



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų bipolinių organinių puslaidininkių, turinčių 2,7-
dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Agnė Gruodytė

Projekto autorė

doc. dr. Audrius Bučinskas

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų bipolinių organinių puslaidininkių, turinčių 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (kodas 6211EX020)

Agnė Gruodytė

Projekto autorė

doc. dr. Audrius Bučinskas

Vadovas

dr. Jonas Keruckas

Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Agnė Gruodytė

Naujų bipolinių organinių puslaidininkių, turinčių 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Agnės Gruodytės, baigiamasis projektas tema „Naujų bipolinių organinių puslaidininkių, turinčių 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-3 2019 m. 04 mėn. 24 d. 2019 m. 04 mėn. 24 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Naujų bipolinių organinių puslaidininkų, turinčių 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: susintetinti naujus 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo fragmentą turinčius organinius junginius, kurie turėtų skirtingus elektronakceptorinius pakaitus ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

- 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo darinių su skirtingais elektronakceptoriniais pakaitais sintezė ir identifikavimas;
- naujų junginių terminių, optinių, elektrocheminių, fotoelektrinių, krūvininkų pernašos savybių tyrimas;
- naujų junginių išbandymas organinių šviesos diodų struktūroje;
- susintetintų junginių gamybos technologinės linijos sudarymas.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: _____
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Agnė Gruodytė. Naujų bipolinių organinių puslaidininkių, turinčių 2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus, sintezė ir savybių tyrimas. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Audrius Bučinskas; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): inžinerijos mokslai/chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: puslaidininkis, bipolinis, karbazolas, OLED.

Kaunas, 2019. 66 p.

Santrauka

Atlikus keturių pakopų sintezę buvo gauti penki nauji organiniai junginiai savo sudėtyje turintys elektronondonorinius 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo pakaitus bei elektronakceptorinius triazino, chinoksalino, chinolino fragmentus. Junginių struktūros identifikuotos BMR ir masių spektrometrijos metodais. Ištyrus susintetintų junginių termines savybes diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais buvo nustatyta, kad visi junginiai pasižymi aukštomis lydymosi temperatūrų vertėmis (222–316 °C) bei gana aukštu terminiu stabilumu (336–390 °C). Chinolino ir erdviškai suvaržyto triazino pakaitus turintys junginiai geba sudaryti molekulinis stiklus (113–154 °C). Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, kad junginiams su elektronondonoriniu 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo pakaitu būdingi grįžtami oksidacijos redukcijos procesai, t.y. voltamperogramų pobūdis atlikus tris pakartotinius skenavimus nepakito. Taip pat iš tikslinių junginių voltamperogramų buvo apskaičiuotos jonizacijos potencialų vertės (5,25–5,98 eV), kurios yra artimos elektronų fotoemisijos ore metodu gautų rezultatų vertėms (5,57–6,12 eV). Kompiuterinės chemijos potencialas buvo panaudotas paskaičiuojant sumodeliuotų struktūrų sužadintų būvių singletinių (S1) ir tripletinių (T1) energijų vertes, jų skirtumus bei HOMO/LUMO orbitalių pasiskirstymą erdveje. DFT (B3LYP/6-31G(d,p) bazinis rinkinys) rezultatai – nedidelės ΔE_{ST} (0,01–0,27 eV) vertės ir minimalus HOMO/LUMO orbitalių persidengimas – papildė eksperimentinius duomenis tiriant ar medžiagos pasižymi termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos savybėmis. Krūvininkų pernašos savybės, tirtos lėkio trukmės (TOF) metodu, patvirtino junginių bipolinę prigimtį, t.y. sluoksniuose šie junginiai geba efektyviai pernešti abiejų tipų krūvininkus (elektronus ir skyles). Skylių ir elektronų dreifinis judris esant nuliniam elektriniam laukui yra 10^{-5} cm²/Vs eilės, o aukštuose elektriniuose laukuose siekia 10^{-4} cm²/Vs. Tikslinių junginių tirpalų ir sluoksnių UV/Vis absorbcijos, fluorescencijos spektrai užrašyti kambario temperatūroje. Junginių praskiestų THF tirpalų sugerties juostos išsidėstę 200–430 nm intervale. Didžiausias absorbcijos krašto poslinkis ilgesniųjų bangų kryptimi užfiksuotas erdviškai nesuvaržyto junginio, turinčio triazino fragmentą, atveju (~430 nm). Tuo tarpu THF tirpalų fluorescencijos maksimumai išsidėstę žalioje, geltonoje ir oranžinėje regimojo spektro zonoje (514–626 nm). Tiriant ar medžiagos pasižymi termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija buvo užrašyti fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje, stebimi ir fluorescencijos maksimumo poslinkiai skirtingo poliškumo tirpikliuose bei fluorescencijos intensyvumo pokytis oro bei argono atmosferoje. Iš fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų paskaičiuotos ΔE_{ST} skaitinės vertės tiksliniams junginiams svyruoja nuo 0,12 eV iki 0,7 eV ir puikiai koreliuoja su teoriniais rezultatais. Visiems susintetintoms struktūroms būdinga intramolekulinė krūvio pernaša – solvatochromizmo efektas, – mažesnio poliškumo tolueno tirpiklyje ištirpintų junginių fluoescencijos maksimumai, lyginant su THF tirpiklyje ištirpintų junginių fluorescencijos maksimumais, yra pasislinkę 80–100 nm UV bangų kryptimi. Junginių fluorescencijos intensyvumai pašalinus deguonį išaugo daugiau nei du kartus.

Paminėti eksperimentinių ir teorinių tyrimų rezultatai leidžia teigti, kad junginiams yra būdingas TADF fenomenas, todėl galutiniame etape triazino fragmentą turintys junginiai buvo išbandyti kaip spinduoliai ir matricos OLED struktūrose. Geriausias pasiektas rezultatas kai išorinis kvantinis efektyvumas – 3,02 %.

Agnė Gruodytė. Synthesis and research of new bipolar organic semiconductors containing 2,7-dimethoxycarbazole. Master's Final Degree Project / supervisor doc. dr. Audrius Bučinskas; The faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences/Chemical Engineering

Keywords: semiconductor, bipolar, carbazole, OLED..

Kaunas, 2019. 66 p.

Summary

Using four-step synthesis pathway five new organic compounds containing electron-donating 3,6-di-tert-butyl-2,7-dimethoxycarbazole and 3-tert-butyl-2,7-dimethoxycarbazole chromophores connected with electron-accepting triazine, quinoxaline, quinoline moieties were synthesized. The structures of the compounds are identified using NMR and mass spectrometry technique. After analyzing the thermal properties of the synthesized compounds by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis methods, it was found that all compounds have high melting point values (222-316°C) and relatively high thermal stability (336-390°C). Compound possessing quinoline and spatially restrained triazine fragments are capable to form stable molecular glasses (113-154°C). Cyclic voltamperometry has shown that compounds having electron-donating part as 3,6-di-tert-butyl-2,7-dimethoxycarbazole are characterized by reversible oxidation-reduction processes, i.e. after three repeated scans the shape of the voltamperograms did not change. The I_p values calculated from CV results vary in the range of 5,25–5,98 eV and they are comparable with the values obtained using electron photoemission in air technique (5,57–6,12 eV). The potential of computational chemistry was used to calculate final compounds excited state singlet (S1) and triplet (T1) energy values, HOMO/LUMO values and distribution of orbitals. Achieved DFT (B3LYP/6-31G (d,p) basic set) results – low ΔE_{ST} (0,01-0,27 eV) values and minimal overlap of HOMO/LUMO orbitals – complemented experimental data supporting thermally activated delayed fluorescence phenomena. The charge transporting properties were measured using the time of flight (TOF) technique. The results confirmed bipolar nature of the compounds, which means that in the neat films, these compounds are capable efficiently transfer electrons and holes. The holes and electrons mobility values in high electric fields reaches 10^{-4} cm²/Vs. UV/Vis absorption and fluorescence spectra of target compounds solutions and films were recorded at room temperature. The absorption bands of dilute THF solutions of the compounds vary in the range of 200-430 nm. The lowest-energy absorption band was observed of the solutions of spatially non-constricted triazine compound (~ 430 nm). Meanwhile, final compounds showed emission in green, yellow and orange visible spectrum zones (514–626 nm). Searching for thermally activated delayed fluorescence phenomenon additional properties were measured: spectra of fluorescence and phosphorescence at 77 K, fluorescence in different polarity solvents, fluorescence intensity in the air and argon atmosphere. The experimental ΔE_{ST} values of targeted compounds range from 0,12 to 0,7 eV and correlate with theoretical ones. Solvatochromism phenomenon was proved for all synthesized structures, i.e. compared to the fluorescence peaks of the compounds dissolved in the THF fluorescence peaks of the compounds dissolved in the lower polarity solvent (toluene) were blue-shifted by 80-100 nm. Moreover, emission intensities of deoxygenated toluene solutions was found to be higher by a factor of 2,0–4,0. The results of the experimental and theoretical observation proved that compounds possess TADF

phenomenon. Therefore, materials with triazine moiety were employed as emitters and host in OLED structure, which demonstrated following characteristics external quantum efficiency reaching 3,02 %.

Turinys

Schemų sąrašas	10
Lentelių sąrašas	11
Paveikslų sąrašas	12
Santrumpų sąrašas	14
Įvadas.....	16
1. Literatūros apžvalga	18
1.1. Organiniai puslaidininkiai	18
1.2. Organiniai šviesos diodai ir jų stuktūra	18
1.3. Terminiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija	19
1.4. Emisiniame sluoksnyje panaudotos bipolinės organinės medžiagos	21
1.4.1. Triazino junginiai	22
1.4.2. Žvaigždiniai triazino junginiai	24
1.4.3. Iminodibenzilo-chinoksolino junginiai.....	26
1.4.4. Karbolino pagrindo junginiai	28
1.4.5. Tiofeno pagrindo junginiai	29
1.4.6. Cianotrifetilbenzeno ir karbazolo junginiai	30
2. Ekperimentinė dalis.....	31
2.1. Junginių sintezės aprašymas.....	31
2.2. Tyrimų metodai	38
2.3. Naudotos medžiagos.....	40
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	41
3.1. Sintezė	41
3.2. Terminės savybės	43
3.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės	45
3.4. Teoriniai skaičiavimai	47
3.5. Fotofizikinės savybės	50
3.6. Organinių šviesos diodų charakteristikos	55
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	58
5. Rekomendacijos.....	61
Išvados	64
Priedai.....	65

Schemų sąrašas

1 schema. Junginių 3a-b sintezės schema	41
2 schema. Galutinių junginių reakcijų schema.....	42

Lentelių sąrašas

1 lentelė. EBBPC junginio fotofizikinės charakteristikos	21
2 lentelė. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F terminės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės	22
3 lentelė. Junginių TR1, TR2 ir TR3 savybės	25
4 lentelė. Junginių AzQx, IDBQx, OIBQx ir ISBQx terminės, optinės ir fotofizikinės charakteristikos	27
5 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz terminės savybės.....	43
6 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz elektrocheminės savybės.....	45
7 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz ir TMmtCz skylių ir elektronų dreifinių judrių rezultatai	46
8 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz , CmtCz kompiuterinio modeliavimo rezultatai	48
9 lentelė. Kompiuterinio modeliavimo metu gauti rezultatai	49
10 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz fotofizikinės charakteristikos	50
11 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz fluorescencijos intensyvumo pokytis.....	52
12 lentelė. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz ΔE_{ST} vertės.....	55
13 lentelė. Prietaisų struktūros	55
14 lentelė. Organinių šviesos diodų charakteristikos	56
15 lentelė. Saugos spalvos ženklams	59

Paveikslų sąrašas

1 pav. π -konjuguotą sistemą turinčios molekulių stuktūros	18
2 pav. daugiasluoksnio OLED prietaiso schema	19
3 pav. Pirmos, antros ir trečios kartos OLED veikimo principai	20
4 pav. TADF veikimo principas	20
5 pav. EBBPC molekulės stuktūra	21
6 pav. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F cheminės stuktūros	22
7 pav. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F teorinio modeliavimo rezultatai.....	23
8 pav. Junginių TR1, TR2 ir TR3 stuktūros	24
9 pav. Junginių TR1, TR2 ir TR3 HOMO/LUMO pasiskirstymas	25
10 pav. Prietaisų su TR2 ir TR3 junginiais energetinė diagrama.....	26
11 pav. Junginių AzQx, IDBQx, ISBQx ir OIBDQx cheminės stuktūros.....	26
12 pav. Uždelstosios fluorescencijos priklausomybė nuo naudoto lazerio energijos.....	27
13 pav. Junginių CzCbPy ir 2CzCbPy stuktūros	28
14 pav. Molekulių CzCbPy ir 2CzCbPy HOMO/LUMO pasiskirstymas	28
15 pav. Junginių ZDZ, ZDN ir NDN stuktūros	29
16 pav. Junginių ZDZ, ZDN ir NDN HOMO/LUMO pasiskirstymas	29
17 pav. Junginių p-TPB-m-Cz, p-TPB-2Cz, p-TPB-Cz, m-TBP-Cz ir m-TPB-2Cz stuktūros.....	30
18 pav. Junginio 1 stuktūra	31
19 pav. Junginio 2 stuktūra	31
20 pav. Junginio 3a stuktūra	32
21 pav. Junginio 3b stuktūra	32
22 pav. Junginio TdtCz stuktūra.....	33
23 pav. Junginio A1 stuktūra.....	33
24 pav. Junginio TMdtCz stuktūra.....	34
25 pav. Junginio A2 stuktūra.....	34
26 pav. Junginio TMmtCz stuktūra	35
27 pav. Junginio ChdtCz stuktūra	36
28 pav. Junginio A3 stuktūra.....	36
29 pav. Junginio CmtCz stuktūra.....	37
30 pav. Junginio A4 stuktūra.....	37
1 schema. Junginių 3a-b sintezės schema	41
2 schema. Galutinių junginių reakcijų schema.....	42
31 pav. Junginių TGA termogramos	43
32 pav. Junginių TMdtCz ir TMmtCz DSK kreivės	44
33 pav. Junginių TdtCz , TMdtCz ir CmtCz voltamperogramos	45
34 pav. Vakuuminio užgarinimo būdu gautų TdtCz , TMmtCz ir ChdtCz junginių elektronų fotoemisijos spektrai.....	46
35 pav. TdtCz , TMdtCz ir TMmtCz sluoksnių skylių ir elektronų judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio	47
36 pav. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz absorbcijos spektrai iš praskiestų THF tirpalų	50
37 pav. Normalizuoti TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz junginių iš praskiestų THF ir tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai.....	51

38 pav. Junginių TdtCz , TMdtCz , CmtCz ir TMmtCz normