	137	57	353

Junginių **35–37** T_d, esant 5 % masės nuostoliams, buvo 409 °C, 402 °C ir 353 °C. Dėl didesnių molekulinų struktūrų dvynųjų junginių **35–36** destrukcijos temperatūros buvo gerokai aukštesnės negu junginio **37**, kuris tikriausiai sublimuojasi TGA bandymo metu. Sintezės metu gauti junginiai **35** ir **37** yra gaunami kaip kristalinės medžiagos. DSK tyrimo metu nustatytos jų T₁ buvo 167 °C (**35**), 146 °C (**36**) ir 137 °C (**37**), o aušinant bandinius, medžiagos sudarė amorfinius sluoksnius. Junginys **36** po sintezės buvo amorfinė medžiaga. Visų medžiagų T_s vertės buvo 51 °C (**35**), 54 °C (**36**) ir 57 °C (**37**). Du piridinilfragmentus turinčio **37** junginio T_s buvo didžiausia dėl didesnės aromatinės struktūros.

Lėkio trukmės metodu buvo tiriama krivių pernaša junginių **35–37** sluoksniuose. Nustatyta, kad juose galima užfiksuoti tik skylių pernašą, elektronų pernaša nebuvo pastebėtas. 4.29 paveiksle pateiktos junginių **35–37** sluoksnių skylių dreifinių judrių priklausomybės (μ_s) nuo elektros lauko stiprio.

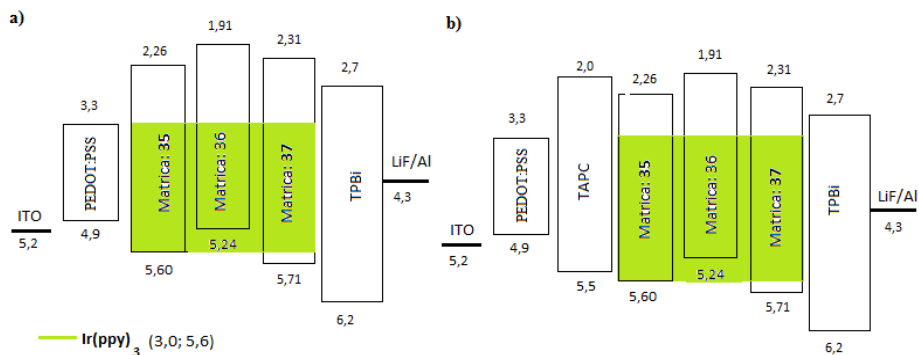


4.29 pav. **35–37** junginių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Junginių **35–37** sluoksniuose skylių judriai išsidėstė tokia tvarka: **35** ($2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) < **36** ($4 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) < **37** ($5 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$). Tikriausiai dėl mažesnės chromoforų koncentracijos medžiagoje ir mažesnės chromoforo konjugacijos dvynųjų junginių **35–36**, skylių judrumas buvo truputį mažesnis negu dipiridinilpakeisto 9-etilkarbazolo. Junginių **36** ir **37**, turinčių 2-metoksi-3-piridinilpakaitus, sluoksniuose nustatytos didesnės μ_s vertės, nes piridino fragmente, orto-padėtyje esantys metoksigrupės elektronai yra lokalizuoti šalia azoto atomo.

Elektrocheminės junginių **35–37** savybės ištirtos CV metodu. Įvertinus išmatuotus junginių oksidacijos potencialus, apskaičiuotos junginių HOMO vertės buvo 5,60 eV (**35**), 5,24 eV (**36**) ir 5,71 eV (**37**). Pasinaudojus HOMO energijų vertėmis ir energetinių lygmenų tarpų vertėmis, kurios nustatomos iš absorbcijos spektrų, buvo apskaičiuotos šių junginių LUMO vertės, kurios yra 2,26 eV (**35**), 1,91 eV (**36**) ir 2,31 eV (**37**). Eksperimentiškai taip pat buvo nustatytos junginių **35–37** tripletinės būsenos energijos. Jos apskaičiuojamos pasinaudojus medžiagų amorfinių sluoksnių fosforescencijos spektrais, kurie registruojami esant 77 K temperatūrai. Nustatyta, kad šių junginių tripletinės būsenos energijos vertės yra 2,71 eV (**35**), 2,71 eV (**36**) ir 2,47 eV (**37**).

Įvertinus junginių **35–37** termines ir optoelektronines charakteristikas, buvo suplanuota juos panaudoti žalios šviesos PhOLED prietaisuose, kurie formuoti ir sukamojo liejimo, ir vakuuminio garinimo būdu. Prietaisų struktūros yra pateiktos 4.30 paveiksle.



4.30 pav. OLED prietaisų, kuriuose emiterio sluoksniuose naudojamos junginių **35-37** matricos su Ir(ppy)₃ spinduoliu, sandaros: (a) prietaisai suformuoti liejant iš tirpalų, (b) prietaisai suformuoti vakuuminio garinimo metu, naudojant papildomą TAPC ST sluoksnį

Sukamojo liejimo būdu gaminti prietaisai (žr. 4.30 a pav.) buvo sudaryti iš 125 nm storio ITO anodo sluoksnio, 35 nm storio PEDOT:PSS ST sluoksnio, 20 nm storio emisinio sluoksnio, kuriame **35–37** matricose disperguojamas Ir(ppy)₃ spinduolis, 32 nm TPBi elektronų pernešančio sluoksnio (ET), 1nm storio LiF sluoksnio elektronų injekcijai ir 100 nm Al katodo. Norint nustatyti optimalią Ir(ppy)₃ koncentraciją, emiterio sluoksnyje buvo naudojami skirtingi spinduolio kiekiai (sv. %). Nustatytos šių prietaisų charakteristikos yra pateiktos 4.9 lentelėje. Pateikiami prietaisų efektyvumai buvo nustatyti esant 100 cd/m² ir 1000 cd/m² skaisčiui ir jį atitinkančiai darbinei įtampai (OV).

4.9 lentelė. OLED prietaisų, kuriuose naudojamos junginių **35–37** matricos, charakteristikos: V_{on} , OV, PE, CE, (EQE) ir didžiausi skaisčiai

Matrica	Spinduolio kiekis (sv. %)	V_{on} (V)	OV (V)	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	Maksimalus skaitis (cd/m ²)
		100/1000 cd/m ²					
35	10	4,6	5,5/7,4	3,5/6,4	6,2/15,0	1,7/4,2	5313
	12,5	5,0	5,6/6,9	9,0/7,9	16,0/17,4	4,4/4,8	7024
	15	5,0	5,6/6,9	12,0/9,5	21,4/21,0	5,9/5,8	7575
	17,5	5,0	5,6/6,7	9,1/9,2	16,2/19,7	4,5/5,4	7733
36	10	4,4	5,2/6,7	13,1/10,3	21,5/21,9	6,0/6,1	10340
	12,5	4,5	4,9/6,2	14,2/13,5	22,6/26,6	6,3/7,4	11240
	15	4,5	5,3/6,7	16,1/13,5	27,0/28,7	7,5/8,0	12000
	17,5	4,6	4,7/6,1	11,3/13,4	17,3/26,0	4,7/7,1	12910
37	10	4,0	4,7/6,3	3,4/8,1	5,2/16,2	1,5/4,6	12990
	12,5	3,7	4,4/5,7	4,5/11,6	6,4/21,0	1,8/5,8	17260
	15	3,7	4,4/5,7	2,4/9,6	3,4/17,6	0,9/4,8	17260
	17,5	3,7	4,3/5,5	3,1/11,9	4,4/20,9	1,2/5,8	16990

Analizuojant rezultatus buvo pastebėta, kad prietaisas, kuriame naudojama **36** matrica su 15 sv. % Ir(ppy)₃ spinduoliu pasiekė didžiausius energetinį (16,1 lm/W) ir srovės (27 cd/A) efektyvumus esant 100 cd/m² skaisčiui. Analogiškos sandaros prietaiso, kuriame naudojama **35** matrica, energetinis ir srovės efektyvumai buvo mažesni – 12 lm/W ir 21,4 cd/A. Naudojant **37** matricą, efektyviausias prietaisas suformuojamas disperguojant emiterio sluoksnyje 12,5 sv. % spinduolį, tačiau šios grupės prietaisuose, esant 100 cd/m² skaisčiui, energetinis ir srovės efektyvumai buvo gerokai mažesni: 4,5 lm/W ir 6,4 cd/A.

Didžiausias prietaiso su junginio **36** matrica efektyvumas gali būti siejamas su tokiais efektais. Pirmiausia, prietaise eksitonai efektyviai formuojasi ir matricoje, ir spinduolyje. Tai nulemia mažesnis skylių injekcijos barjeras iš PEDOT į **36** matricą, negu iš PEDOT:PSS į Ir(ppy)₃ emiterį (žr. 4.30 a pav.). Naudojant kitas matricas, barjerai į matricą ir į spinduolį yra beveik vienodi. Kita priežastis – junginys **36** turėjo aukštą tripletinę būsenos energiją, todėl vyksta efektyvus energijos perdavimas iš matricos į tripletinį spinduolį.

Šių tyrimų metu buvo patvirtinta, kad prietaisų efektyvumas taip pat priklauso nuo tripletinio spinduolio, kuris disperguojamas matricoje, kiekio. Pavyzdžiui, prietaiso su **36** matrica energetinis efektyvumas, matuojant esant 100 cd/m² skaisčiui, išaugo nuo 13,1 iki 16,1 lm/W, kai nuo 10 iki 15 % padidinama Ir(ppy)₃ koncentracija. Tačiau koncentraciją padidinus iki 17,5 %, prietaiso efektyvumas sumažėja iki 11,3 lm/W. Tai gali būti susiję su tripletų susinaikinimu ir koncentraciniu emisijos gesinimu, kai dėl didelės spinduolio koncentracijos vyksta jo agregacija^{146, 147}. Iš 4.9 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad optimali spinduolio koncentracija **35** ir **36** matricoms yra 15 ir 12,5. % sv Ir(ppy)₃.

Siekiant pagaminti didesnio efektyvumo prietaisus **35–37** matricos buvo panaudotos PhOLED formavimui vakuuminio garinimo būdu. Prietaisų konstrukcija ir jų sluoksnių storai buvo analogiški kaip gaminant sukamojo liejimo būdu.

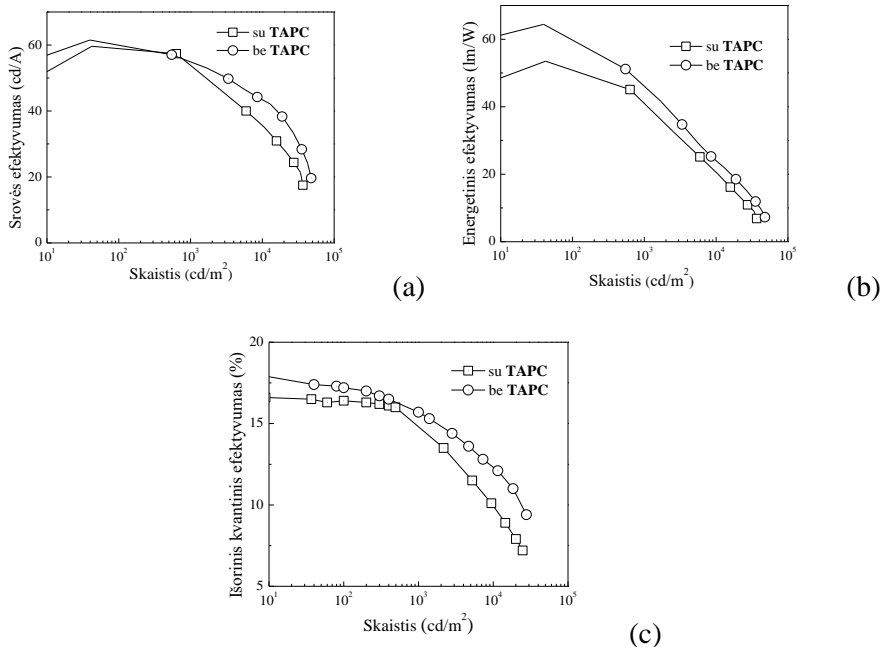
Tiriamųjų prietaisų emisinių sluoksnį sudarė matrica su 10. % sv Ir(ppy)₃. Taip pat buvo suformuoti panašūs prietaisai, turintys papildomą TAPC skyles transportuojantį sluoksnį. Jų struktūra pateikta 4.30 pav. (b). Visų vakuuminio garinimo metodu suformuotų prietaisų charakteristikos pateiktos 4.10 lentelėje. Pateikiami prietaisų efektyvumai buvo nustatyti esant 100 cd/m² ir 1000 cd/m² skaisčiui ir jį atitinkančios darbinės įtampos (OV).

4.10 lentelė. Vakuuminio garinimo būdu suformuotų PhOLED prietaisų charakteristikos: V_{on}, OV, PE, CE, EQE ir prietaisų maksimalūs skaisčiai

Matrica	Papildomas ST sluoksnis	V _{on} (V)	OV (V)	PE (lm/W)	CE (cd/A)	EQE (%)	Maksimalus skaistis (cd/m ²)
		@ 10 cd/m ²	@ 100/1000cd/m ²				
35	-	2,9	3,2/3,9	16,9/17,3	17,3/21,3	4,7/5,8	25810
	TAPC	2,7	3,1/3,7	42,9/30,7	41,8/36,3	11,7/10,2	26070
36	-	3,1	3,5/4,1	52,7/42,7	59,4/55,3	16,4/15,3	36810
	TAPC	2,6	3,1/3,7	62,8/47,4	61/55,4	17,2/15,7	47890
37	-	4,0	4,6/5,9	3,1/1,5	4,5/2,8	2,2/1,7	2181
	TAPC	3,1	3,8/6,0	7,9/3,4	9,5/6,4	3,3/2,6	3964

Vakuuminio garinimo metodu suformuotų plėvelių paviršiaus reljefas yra vienodesnis ir vientisėsnis, todėl gautų prietaisų savybės visada yra geresnės negu formuojamų sukamojo liejimo būdu. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisai, kuriame naudojama **36** matrica su 10. % sv Ir(ppy)₃. Kai skaistis buvo 100 cd/m², šis prietaisas pasiekė 52,7 lm/W energetinį efektyvumą, 59,4 cd/A srovės efektyvumą ir maksimalų 36810 cd/m² skaisčių. Gautos charakteristikos yra 200 %, 240 % ir 40 % didesnės, negu prietaiso, kuriame naudojama junginio **35** matrica. Tačiau prietaisas, kuriame naudota junginio **35** matrica, pasižymėjo geresnėmis savybėmis negu prietaisas su **37** matrica. Esant 100 cd/m² skaisčiui, prietaisas su junginio **37** matrica pasiekė tik 3,1 lm/W energetinį efektyvumą ir 4,5 cd/A srovės efektyvumą. Gauti rezultatai yra 450 % ir 280 % mažesni negu prietaiso, kuriame naudojamas junginys **35**.

OLED prietaisų efektyvumas dar labiau padidėjo tarp PEDOT:PSS sluoksnio ir emisinio sluoksnio įterpus skyles transportuojantį ir elektronus blokuojantį TAPC sluoksnį (žr. 4.10 lentelė). Prietaisuose panaudojus TAPC sluoksnį, sumažėja energijos barjeras skylių injekcijai. Skylės lengviau patenka į emisinį sluoksnį, todėl dauguma eksitonų susidaro Ir(ppy)₃ aplinkoje. 4.31 paveiksle palygintos prietaisų su **36** junginio matrica, turinčių arba neturinčių skyles transportuojantį TAPC sluoksnį, efektyvumai: (a) – srovės efektyvumas, (b) – energetinis efektyvumas ir (c) – išorinis kvantinis efektyvumas.



4.31 pav. PhOLED su 36 matrica, turinčių arba neturinčių skyles transportuojantį TAPC sluoksnį, efektyvumai

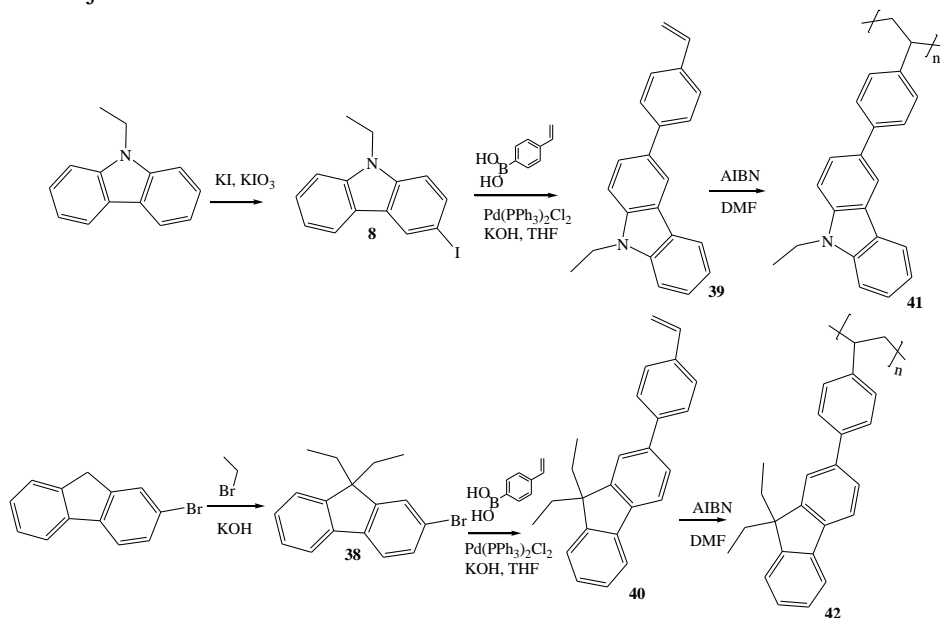
Kaip matyti 4.31 pav., naudojant papildomą TAPC sluoksnį, energetinis efektyvumas padidėja nuo 52,7 iki 62,8 lm/W , srovės efektyvumas padidėja nuo 59,4 iki 61 cd/A , o išorinis kvantinis efektyvumas padidėja nuo 16,4 iki 17,2 %. Prietaisuose taip pat stebimas skaisčio padidėjimas nuo 36810 cd/m^2 iki 47890 cd/m^2 . Suformavus TAPC sluoksnį prietaisuose, kuriuose naudojamos junginių 35 ir 37 matricos, jų efektyvumai ir skaisčiai taip pat padidėjo (žr. 4.10 lentelė). Gauti rezultatai patvirtino, kad prietaisuose suformavus papildomą, skyles pernešantį sluoksnį, OLED prietaisų efektyvumą galima padidinti.

4.5. Vinilfenilfragmentus turinčių monomerų ir jų polimerų sintezė ir charakterizavimas

4.5.1. Elektroaktyvių vinilinių polimerų, turinčių 3-fenilkarbazol-6-il- arba 2-fenilfluoren-7-ilfragmentus, sintezė ir charakterizavimas

4.2.1 skyrelyje aprašyti katijoninės polimerizacijos būdu gauti 3-aril-9-(3-metiloksetan-3-il)metilkarbazolo polimerai pasižymėjo geromis terminėmis, elektroninėmis krūvio pernašos savybėmis, o suformuoti OLED prietaisai, kuriuose polimerai naudoti ST sluoksnyje, pasiekė 2,6–3,3 cd/A srovės efektyvumą. OLED prietaisai su 2,7-diarilfluoreno fragmentus turinčiais polimerais ST sluoksnyje taip pat pasiekė 3,1 cd/A srovės efektyvumą. Atsižvelgiant į ankstesnius rezultatus, buvo suplanuota radikalinės polimerizacijos būdu gauti polimerus, turinčius 3-fenilkarbazol-6-il- arba 2-fenilfluoren-7-ilfragmentus (41–42). Tokios sandaros medžiagos neturi deguonies atomų, kurie suteikia junginiams poliškumą, todėl jų

sluoksniuose turėtų vykti efektyvesnė krūvių pernaša. Junginių sintezė pavaizduota 8 schemeje.



8 schema. Poli{3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo} ir poli{3-(4-vinilfenil)-9,9-diatilfluoreno} sintezė

Pradiniai junginiai, 3-jod-9-etilkarbazolas (**8**) ir 2-brom-9,9-dietilfluorenas (**38**) buvo gauti jodinant 9-etilkarbazolą arba alkilinant 2-bromfluoreną pagal literatūroje aprašytas metodikas^{135, 148}. Vinilfenilgrupės turintys monomerai **39** ir **40** buvo gauti Suzuki reakcijos metu, reaguojant junginiams **8** arba **38** su 4-vinilfenilboro rūgšties pertekliumi. Polimerai **41** ir **42** buvo gauti radikalines polimerizacijos metu, polimerinant **39** ir **40** monomerus azoto atmosferoje ir naudojant 2,2'- azoizobutironitrilo iniciatorių. Mažos molekulinės masės junginiai iš polimerizacijos produktų buvo pašalinti ekstrahuojant metanoliumi Soksleto aparate.

Visų junginių struktūros patvirtintos ¹H BMR spektroskopijos metodu. Masių spektrometrijos metodu patvirtintos tarpinių junginių ir monomerų struktūros. Gauti polimerai yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chloroformas ar THF. Plonas, amorfinės polimerų **41–42** plėvelės ant pagrindo galima formuoti sukamojo liejimo iš tirpalų būdu.

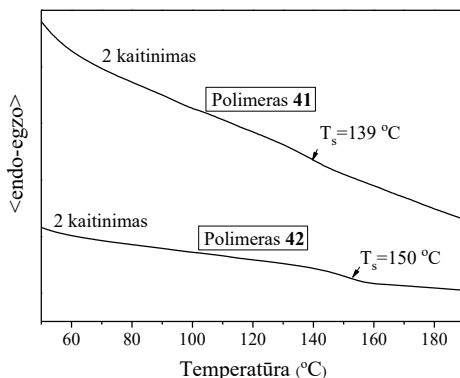
GPC metodu buvo nustatytos polimerų **41–42** M_n ir M_w vertės bei apskaičiuotos PDI reikšmės, kurios pateiktos 4.11 lentelėje.

4.11 lentelė. Junginių **42–41** M_n , M_w ir d vertės

Polimeras	M_n	M_w	PDI
41	2100	1100	1,9
42	3700	1500	2,5

Pastebėta, kad polimerų molekulinės masės priklausė nuo monomeruose prie vinilgrupių esančių chromoforų rūšies. Polimeras **42**, gautas iš monomero **40** turinčio 2-fenilfluoren-7-ilfragmentą, buvo didesnės molekulinės masės nei polimeras **41**. Galima teigti, kad polimerinant 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolą (**39**) gauti tik mažos molekulinės masės polimerai (oligomerai).

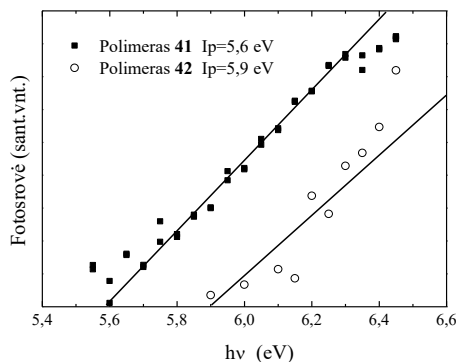
DSK ir TGA metodais ištirtos polimerų **41–42** terminės charakteristikos. Abu junginiai pasižymėjo gana aukštu terminiu stabilumu. Jų T_d buvo 361°C (**41**) ir 354°C (**42**) esant 5 % masės nuostoliams. 4.32 paveiksle pavaizduotos polimerų **41–42** antrojo kaitinimo DSK kreivės.



4.32 pav. Oligomerų **41–42** antrojo kaitinimo DSK kreivės (kaitinimo greitis 20 °C/min)

DSK tyrimas patvirtino, kad gauti oligomerai yra amorfinės medžiagos, turinčios aukštą stiklėjimo temperatūras. Kaitinant bandinius, pastebėtas vienas virsmas skystis-stiklas ties 139 °C (**41**) ir 150 °C (**42**). Kaitinimų cikle tarp -30 °C ir 250 °C lydymosi ar kristalizacijos signalų nepastebėta. Šiek tiek aukštesnė oligomero **42** T_g buvo gauta dėl didesnės šio oligomero molekulinės masės.

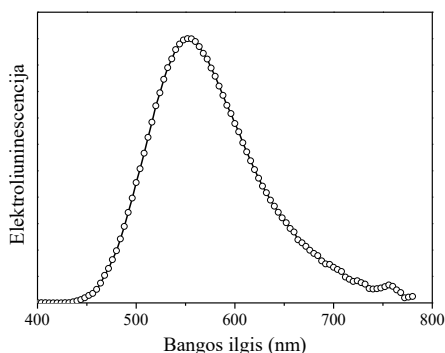
Plonų amorfinių oligomerų **41–42** sluoksnių I_p vertės buvo išmatuotos elektronų fotoemisijos ore metodu. 4.33 paveiksle pavaizduoti šių medžiagų amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės.



4.33 pav. Oligomerų **41–42** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai ir I_p vertės

Nustatyta, kad oligomero **41** sluoksnio I_p vertė yra 0,3 eV mažesnė negu oligomero **42** ir kitų junginių, turinčių nepakeistus karbazolo žiedus¹⁴⁹. Plonos oligomero **41** plėvelės gali būti naudojamos skylių injekcijai / pernešimui optoelektroniniuose prietaisuose. Nors oligomero **42** sluoksnių I_p (5,9 eV) vertė yra didelė, jis dar tinkamas formuojant skyles pernešančius sluoksnius.

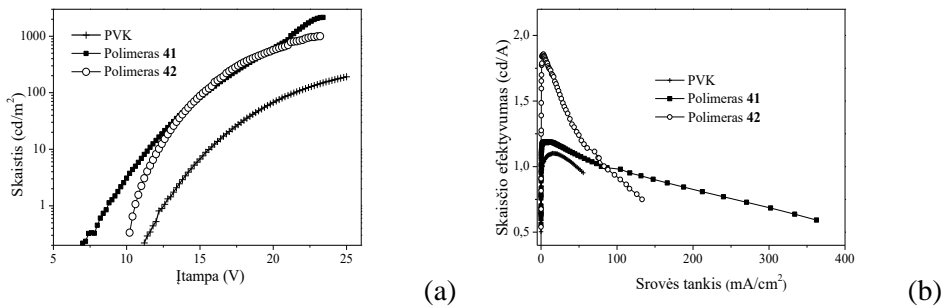
Susintetinti polimerai **41** ir **42** buvo panaudoti OLED prietaisuose. Prietaisai buvo suformuoti naudojant oligomero **41** arba polimero **42** ST sluoksnį ir elektroliuminescencinį, elektronus pernešantį Alq_3 sluoksnį. Savybėms palyginti buvo suformuotas analogiškas prietaisas, kuriame ST sluoksnyje naudotas komercinis ST polimeras – poli(9-vinilkarbazolas) (PVK). Plonas ITO sluoksnis buvo anodu, o katodas buvo sudarytas iš Al ir plono, elektronus injektuojančio, LiF sluoksnio. Bendra prietaisų struktūra buvo: ITO/**41**, **42** arba PVK/ Alq_3 /LiF/Al. OLED prietaiso, kuriame ST sluoksnyje naudotas **42** oligomeras, EL spektras pateiktas 4.34 paveiksle.



5.34 pav. Prietaiso ITO/**42**/ Alq_3 /LiF/Al EL spektras

Ijungus teigiamą įtampą buvo pastebėta ryškiai žalia elektroliuminescencija iš Alq_3 emiterio, kurios maksimumas buvo apie 530 nm^{123, 124}. Gauti rezultatai

patvirtino, kad oligomero **42** sluoksnyje skylių judrumas yra tinkamas teigiamų krūvininkų pernešai į Alq₃ emiterio sluoksnį. Eksipleksų susidarymas tarp ST ir Alq₃ sluoksnio pastebėtas nebuvo.

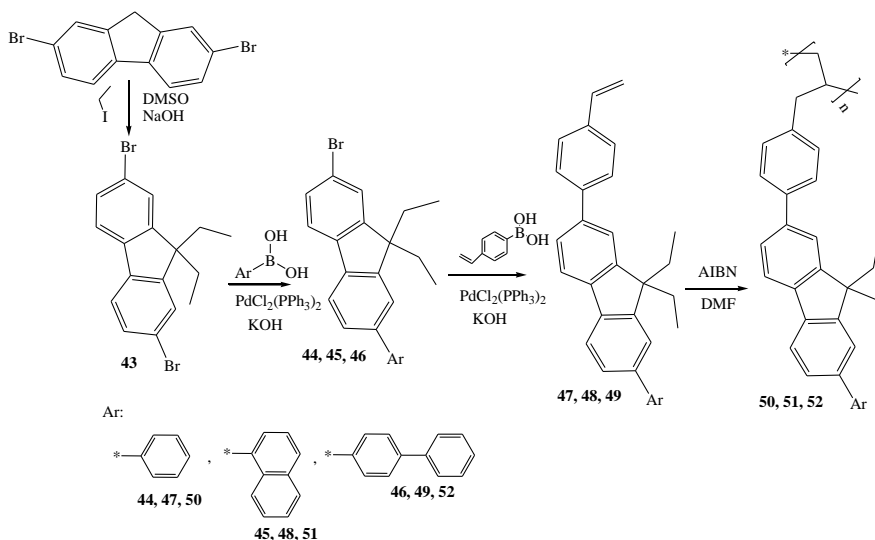


4.35 pav. OLED: ITO/41, 42 arba PVK/ Alq₃/LiF/Al charakteristikos

4.35 paveiksle pateiktos suformuotų OLED charakteristikos: skaisis-įtampa (a) ir srovės efektyvumas-srovės tankis (b). Prietaisų, turinčių oligomero **41** arba **42** ST sluoksnius, įjungimo įtampa buvo 6,8–10 V (įtampa, kuriai esant aptinkama išspinduliuojama šviesa), srovės efektyvumas 1,2–1,9 cd/A, o didžiausias skaisis pasiekė 1000–2150 cd/m² esant 23 V įtampai. Geriausias bendras efektyvumas buvo nustatytas OLED prietaise, kuriame naudotas oligomero **42** ST sluoksnis. Prietaiso skaisis buvo 2150 cd/m², o didžiausias srovės efektyvumas 1,9 cd/A. Toks efektyvumas buvo apie 40 % didesnis negu prietaiso, kuriame naudotas PVK ST sluoksnis. Nors prietaiso su **41** oligomero sluoksniu efektyvumas buvo mažesnis, tačiau pastebėtas didesnis jo stabilumas. 4.35 b paveiksle matyti, kad prietaisui būdingas nedidelis efektyvumo kritimas didėjant srovės tankiui. Pavyzdžiui, esant 300 mA/cm² srovės tankiui ir jį atitinkančiam techniškai reikšmingam 100 cd/m² skaisčiui, prietaiso efektyvumas dar buvo apie 1 cd/A. Šios charakteristikos yra taip pat geresnės negu dvisluoksnio prietaiso, kuriame suformuotas PVK ST sluoksnis.

4.5.2. 2-Aril-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluoreno monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas

4.5.1 Skyrelyje aprašytas poli{2-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} buvo panaudotas OLED prietaise ir pasižymėjo didesniu efektyvumu negu 3-fenilkarbazol-6-ilfragmentus turintis polimeras. Taip pat buvo pasiektas 40 % didesnis prietaiso srovės efektyvumas negu OLED, kuriame naudotas PVK ST sluoksnis. Todėl buvo suplanuota sintetinti 2,7-diarilfluoreno fragmentus turinčius monomerus ir jų polimerus.



9 schema. 2,7-diarilfluoreno fragmentus turinčių monomerų ir jų polimerų sintezė

Poli{2-fenil-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**50**), poli{2-(1-naftil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**51**) ir poli{2-(4-bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas} (**52**) buvo gauti kelių sintezės stadijų metu kaip parodyta 9 schemeje. 2,7-Dibrom-9,9-dietilfluorenas (**43**) gautas alkilinant 2,7-dibromfluoreną jodetanu šarminėje terpėje. Kitos sintezės stadijos metu Suzuki reakcijos sąlygose reaguojant 2,7-dibrom-9,9-dietilfluoreniui su fenilboro rūgštimi, 1-naftilboro rūgštimi arba 4-bifenilboro rūgštimi, buvo gauti tarpiniai junginiai **44–46**, turintys fenil-, 1-naftil- arba 4-bifenilpakaitus. Vinilfenilgrupės turintys monomerai **47–49** buvo gauti paladžiu katalizuojamos Suzuki reakcijos metu reaguojant halogeno atomą turintiems junginiams **44–46** su 4-vinilfenilboro rūgšties pertekliumi. Gauti monomerai **47–49** buvo polimerizuojami azoto atmosferoje radikalinės polimerizacijos metu naudojant 2,2'- azoizobutironitrilo iniciatorių. Po polimerizacijos buvo gauti polimerai **50–52**. Mažos molekulinės masės junginiai iš polimerizacijos produktų buvo pašalinti juos ekstrahuojant metanoliu Soksleto aparate. Susintetintų junginių struktūros patvirtintos masių spektrometrijos (tik mažamolekuliniai dariniai) ir ^1H BMR spektroskopijos metodais. Gauti polimerai yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chloroformas arba THF.

GPC metodu buvo nustatytos gautų polimerų **50–52** molekulinės masės. M_n ir M_w vertės bei apskaičiuoti PDI pateikti 4.12 lentelėje.

4.12 lentelė. Junginių **50–52** M_n , M_w ir PDI vertės

Oligomeras	M_n	M_w	PDI
50	15800	3330	4,7
51	5090	2760	1,8
52	4990	2970	1,7

Iš gautų duomenų nustatyta, kad polimerizacijos metu buvo gauti nedidelės molekulinės masės polimerai, kuriuos galima būtų vadinti oligomerais. Oligomerų **50–52** molekulinės masės šiek tiek priklausė nuo monomeruose esančių chloromoforų sandaros. Polimerinant monomerą **47**, kuris turi 2,7-difenilfluoren-7-ilfragmentus, buvo gautas didesnės molekulinės masės oligomeras, negu polimerinat monomerus **48** ir **49**, kurių struktūroje yra naftil- arba bifeniilpakaitai.

DSK ir TGA metodais ištirtos monomerų **47–49** ir jų oligomerų **50–52** terminės charakteristikos. Monomerų **47–49** terminės savybės pateiktos 4.13 lentelėje, o oligomerų **50–52** terminės charakteristikos pateiktos 4.14 lentelėje. Buvo nustatyta, kad oligomerai **50–52** pasižymėjo daug didesniu terminiu stabilumu ($> 390\text{ }^{\circ}\text{C}$), negu monomerai **47–49** ($275\text{--}350\text{ }^{\circ}\text{C}$) esant 5 % masės nuostoliams. Tačiau reikia paminėti, kad TGA eksperimento metu prasideda vinilinių monomerų **47–49** terminė polimerizacija ir nustatomos polimerizuotų produktų T_d vertės.

4.13 lentelė. Monomerų **47–49** T_i , T_s , T_{pol} ir T_d vertės

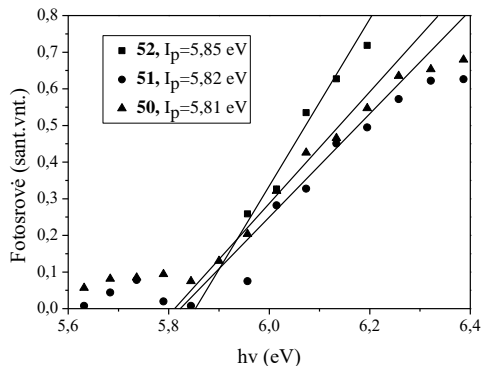
Monomeras	T_i , $^{\circ}\text{C}$	T_s , $^{\circ}\text{C}$	T_{pol} , $^{\circ}\text{C}$	T_d , $^{\circ}\text{C}$
47	125	95	178	275
48	157	92	190	290
49	173	111	200	350

Monomerai **47–49** gauti sintezės metu buvo kaip kristalinės medžiagos. Pirmojo DSK kaitinimo metu jie lydėsi $125\text{ }^{\circ}\text{C}$, $157\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $173\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Eksperimento metu buvo pastebėta, kad šie, vinilfunkcines grupes turintys monomerai, gali būti termiškai polimerizuojami. Jų terminė polimerizacija prasideda $178\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**47**), $190\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**48**) ir $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**49**) temperatūroje. Po pirmojo DSK kaitinimo susidarę polimerizacijos produktai **47–49** suformavo amorfinės būsenos medžiagas. Antro DSK kaitinimo metu nustatytos jų T_s buvo $95\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**47** polimerizacijos produktas), $92\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**48** polimerizacijos produktas) ir $111\text{ }^{\circ}\text{C}$ (**49** polimerizacijos produktas).

Oligomerai **50–52** buvo gauti kaip amorfinės medžiagos, turinčios gana dideles stiklėjimo temperatūras, kurias išsidėstė nuo $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ iki $185\text{ }^{\circ}\text{C}$ (žr. 4.14 lentelė). Akivaizdu, kad oligomeras **50**, kurio molekulinė masė buvo didžiausia, turėjo taip pat didžiausią T_s vertę. Oligomerų **51** ir **52**, kurių molekulinės masės buvo panašios, T_s vertės yra artimos $151\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir $159\text{ }^{\circ}\text{C}$.

4.14 lentelė. Oligomerų **50–52** T_s ir T_d vertės

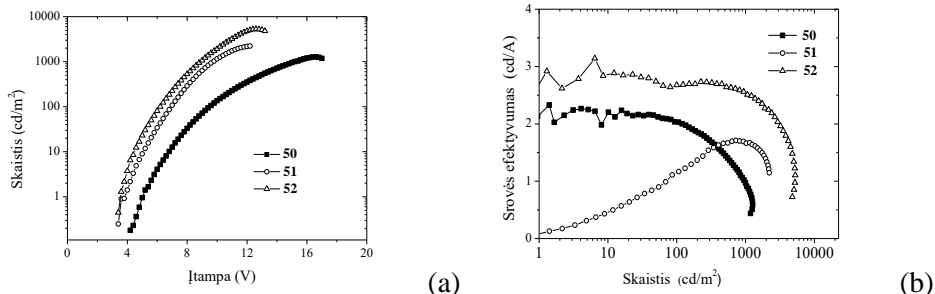
Oligomeras	T_s , $^{\circ}\text{C}$	T_d , $^{\circ}\text{C}$
50	185	400
51	151	390
52	159	400



4.36 pav. Oligomerų **50–52** amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai ir I_p vertės

Oligomerų **50–52** plonų amorfinių sluoksnių I_p vertės, kurios buvo nustatytos iš elektronų fotoemisijos spektrų, yra pateiktos 4.36 paveiksle. Galima pastebėti, kad visų oligomerų sluoksnių I_p buvo panašūs ir išsidėstė nuo 5,81 eV iki 5,85 eV. Tokios jonizacijos potencialų vertės tinkamos norint oligomerus panaudoti formuojant skyles pernešančius sluoksnius OLED prietaisuose, kuriuose naudojamas Alq_3 emiteris.

Oligomerų **50–52** skylių pernešimo savybės buvo išbandytos elektroluminescuojančiuose OLED prietaisuose, kurie buvo suformuoti naudojant Alq_3 kaip elektroluminescuojantį, elektronus pernešantį sluoksnį. Al su plonu LiF sluoksniu buvo naudojami kaip katodas su elektronus injektuojančiu sluoksniu. Bendra prietaiso struktūra buvo: ITO/**50, 51** arba **52**/ Alq_3 /LiF/Al. Suformuotiems prietaisams prijungus teigiamą įtampą pastebėta šviesiai žalia elektroluminescencija iš Alq_3 sluoksnio, kurios maksimumas yra ties 520 nm. Tai rodo, kad skylių injekcija ir šių krūvininkų pernaša oligomerų **50–52** ST sluoksniuose buvo tinkama, kad krūvininkų rekombinacija įvyktų Alq_3 emiterio sluoksnyje. 4.37 paveiksle pateiktos suformuotų OLED prietaisų charakteristikos: skaitis-įtampa (a) ir srovės efektyvumas-skaistis (b).



4.37 pav. OLED: ITO/**50, 51** arba **52**/ Alq_3 /LiF/Al charakteristikos

Tyrinėtų OLED prietaisų įjungimo įtampos buvo 3,6–5,2 V, maksimalūs skaisčiai išsidėstė srityje 1270–5290 cd/m^2 , o srovės efektyvumai buvo 1,7–3,1 cd/A .

Prietaisai pasižymėjo geresnėmis charakteristikomis negu OLED, kuriame suformuotas PVK ST sluoksnis. Jo charakteristikos yra aprašytos 4.5.1 skyrelyje. Oligomeras **50**, turintis mažiausią I_p (5,84 eV) vertę ir aukštą T_s (159 °C), pasiekė geriausią bendrą efektyvumą. Prietaiso skaitis pasiekė beveik 5300 cd/m², o didžiausias srovės efektyvumas buvo 3,1 cd/A. Galima paminėti, kad šios charakteristikos buvo nustatytos neoptimizuotuose OLED įrenginiuose. Prietaisų charakteristikos pagerėtų optimizavus sluoksnių storius ir formavimo sąlygas.

Palyginus OLED: ITO/ **41–42**, **50–52** /Alq₃/LiF/Al charakteristikas, kuriuose ST sluoksniams buvo panaudoti oligomerai gauti radikalinės polimerizacijos būdu, galima teigti kad prietaisas su oligomero **50** ST sluoksniu pasiekė didžiausią srovės efektyvumą 3,25 cd/A. Taip pat galima paminėti tai, kad prietaisų su oligomerų **50–52**, turinčių didesnes π konjuguotas sistemas, ST sluoksniais srovės efektyvumai buvo didesni negu prietaisų su oligomerų **41–42** ST sluoksniais.

Išanalizavus tokios pat struktūros prietaisų charakteristikas, kuriuose ST sluoksnius sudaro susintetinti oligomerai, galima teigti, kad didžiausius efektyvumus pasiekė prietaisai su oligomerų **14–17** ST sluoksniais. Jų srovės efektyvumai svyravo nuo 2,6 cd/A iki 3,3 cd/A.

5. REZULTATŲ APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS

1. Suzuki kopuliavimo reakcijų metu gauti 3,6-diaril-9-alkilkarbazolo dariniai, turintys fenil-, naftil-, bifenil- arba 4-vinilfenilfragmentus. Patvirtintos gautų junginių struktūros, ištirtos terminės, optoelektroninės bei krūvininkų transportavimo savybės ir nustatyta, kad:

1.1 Sintetinių mažamolekulinių junginių išeigos priklauso nuo reakcijoje naudojamos boro rūgšties. 4-Vinilfenilboro rūgštis ir susidarantis bifunkcinis vinilinis monomeras yra linkę polimerizuotis, todėl 3,6-di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo išeiga siekia tik 10 %.

1.2 Junginių destrukcijos temperatūros yra gana aukštos ir išsidėsto srityje nuo 350 °C iki 404 °C. Jie suformuoja plonas amorfines plėveles, kurių stiklėjimo temperatūros siekia 50–62 °C. 3,6-Di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas, terminio charakterizavimo metu vykstant terminiai polimerizacijai, sudaro tinklinį polimerą.

1.3 Junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės priklauso nuo pakaitų, esančių karbazole žiede, cheminės sandaros ir svyruoja nuo 5,5 iki 5,8 eV. Di(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo sluoksnyje skylių dreifinis judris viršija 10^{-4} cm²/(V·s) esant $3,3 \times 10^5$ V/cm elektros lauko stipriui.

1.4 Junginys, turintis 4-vinilfenilpakaitus yra tinkamas netirpūs, skyles transportuojančio, elektronus blokuojančio sluoksniu formavimui terminės polimerizacijos būdu gaminant visų pagrindinių šviesos spalvų fosforescuojančius šviestukus. Panaudojus tokį sluoksnį, gerokai padidunami visų pagrindinių šviesos spalvų prietaisų efektyvumai.

2. Susintetintos ir apibūdintos dvi, oksetanilgrupės turinčių monomerų ir jų polimerų grupės, turinčios įvairius arilpakaitus prie karbazolo heterociklo. Polimerų krūvininkų transporto savybės ištirtos šviestukuose su žalios šviesos Alq₃ emitteriu, o poli{3,6-difenil-9-[6-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)heksil]karbazolas} panaudotas kaip skylių pernašos medžiaga šviesą skleidžiančiose elektrocheminėse celėse. Nustatyta, kad:

2.1 Katijoninės polimerizacijos metu gaunami mažos molekulinės masės polimerai (oligomerai), kurių išeigos didesnės nei 70 %.

2.2 Susintetinti oligomerai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis. Jų destrukcijos temperatūros svyravo nuo 356 °C iki 431 °C, o stiklėjimo temperatūros nuo 66 °C iki 175 °C ir priklausė nuo oligomero molekulinės masės ir cheminės sandaros.

2.3 Oligomerų sluoksnių I_p vertės patvirtino, kad tokie sluoksniai tinkami skylių injekcijai ir pernašai organiniuose šviestukuose. Prietaisas su 3,6-di(4-bifenil)karbazolilfragmentus turinčio oligomero skyles pernešančiu sluoksniu pasiekė 2630 cd/m² maksimalų skaitį ir 2,3 cd/A srovės efektyvumą.

3. Susintetinti ir charakterizuoti 2-(4-arilfenil)-9-heksilkarbazolo dariniai, turintys naftil-, bifenil- ir pirenilpakaitus. Nustatyta, kad:

3.1 Šių junginių stiklėjimo temperatūros yra intervale nuo 58 °C iki 136 °C, o destrukcijos temperatūros artimos 340 °C.

3.2 Junginių sluoksnių jonizacijos potencialai svyruoja nuo 5,49 iki 5,79 eV.

3.3 2-(4-(1-Naftil)fenil)-9-heksilkarbazolas ir 2-(4-(piren-1-il)fenil)-9-heksilkarbazolas yra tinkami skyles pernešantiems sluoksniams formuoti raudonos šviesos fosforescencuojančiuose organiniuose šviestukuose. Prietaisas su 2-(4-(piren-1-il)fenil)-9-heksilkarbazolo sluoksniu pasiekė didžiausią 26,1 cd/A srovės efektyvumą ir didžiausią 19,1 lm/W energetinį efektyvumą.

4. Daugiastadinės sintezės metu gauti dvynieji karbazolo junginiai, turintys fluorfenil-, difluorfenil-, trifluorfenil- ir metoksipiridinilfragmentus. Ištyrus šių medžiagų termines ir optoelektronines savybes ir panaudojus jas organiniuose šviestukuose, nustatyta, kad:

4.1 Junginiai yra termiškai stabilūs ir sudaro homogeniškus amorfinius sluoksnius, kurių stiklėjimo temperatūros yra artimos 50 °C.

4.2 Fluorfenil- arba difluorfenilpakaitus turinčių junginių sluoksniai pasižymėjo geresnėmis skylių injekcijos ir pernašos savybėmis negu trifluorfenilpakaitus turinčio junginio sluoksniu. Sluoksniuose skylių dreifiniai judriai pasiekia nuo $4 \times 10^{-6} \times 10^{-3}$ iki $1,1 \times 10^{-3}$ cm²/(V·s) vertes esant aukštam elektriniam laukui ir 25 °C temperatūrai.

4.3 1,6-Di[3-(2-metoksi-3-piridinil)-9-karbazolil]heksanas yra labai efektyvi matrica žalios šviesos tripletiniam emiteriui formuojant fosforescuojančius organinius šviestukus. Efektyviausio prietaiso energetinis efektyvumas buvo 62,8 lm/W, srovės efektyvumas siekė 61 cd/A, o skaitis buvo didesnis nei 47800 cd/m².

5. Susintetinti ir charakterizuoti vinilfenilfragmentus turintys monomerai ir polimerai. Patvirtintos gautų junginių struktūros, iširtos jų terminės ir optoelektroninės savybės, skyles transportuojantys polimerai panaudoti organiniuose šviestukuose su žalios šviesos Alq₃ emiteriu ir nustatyta, kad:

5.1 Radikalinės polimerizacijos metu buvo gauti mažos molekulinės masės polimerai (oligomerai). Gautų oligomerų išeigos buvo mažesnės negu sintetinamų katijoninės polimerizacijos būdu.

5.2 Oligomerai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu ir suformavo homogeniškus amorfinius sluoksnius, kuriems būdingos aukštos stiklėjimo temperatūros nuo 139 °C iki 185 °C.

5.3 Oligomerų, turinčių pakeistus karbazolilfragmentus, sluoksnių jonizacijos potencialai (apie 5,6 eV) yra mažesni už oligomerų, turinčių pakeistus fluorenilfragmentus jonizacijos potencialus (apie 5,8 eV).

5.4 Geriausias charakteristikas pasiekė šviestukas, kurio skyles pernešančiame sluoksnyje buvo panaudotas poli{2-(4-bifenil)-7-(4-vinilfenil)-9,9-dietilfluorenas}. Šio prietaiso įjungimo įtampa tik 3,6 V, maksimalus srovės efektyvumas pasiekė 3,1 cd/A, o didžiausias skaitis buvo didesnis nei 5300 cd/m².

LITERATŪRA

- 1 . TOMKEVICIENE, A., et al. Dimethyldiphenylamino-substituted carbazoles as electronically active molecular materials. *Dyes and Pigments*. 2013, 96, 574-580. ISSN 0143-7208.
- 2 . KROTKUS, K., et al. Pyrenyl-functionalized fluorene and carbazole derivatives as blue light emitters. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012, 116, 7561-7572. ISSN 1932-7455.
- 3 . ZHANG, T., DAI, H., LI, J. Novel carbazole/anthracene hybrids for efficient blue organic light-emitting diodes. *Displays*. 2013, 34, 447-451. ISSN 0141-9382.
- 4 . RYAN, A., et al. Carbazole-linked porphyrin dimers for organic light emitting diodes: Synthesis and initial photophysical studies. *Tetrahedron*. 2011, 67, 8248-8254. ISSN 0040-4020.
- 5 . KWON, K. J., et al. N-Arylation of carbazole by microwave-assisted ligand-free catalytic CuI reaction. *Tetrahedron*. 2011, 67, 4820-4825. ISSN 0040-4020.
- 6 . JOU, J. H., et al. Wet-process feasible novel carbazole-type molecular host for high efficiency phosphorescent organic light emitting diodes. *Journal of Material Chemistry C*. 2014, 2, 8707-8714. ISSN 2050-7534.
- 7 . SHIN, M. H., et al. New synthesis of highly potential efficient bluish-green electroluminescent materials based on 1,3,4-oxadiazole-triazolopyridinone-carbazole derivatives for single-layer devices. *Heteroatom Chemistry*. 2006, 17, 160-165. ISSN 1098-1071.
- 8 . NAGARAJAN, N., et al. A combined experimental and theoretical investigation of imidazole-carbazole fluorophores. *Journal of Luminescence*. 2014, 147,111-120. ISSN 0022-2313.
- 9 . WANG, H. Y., et al. Synthesis and characteristics of novel benzothiazol-pyrazoline derivatives containing carbazole. *Synthetic Metals*. 2012, 162, 241-246. ISSN 0379-6779.
- 10 . BAHY, A., CHEMLI, M., HASSINE, B. B. Synthesis and characterization of new carbazole-based materials for optoelectronic applications. *Tetrahedron Letters*. 2013, 54, 4026-4029. ISSN 0040-4039.
- 11 . LEE, S. J., et al. High-Efficiency Deep-Blue Light-Emitting Diodes Based on Phenylquinoline/Carbazole-Based Compounds. *Advanced Functional Materials*. 2008, 18, 3922-3930. ISSN 1616-3028.
- 12 . MATOLIUKSTYTE, A., et al. Carbazole-containing enamines as charge transport materials for electrophotography. *Synthetic Metals*. 2008, 158, 462-467. ISSN 0379-6779.
- 13 . PUODZIUKYNAITE, E., et al. Carbazole-based bis(enamines) as effective charge-transporting amorphous molecular materials. *Synthetic Metals*. 2008, 158, 993-998. ISSN 0379-6779.
- 14 . SIMOKAITIENE, J., et al. Synthesis and properties of glass-forming phenothiazine and carbazole adducts. *Dyes and Pigments*. 2008, 79, 40-47. ISSN 0143-7208.
- 15 . 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*. 2010, 34, 2685-2690. ISSN 1369-9261.
- 16 . LENGVINAITE, S., et al. Electro-active monomers and polymers containing 3-arylcarbazol-9-yl fragments. *Synthetic Metals*. 2010, 160, 1962-1967. ISSN 0379-6779.

- 17 . YUAN, J. B., et al. Synthesis and characterization of novel star-shaped pyridine cored compounds with alternating carbazole and triphenylamine moieties. *Science Direct*. 2008, 19, 647-650. ISSN 1076-6332.
- 18 . CHANG, C. H., et al. Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host. *Dyes and Pigments*. 2015, 122, 257-263. ISSN 0143-7208.
- 19 . KRUCAITE, G., et al. 3-Aryl substituted 9-alkylcarbazoles as tailored building blocks for hole transporting materials of OLEDs. *Synthetic Metals*. 2012, 162, 1079-10863. ISSN 0379-6779.
- 20 . LIN, S. L., et al. Highly efficient carbazole- π -dimesitylborane bipolar fluorophores for nondoped blue organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*. 2008, 20, 3947-3952. ISSN 1521-4095.
- 21 . LENGVINAITE, S., et al. Oxetanyl-functionalized 9-aryl[3,3']bicarbazolyl derivatives as building blocks for electro-active polymers. *Journal of Polymer Research*. 2011, 18, 731-737. ISSN 1572-8935.
- 22 . WANG, P., et al. Small molecules with pyridine backbone modified with carbazole, fluorine and bromine for white light-emitting diode applications. *Displays*. 2013, 34, 320-325. ISSN 0141-9382
- 23 . FU, H. Y., et al. *N*-Aryl carbazole derivatives for non-doped red OLEDs. *Synthetic Metals*. 2006, 156, 809-814. ISSN 0379-6779.
- 24 . CHENG, S. H., et al. Fine-tuning the balance between carbazole and oxadiazole units in bipolar hosts to realize highly efficient green PhOLEDs. *Organic Electronics*. 2013, 14, 1086-1093. ISSN 1566-1199.
- 25 . KIM M., & LEE J. Y. Synthesis of 3-substituted carbazole derivative as a host material for deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Synthetic Metals*. 2013, 181, 18-22. ISSN 0379-6779.
- 26 . CHEN, M. Y., et al. Carbazole-benzimidazole hybrid bipolar host materials for highly efficient green and blue phosphorescent OLEDs. *Journal of Material Chemistry*. 2011, 21, 14971-14978. ISSN 2050-7534.
- 27 . BYEON, S. Y., et al. Carbazole-carboline core as a backbone structure of high triplet energy host materials. *Dyes and Pigments*. 2015, 120, 258-264. ISSN 0143-7208.
- 28 . CHENG, C. H., et al. A dicarbazole-triazine hybrid bipolar host material for highly efficient green phosphorescent OLEDs. *Journal of Material Chemistry*. 2012, 22, 3832-3838. ISSN 2050-7534.
- 29 . CHENG, S. H., et al. Highly twisted biphenyl-linked carbazole-benzimidazole hybrid bipolar host materials for efficient PhOLEDs. *Journal of Material Chemistry*. 2014, 10, 1-29. ISSN 2050-7534.
- 30 . 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, 10563-10572. ISSN 1521-3765.
- 31 . SEREVICIUS, T., et al. Enhanced electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence from a carbazole-triazine derivative. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2013, 15, 15850. ISSN 1463-9076.

- 32 . LIU, R., et al. Synthesis, optical properties and crystal structures of carbazole end-capped phenylene ethynylene blue light-emitting materials. *Journal of Luminescence*. 2010, 130, 1183-1188. ISSN 0022-2313.
- 33 . LIU, R., et al. Synthesis and luminescent properties of carbazole end-capped phenylene ethynylene compounds. *Journal of Luminescence*. 2012, 132, 191-197. ISSN 0022-2313.
- 34 . GUAN, M., et al. The host materials containing carbazole and oxediazole fragments for red triplet emitter in organic light-emitting diodes. *Science Direct*. 2006, 7, 330-336. ISSN 1076-6332.
- 35 . CHIU, T. L., et al. High-efficiency blue phosphorescence organic light-emitting diode with ambipolar carbazole–triazole host. *Journal of Physical Chemistry*. 2015, 119,16846-16852. ISSN 1932-7455.
- 36 . JOAN, S. K., et al. Novel carbazole derivative as a host material for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2015, 114, 146-150. ISSN 0143-7208.
- 37 . ZHUANG, J., et al. Novel ternary bipolar host material with carbazole, triazole and phosphine oxide moieties for high efficiency sky-blue OLEDs . *New Journal of Chemistry*. 2014, 38, 650-656. ISSN 1369-9261.
- 38 . MOON, B. J., et al. Synthesis, photophysical and electro-optical properties of bis-carbazolyl methane based host material for pure-blue phosphorescent OLED. *Journal of Luminescence*. 2012, 132, 2557-2560. ISSN 0022-2313.
- 39 . JUN, J. W., et al. Synthesis of a dibenzothiophene/carboline/carbazole hybrid bipolar host material for green phosphorescent OLEDs. *Synthetic Metals*. 2016, 213, 7-11. ISSN 0379-6779.
- 40 . LIU, X. K., et al. A new multifunctional triazine-carbazole compound with high triplet energy for high-performance blue fluorescence, green and red phosphorescent host, and hybrid white organic light-emitting diodes. *Israel Journal of Chemistry*. 2014, 54, 952-957. ISSN 1869-5868.
- 41 . OUYANG, X. H., & H. P. ZENG. High brightness blue luminescent material with hole-transporting ability of 9-(pyren-1-yl)-9H-carbazole. *Chinese Journal of Chemical Physics*. 2011, 24, 40-46. ISSN 1674-0068.
- 42 . JEONG, S., et al. Synthesis and electro-optical properties of carbazole-substituted pyrene derivative. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*. 2011,11, 4351-4356. ISSN 1533-4880.
- 43 . LEE, D. R., C. W. LEE, & J. Y. LEE. High triplet energy host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes derived from carbazole modified orthophenylene. *Journal of Material Chemistry C*. 2014, 2, 7256-7263. ISSN 2050-7534.
- 44 . LEE, C. W., & J.Y LEE. Carbazole modified terphenyl based high triplet energy host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2014, 101, 150-155. ISSN 0143-7208.
- 45 . LEE, C. W., & J.Y LEE. Pyridine and carbazole modified biphenyl as a host for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2014, 109, 1-5. ISSN 0143-7208.
- 46 . LEE, C. W., K.S YOON & J.Y LEE. Synthesis and device application of hybrid host materials of carbazole and benzofuran for high efficiency solution processed blue

- phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2013, 14, 1009-1014. ISSN 1566-1199.
- 47 JEON, Y. M., et al. Orange phosphorescent organic light-emitting diodes based on spirobenzofluorene type carbazole derivatives as a host material. *Dyes and Pigments*. 2011, 89, 29-36. ISSN 0143-7208.
- 48 . JANG, S. E., et al. Stable efficiency roll-off in red phosphorescent organic light-emitting diodes using a spirofluorene–benzofluorene based carbazole type host material. *Journal of Luminescence*. 2010, 130, 2184-2187. ISSN 0022-2313.
- 49 . LI, J., et al. Synthesis and characterization of novel 2,7-carbazole derivatives for blue light-emitting diodes. *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. 2014, 25, 1970-1975. ISSN 0957-4522.
- 50 . SHEN, J. Y., et al. Ambipolar conductive 2,7-carbazole derivatives for electroluminescent devices. *Advanced Functional Materials*. 2007, 17, 983-995. ISSN 1616-3028.
- 51 . LI, L. J., BAI, F. Q. & H. X. ZHANG. Theoretical studies of the structural, electronic and optical properties of carbazole-based compounds. *Journal of Physical Organic Chemistry*. 2012, 25 334-342. ISSN 1099-1395.
- 52 . WANG, H. Y., et al. Topological Arrangement of Fluorenyl-Substituted Carbazole Triads and Starbursts: Synthesis and Optoelectronic Properties. *Journal of Physical Chemistry*. 2011, 115, 6961-6965. ISSN 1932-7455.
53. TOMKEVICIENE, A., et al. Structure-properties relationship of carbazole and fluorene hybrid trimers: experimental and theoretical approaches. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, 16, 13932-13942. ISSN 1463-9076.
- 54 . BARONAS, P., et al. Differently linked fluorene-carbazole triads for light amplification. *Dyes and Pigments*. 2015, 123, 370-379. ISSN 0143-7208.
- 55 . GUDEIKA, D., et al. Charge-transporting blue emitters having donor and acceptor moieties. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2016, 315, 121-128. ISSN 1010-6030.
- 56 . KONIDENA, R. K., et al. Phenothiazine decorated carbazoles: effect of substitution pattern on the optical and electroluminescent characteristics. *Journal of Organic Chemistry*. 2015, 80, 5812-5823. ISSN 0022-3263.
- 57 . QI, T., et al. Synthesis and properties of fluorene or carbazole-based and dicyanovinyl-capped n-type organic semiconductors. *Journal of Material Chemistry*. 2008, 18, 1131-1138. ISSN 2050-7534.
- 58 . PANTHI, K., et al. Synthesis and computational studies of diphenylamine donor-carbazole linker-based donor-acceptor compounds. *Tetrahedron*. 2010, 66, 9641-9649. ISSN 0040-4020.
- 59 . PANTHI, K., ADHIKARI, R. M. & T. H. KINSTLE. Carbazole donor-carbazole linker-based compounds: preparation, photophysical properties, and formation of fluorescent nanoparticles. *Journal of Physical Chemistry*. 2010, 114, 4550-4557. ISSN 1932-7455.

- 60 . JIANG, W., et al. High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices. *Journal of Material Chemistry*. 2011, 21, 4918-4926. ISSN 2050-7534.
- 61 . HUANG, B., et al. Nondoped deep blue OLEDs based on Bis-(4-benzenesulfonyl-phenyl)-9-phenyl-9H-carbazoles. *Journal of Luminescence*. 2016, 172, 7-13. ISSN 0022-2313.
- 62 . LENGVINAITE, S., et al. Carbazole-based aromatic amines having oxetanyl groups as materials for hole transporting layers. *Synthetic Metals*. 2007, 157, 529-533. ISSN 0379-6779.
- 63 . TSAI, M. T., 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, 862-866. ISSN 1521-4095.
- 64 . GRIGALEVICIUS, S., et al. Synthesis and properties of poly(3,9-carbazole) and low-molar-mass glass-forming carbazole compounds. *Polymer*. 2002, 43, 2603-2608. ISSN 0032-3861.
- 65 . GRIGALEVICIUS, S., et al. Hole-transporting molecular glasses based on carbazole and diphenylamine moieties. *Materials Chemistry and Physics*. 2001, 72, 395-400. ISSN 0254-0584.
- 66 . GRIGALEVICIUS, S., et al. 3,6-Di(diphenylamino)-9-alkylcarbazoles: novel hole-transporting molecular glasses. *Synthetic Metals*. 2001, 122, 311-314. ISSN 0379-6779.
- 67 . KLEJEVSKAJA, B., et al. 3,6-Di(diphenylamino)-9-alkylcarbazole-based hole-transporting hydrazones. *Synthetic Metals*. 2007, 157, 968-973. ISSN 0379-6779.
- 68 . BLAZYS, G., et al. Phenothiazinyl-containing aromatic amines as novel amorphous molecular materials for optoelectronics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2005, 174, 1-6. ISSN 1010-6030.
- 69 . PECIURAITIENE, V., et al. Indolyl-substituted carbazole derivatives as amorphous electroactive materials for optoelectronics. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2006, 182, 38-42. ISSN 1010-6030.
- 70 . MICHALKEVICIUTE, A., et al. Glass-forming carbazolylidene-containing hydrazones as hole-transporting materials. *Synthetic Metals*. 2009, 159, 218-222. ISSN 0379-6779.
- 71 . CHERPAK, V. V., et al. 3,6-Di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazole based single-layer blue organic light emitting diodes. *Synthetic Metals*. 2011, 161, 1343-1346. ISSN 0379-6779.
- 72 . PARK, M. S., & J. Y. LEE. 9-(Pyridin-3-yl)-9H-carbazole derivatives as host materials for green phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2013, 14, 1291-1296. ISSN 1566-1199.
- 73 . TANG, J., et al. Novel tris-carbazole modified fluorene host materials for highly efficient solution-processed blue and green electrophosphorescent devices. *Tetrahedron*. 2014, 70, 3847-3853. ISSN 0040-4020.

- 74 . KERUCKAS, J., et al. 3,6-Bis(indol-1-yl)-9-phenylcarbazoles as electroactive materials for electrophosphorescent diodes. *Dyes and Pigments*. 2014, 100, 66-72. ISSN 0143-7208.
- 75 . MATOLIUKSTYTE, A. et al. Synthesis and properties of glass-forming condensed aromatic amines with reactive functional groups. *Materials Chemistry and Physics*. 2006, 98, 324-329. ISSN 0254-0584.
- 76 . GAO, W., et al. Synthesis and properties of new luminescent hole transporting materials containing triphenylamine and carbazole units. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2012, 98, 215-221. ISSN 1386-1425.
- 77 . AGARWAL, N., et al. Tuning of HOMO levels of carbazole derivatives: New molecules for blue OLED. *Synthetic Metals*. 2011, 161, 466-473. ISSN 0379-6779.
- 78 . KREMSER, G., et al. Synthesis and photophysical properties of 3,6-diphenyl-9-hexyl-9H-carbazole derivatives bearing electron withdrawing groups. *Chemical Monthly*. 2008, 139, 223-231. ISSN 1434-4475.
- 79 . LENGVINAITE, S., et al. Functional derivatives of (bi)phenyl-substituted carbazoles as building blocks for electro-active polymers. *Reactive & Functional Polymers*. 2010, 70, 477-481. ISSN 1381-5148.
- 80 . KIM, K. S., et al. Synthesis and electro-optical properties of carbazole derivatives for organic device applications. *Synthetic Metals*. 2009, 159, 1870-1875. ISSN 0379-6779.
- 81 . PARK, Y. I., et al. New multi-phenylated carbazole derivatives for OLED through diels-alder reaction. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2007, 470, 223-230. ISSN 1563-5287.
- 82 . KIM, K. S., et al. Synthesis and electro-optical properties of carbazole derivatives with high band gap energy. *Thin Solid Film*. 2009, 518, 284-289. ISSN 0040-6090.
- 83 . KIM, S. H., et al. Highly efficient deep-blue emitting organic light emitting diode based on the multifunctional fluorescent molecule comprising covalently bonded carbazole and anthracene moieties. *Journal of Material Chemistry*. 2011, 21, 9139-9148. ISSN 2050-7534.
- 84 . SASABE, H. et al. m-Terphenyl-modified carbazole host material for highly efficient blue and green PHOLEDS. *Chemical Communications*. 2009, 6655-6657. ISSN 1359-7345.
- 85 . JIANG, W., et al. Novel carbazole/pyridine-based host material for solution-processed blue phosphorescent organic light-emitting devices. *Dyes and Pigments*. 2012, 92, 891-896. ISSN 0143-7208.

- 86 . LIN, C. H., et al. Bis(arylquinoxaliny)carbazole derivatives as saturated blue emitters for electroluminescent devices. *Synthetic Metals*. 2006, 156, 671-676. ISSN 0379-6779.
- 87 . CHEN, H. F., et al. Carbazole and benzimidazole/oxadiazole hybrids as bipolar host materials for sky blue, green, and red PhOLEDs. *Organic Electronics*. 2012, 13, 2671-2681. ISSN 1566-1199.
- 88 . CHENG, S. H., et al. Fine-tuning the balance between carbazole and oxadiazole units in bipolar hosts to realize highly efficient green PhOLEDs. *Organic Electronics*. 2013, 14, 1086-1093. ISSN 1566-1199.
- 89 . CHOU, S. H., et al. Manipulation of connecting topology in carbazole/ benzimidazole universal bipolar host materials for RGB and White PhOLED. *Royal Society of Chemistry*. 2013, 3, 13891-13900. ISSN 1473-7604.
- 90 . HUNG, W. Y., et at. A new benzimidazole/carbazole hybrid bipolar material for highly efficient deep-blue electrofluorescence, yellow–green electrophosphorescence, and two-color-based white OLEDs. *Journal of Material Chemistry*. 2010, 20, 10113-10119. ISSN 2050-7534.
- 91 . LAI, S. L., et al. Carbazole–pyrene derivatives for undoped organic light-emitting devices. *Organic Electronics*. 2011,12, 541-546. ISSN 1566-1199.
- 92 . YANG, X., et al. Efficient fluorescent deep-blue and hybrid white emitting devices based on carbazole/benzimidazole compound. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115, 14347-14352. ISSN 1932-7455.
- 93 . TSAI, M. H., et al. Triphenylsilyl- and trityl-substituted carbazole-based host materials for blue electrophosphorescence. *Applied Materials and Interfaces*. 2009, 1, 567-574. ISSN 1944-8244.
- 94 . LI, J., et al. Synthesis, measurements, and theoretical analysis of carbazole derivatives with high-triplet-energy. *Journal of Luminescence*. 2012, 132, 1200-1206. ISSN 0022-2313.
- 95 . DING, J., et al. Design of star-shaped molecular architectures based on carbazole and phosphine oxide moieties: towards amorphous bipolar hosts with high triplet energy for efficient blue electrophosphorescent devices. *Journal of Material Chemistry*. 2010, 20, 8126-8133. ISSN 2050-7534.
- 96 . KWAK, J., et al. New carbazole-based host material for low-voltage and highly efficient red phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Material Chemistry*. 2012, 22, 6351-6355. ISSN 2050-7534.
- 97 . ZHAO, Z., et al. Using tetraphenylethene and carbazole to create efficient luminophores with aggregation-induced emission, high thermal stability, and good hole-transporting property. *Journal of Material Chemistry*. 2012, 22, 4527-4534. ISSN 2050-7534.
- 98 . GRIGALEVICIUS, S., et al. Photoconductive molecular glasses consisting of twin molecules. Jankauskas. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2003, 154, 161-167. ISSN 1010-6030.
- 99 . GRINIENE, R., et al. Twin derivatives of 3-arylcarbazoles as efficient hole transporting amorphous materials. *Optical Materials*. 2013, 35, 553-557. ISSN 0925-3467.
- 100 . TAVGENIENE, D., et al. Phenylvinyl-substituted carbazole twin compounds as efficient materials for the charge-transporting layers of OLED devices. *Journal of Electronical Materials*. 2015, 44, 4006-4011. ISSN 0361-5235.

- 101 . HO, M. H., et al. A morphologically stable host material for efficient phosphorescent green and red organic light emitting devices. *Thin Solid Films*. 2008, 517, 943-947. ISSN 0040-6090.
- 102 . MCCLLENAGHAN, N. D., et al. Ruthenium(II) dendrimers containing carbazole-based chromophores as branches. *Journal of the American Chemical Society*. 2003, 125, 5356-5365. ISSN 0002-7863.
- 103 . YANG, W., et al. A carbazole-based dendritic host material for efficient solution-processed blue phosphorescent OLEDs. *Dyes and Pigments*. 2013, 97, 286-290. ISSN 0143-7208.
- 104 . DENG, L., LI J. & W. LI. Solution-processible small-molecular host materials for high-performance phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2014, 102, 150-158. ISSN 0143-7208.
- 105 . AIZAWA, N., et al. Solution-processable carbazole-based host materials for phosphorescent organic light-emitting devices. *Organic Electronics*. 2012, 13, 2235-2242. ISSN 1566-1199.
- 106 . GROENENDAAL, L., et al. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*. 2000, 12, 418-494. ISSN 1521-4095.
- 107 . D. Gnyaneshwar, K. Asokan & Thangaraju K. Studies on improved hole injection into N,N'-Bis(3-methylphenyl)N,N'-diphenylbenzidine hole transport layer in the device by thermal annealing of indium tin oxide anode. *Applied Physics A Materials Science and Processing*. 2017, 123, 170-179. ISSN 0947-8396.
- 108 . ANGELO, p. d., ET AL. Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications. *Solid State Electronics*. 2007, 51, 123-129. ISSN 0038-1101.
- 109 . S. C. Dong, L. Xu & Tang C. W. Chemical degradation mechanism of TAPC as hole transporting layers in blue phosphorescent OLED. *Organic Electronics*. 2017, 42, 379-386. ISSN 1566-1199.
- 110 . KONDAKOV, D. Y. Role of chemical reaction of arylamine hole transporting materials in operational degradation of organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*. 2008, 104, 084520. ISSN 0021-8979.
- 111 . 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, 214-220. ISSN 1542-1406.
- 112 . MIYAMOTO, E., et al. Ionization potential of organic pigment film by atmospheric photoelectron emission analysis. *Denshi Shashin Gakkaishi (Electrophotography)*. 1989, 28, 364-70. ISSN 1880-5108.
- 113 SIPAVICIUTE, D., et al. Twin compounds of phenylethenyl substituted indole as efficient materials for electroluminescent devices. *Dyes Pigments*. 2016, 134, 64-68. ISSN 0143-7208.
- 114 . J. GEISTEN, E. F. ZALEWSKI & SCHAEFER A. R. Spectral response self-calibration and interpolation of silicon photodiodes. *Applied Optics*, 1980, 19, 3795-3799. ISSN 2155-3165.
115. TUCKER, S. H. Iodination in the Carbazole Series. *Journal of Chemical Society*, 1926, 1, 546-553.

116. RODRIGUEZ-PARADA, J. M., & PERSEC K. Interchain Electron Donor-Acceptor Complexes: a Model to Study Polymer-Polymer Miscibility. *Macromolecules*. 1986, 19, 55–64. ISSN 0024-9297.
117. VAITKEVICIENE, V., et al. Well-defined [3,3']bicarbazolyl-based electroactive compounds for optoelectronics. *Synthetic Metals*. 2008, 158, 383–390. ISSN 0379-6779.
118. HELLER, J., LYMAN, J. D. & W. A. HEWETT. The synthesis and polymerization studies of some higher homologues of 9-vinylcarbazole. *Macromoleculal Chemistry and Physics*. 1964, 73, 48-59. ISSN 1521-3935.
119. GRIGALEVICIUS, S., et al. New Carbazole-Based Copolymers as Amorphous Hole-Transporting Materials for Multilayer Light-Emitting Diodes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, 208, 349-355. ISSN1521-3935.
120. GRIGALEVICIUS, S., et al. *Synthesis and characterization of new carbazole/fluorene-based derivatives for blue-light-emitting devices*. Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry. 2006, 44, 5987-5994. ISSN 1099-0518.
121. KRUCAITE, G., et al. Twin derivatives containing two 9-alkylcarbazol-3-yl fragments as new electro-active materials for organic light-emitting diodes. *Optical Materials*. 2014, 36, 444–448. ISSN 0925-3467.
122. SUZUKI, A. Recent Advances in the Cross-Coupling Reactions of Organoboron Derivatives with Organic Electrophiles, 1995-1998. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1999, 576, 147-168. ISSN 0022-328X.
123. STROHRIEGL, P., et al. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28, 1297-1353. ISSN 0079-6700.
124. CHENG, Y. J., et al. Thermally cross-linkable hole-transporting materials on conducting polymer: synthesis, characterization, and applications for polymer light-emitting devices. *Chemistry of Materials*. 2008, 20, 413-422. ISSN 0897-4756.
125. LIN, C. Y., et al. Hole mobilities of thermally polymerized triaryldiamine derivatives and their application as hole-transport materials in organic light-emitting diodes (OLEDs). *Organic Electronics*. 2009, 10, 181-188. ISSN 1566-1199.
126. AIZAWA, N., et al. Thermally cross-linkable host materials for enabling solution-processed multilayer stacks in organic light-emitting devices. *Organic Electronics*. 2013, 14, 1614-1620. ISSN 1566-1199.
127. JIANG, W., et al. A high triplet energy small molecule based thermally cross-linkable hole-transporting material for solution-processed multilayer blue electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, 3, 243-246. ISSN 2050-7534.
128. TSAI, C. E., et al. Triarylamine-based crosslinked hole-transporting material with an ionic dopant for high-performance PEDOT:PSS-free polymer solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* . 2015, 3, 6158-6165.
129. STANIONYTE, R., et al. Synthesis and properties of oxetane monomers and oligomers with electro-active pendent groups. *Polymer International*, 2008, 57, 1036-1041. ISSN 1097-0126.

- 130 . LIN, W. C., et al. Effect of fabrication process on the microstructure and the efficiency of organic light-emitting diode. *Organic Electronics*. 2009, 10, 459-464. ISSN 1566-1199.
- 131 . KRUCAITE, G., et al. 3,6-Diaryl substituted 9-alkylcarbazoles as hole transporting materials for various organic light emitting devices. *Dye and Pigments*. 2014, 106, 1-6. ISSN 0143-7208.
132. KRUCAITE, G., et al. Electroactive polymers containing 3-arylcarbazolyl units as hole transporting materials for OLEDs. *Optical Materials*. 2015,42, 94-98. ISSN 0925-3467.
- 133 . HOSOKAWA, C., HIGASHI H. & T. KUSUMOTO. Transient behavior of organic thin film electroluminescence. *Applied Physics Letters*. 1992, 60, 1220-1222. ISSN 1077-3118.
- 134 . KERLER, R. G., et al. Electron and hole mobility in *tris*(8-hydroxyquinolinolato-N1,O8) aluminum. *Applied Physics Letters*. 1995, 66, 3618. ISSN 1077-3118.
- 135 . K. MULLEN, U. SCHERF. *Organic Light Emitting Devices - Synthesis, Properties and Applications*. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- 136 . LI, W., et al. Maximizing Alq/sub 3/ OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses . *Journal of Display Technology*. 2006, 2, 143-152. ISSN 1551-319X.
- 137 . GAO, D. Q., et al. Green exciplex emission from a bilayer light-emitting diode containing a rare earth ternary complex. *Chemical Physics Letters*. 2001, 350, 206-210. ISSN 0009-2614.
- 138 . PEI, Q., et al. Polymer light-emitting electrochemical cells. *Science*, 1995, 269, 1086-1088. ISSN 1095-9203.
- 139 . PEI, Q., et al. Polymer Light-Emitting Electrochemical Cells: In Situ Formation of a Light-Emitting p-n Junction. *Journal of American Chemical Society*. 1996, 118, 3922-3929. ISSN 0002-7863.
- 140 . CHANG, W. K., et al. Light-emitting multifunctional rhenium (I) and ruthenium (II) 2,2',2''-bipyridyl complexes with bipolar character. *Applied Physics Letters*. 1999, 75, 3920-3922. ISSN 1077-3118.
- 141 . Wang T. W. & H.C. Su. Extracting evolution of recombination zone position in sandwiched solid-state light-emitting electrochemical cells by employing microcavity effect. *Organic Electronics*. 2013, 14, 2269-2277. ISSN 1566-1199.
- 142 . LENES, M., et al. Compact and Stable Quantum Dots with Positive, Negative, or Zwitterionic Surface: Specific Cell Interactions and Non-Specific Adsorptions by the Surface Charges. *Advanced Functional Materials*. 2011, 21, 1581-1586. ISSN 1616-3028.
- 143 . SUN, R., LIAO, C. T. and H. C. SU. Effects of incorporating salts with various alkyl chain lengths on carrier balance of light-emitting electrochemical cells. *Organic Electronics*. 2014, 15, 2885-2892. ISSN 1566-1199.
- 144 . SCHWARTZ, G., et al. Triplet Harvesting in Hybrid White Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19, 1319-1333. ISSN 1616-3028.
- 145 . JOU, J. H., et al. Small polymeric nano-dot enhanced pure-white organic light-emitting diode. *Organic Electronics*. 2008, 9, 291-295. ISSN 1566-1199.

146. JOU, J. H., et al. High-efficiency wet- and dry-processed green organic light emitting diodes with a novel iridium complex-based emitter. *Advanced Optical Materials*. 2013, 1, 657-667. ISSN 2195-1071.
147. JOU, J. H et al. Highly efficient yellow organic light emitting diode with a novel wet- and dry-process feasible iridium complex emitter. *Advanced Optical Materials*. 2014, 24, 555-562. ISSN 2195-1071.
- 148 . ZHUANG, S., et al. Efficient nondoped blue organic light-emitting diodes based on phenanthroimidazole-substituted anthracene derivatives. *Organic Electronics*. 2012, 13, 3050–3059. ISSN 1566-1199.
- 149 . ZHANG, Y. D., et al. Synthesis and characterization of polymers containing in the chain backbone carbazoles substituted with two acceptor groups as nonlinear optical chromophores. *Macromolecules*. 1966, 14, 1569-1573. ISSN 0024-9297.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA STRAIPSNIAI

Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės sąrašo leidiniuose

1. Chang, Chih-Hao; Kručaitė, Gintarė; Lo, Dain; Chen, Yun-Lan; Su, Chu-Chun; Lin, Tzu-Chun; Gražulevičius, Juozas Vidas; Pečiulytė, Laura; Grigalevičius, Saulius. Naphthyl or pyrenyl substituted 2-phenylcarbazoles as hole transporting materials for organic light-emitting diodes // *Dyes and pigments*. ISSN 0143-7208. 2017, vol. 136, p. 302-311.
2. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Stulpinaitė, Beatričė; Sipavičiūtė, Diana; Buika, Gintaras; Zaleckas, Ernestas. Fluorenes substituted with fluorophenyl, difluorophenyl or trifluorophenyl fragments as materials for organic light emitting diodes // *Molecular crystals and liquid crystals*. ISSN 1542-1406. 2016, vol. 640, iss. 1, p. 173-179.
3. Kručaitė, Gintarė; Liu, L.; Tavgenienė, Daiva; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. Electroactive polymers containing 3-arylcarbazolyl units as hole transporting materials for OLEDs // *Optical materials*. ISSN 0925-3467. 2015, vol. 42, p. 94-98.
4. Jou, Jwo-Huei; Li, Tsung-Han; Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Agrawal, Abhishek; Chen, Sun-Zen; Fang, Po-Hsun; Kručaitė, Gintarė; Grigalevičius, Saulius; Gražulevičius, Juozas Vidas; Sung, Chao-Feng. Enabling high-efficiency organic light-emitting diodes with a cross-linkable electron confining hole transporting material // *Organic electronics*. ISSN 1566-1199. 2015, vol. 24, p. 254-262.
5. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B.; Grigalevičius, Saulius. Twin derivatives of fluorophenyl, difluorophenyl or trifluorophenyl substituted carbazoles as electroactive amorphous materials // *Synthetic metals*. ISSN 0379-6779. 2015, vol. 203, p. 122-126.
6. Kručaitė, Gintarė; Liu, L.; Volyniuk, Dmytro; Buika, Gintaras; Lygaitis, Ramūnas; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B.; Grigalevičius, Saulius. Polyethers containing 3,6-diarylcarbazolyl groups as polymeric materials for hole transporting layers of OLEDs // *Designed monomers and polymers*. ISSN 1385-772X. 2015, vol. 18, iss. 6, p. 592-598.
7. Huang, Po-Chin; Kručaitė, Gintarė; Su, Hai-Ching; Grigalevičius, Saulius. Incorporating a hole-transport material into the emissive layer of solid-state light-emitting electrochemical cells to improve device performance // *Physical chemistry chemical physics*. ISSN 1463-9076. 2015, vol. 17, iss. 26, p. 17253-17259.
8. Jou, Jwo-Huei; Sahoo, Snehasis; Kumar, Sudhir; Yu, Hui-Huan; Fang, Po-Hsun; Singh, Meenu; Kručaitė, Gintarė; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius. A wet- and dry-process feasible carbazole type host for highly efficient phosphorescent OLEDs // *Journal of materials chemistry C*. ISSN 2050-7526. 2015, vol. 3, iss. 47, p. 12297-12307.

9. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Sipavičiūtė, Diana; Buika, Gintaras; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Zhang, Baohua; Xie, Zhi-Yuan; Grigalevičius, Saulius. Electro-active oligomers containing pendent 3-phenylcarbazol-6-yl or 2-phenylfluoren-7-yl fragments as materials for OLEDs // Optical materials. ISSN 0925-3467. 2014, vol. 37, p. 788-792.

10. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Gražulevičius, Juozas Vidas; Wang, Y. C.; Hsieh, C. Y.; Jou, Jwo-Huei; Garšva, Gintautas; Grigalevičius, Saulius. 3,6-Diaryl substituted 9-alkylcarbazoles as hole transporting materials for various organic light emitting devices // Dyes and pigments. ISSN 0143-7208. 2014, Vol. 106, p. 1-6.

Kitų tarptautinių duomenų bazių leidiniuose

1. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Pečiulytė, Laura; Buika, Gintaras; Liu, L.; Zhang, B.; Xie, Z.; Grigalevičius, Saulius. Electro-active polymers containing pendent 2,7-diarylfluorene fragments as materials for OLEDs // AIP Conference proceedings [elektroninis išteklius]. Melville, NY: AIP Publishing. ISSN 0094-243X. 2016, vol. 1736, article 020138, p. [1-4].

Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Chang, C.H.; Kručaitė, Gintarė; Lo, D.; Chen, Y.L.; Su, C.C.; Lin, T.C.; Pečiulytė, Laura; Volyniuk, Dmytro; Grigalevičius, Saulius. Naphtyl or pyrenyl substituted 2-phenylcarbazoles as hole transporting materials for organic light-emitting diodes // Baltic polymer symposium 2016 : Klaipeda, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2016, ISBN 9786090212356. p. 51.

2. Kručaitė, Gintarė; Pečiulytė, Laura; Volyniuk, Dmytro; Grigalevičius, Saulius; Liu, L.; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B. 2,7-Diarylfluorene-based derivatives as hole transporting materials for OLEDs // 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. 106.

3. Jou, Jwo-Huei; Sahoo, Snehasis; Kumar, Sudhir; Yu, Hui-Huan; Fang, Po-Hsun; Singh, Meenu; Kručaitė, Gintarė; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius. Wet- and dry-process feasible carbazole type hosts for highly efficient phosphorescent OLEDs // 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. 158.

4. Kručaitė, Gintarė; Liu, L.; Tavgenienė, Daiva; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. New electroactive polymers containing pendent aryl substituted carbazole unites as hole

transporting materials for OLEDs // European polymer congress : June 21-26, 2015, Dresden, Germany : book of abstracts. Dresden: Leibniz-Institut für Polymerforschung Dresden, 2015, ISBN 9783936028898. p. 316.

5. Kručaitė, Gintarė; Liu, L.; Tavgenienė, Daiva; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. New electroactive polymers containing pendent aryl substituted carbazole unites as hole transporting materials 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. 106.

6. Kručaitė, Gintarė; Liu, L.; Volyniuk, Dmytro; Buika, Gintaras; Lygaitis, Ramūnas; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B.; Grigalevičius, Saulius. Polyethers containing 3,6-diarylcarbazolyl groups as polymeric materials for hole transporting layers of OLEDs // Baltic polymer symposium 2015 : Sigulda, Latvia, September 16-18 : programe and proceedings / Riga Technical University Institute of Polymer Materials. Riga: Riga Technical University Institute of Polymer Materials, ISBN 9789934542121. p. 93.

7. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Buika, Gintaras; Pečiulytė, Laura; Stulpinaitė, Beatričė; Grigalevičius, Saulius; Suna, Edgars. Hole transporting polymers containing pendant 3-arylcarbazolyl or 2-arylfluorenyl groups // Baltic polymer symposium 2014 : Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014 : program and abstracts / Tallinn University of Technology. Tallinn: Tallinn University of Technology, 2014. p. 85.

8. Kručaitė, Gintarė; Tavgenienė, Daiva; Buika, Gintaras; Pečiulytė, Laura; Stulpinaitė, Beatričė; Grigalevičius, Saulius. Hole transporting polymers containing pendant 3-arylcarbazolyl or 2-arylfluorenyl groups as materials for OLEDs // 8th International conference on advanced optical materials and devices, 25-27 August, 2014, Riga, Latvia : book of abstracts. Riga: Institute of Atomic Physics and Spectroscopy, 2014, ISBN 9789934517587. p. 45.

Tarptautinėje patentų tarnyboje įregistruotas patentas

1. Jou, Jwo-Huei; Li, Tsung-Han; Grigalevičius, Saulius; Kručaitė, Gintarė. US 9266833 B2. Carrier transport material / Inventors: Jwo-Huei Jou, Tsung-Han Li, Saulius Grigalevičius, Gintarė Kručaitė ; Applicant: National Tsing-Hua University, Hsinchu (TW). 2016-02-23. 22 p.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti prof. Juozui Vidui Gražulevičiui už suteiktą galimybę dirbti Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

Prof. S. Grigalevičiui už vadovavimą ir pagalbą doktorantūros studijų metais.

M. Krenevičienei (Vilniaus universiteto Organinės chemijos katedra), G. Ragaitei, A. Bieliauskui (Kauno technologijos universiteto Sintetinės chemijos institutas), doc. G. Buikai, Dr. L. Pečiulytei, Dr. R. Lygaičiui ir Dr. A. Bučinskui (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už ^1H BMR, ^{13}C BMR MSC, UV, FL, DSK ir TG matavimus.

VU Fizikos fakulteto kieto kūno katedros habil. dr. V. Gaideliui ir dr. V. Jankauskui bei Dr. D. Volyniukui (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už jonizacijos potencialų ir krūvininkų judrių matavimus.

Prof. Z. Xie (Changchun taikomosios chemijos institutas, Kinija) bei prof. J.H. Jou (Nacionalinis Tsing-Hua universitetas, Taivanas) grupių mokslininkams už medžiagų charakterizavimą organiniuose šviestukuose.

Visiems Polimerų chemijos ir technologijos katedros kolegoms už pagalbą visais studijų metais.

SL344. 2017-08-24, 15,5 leidyb. apsk. l. Tiražas 12 egz. Užsakymas 258.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas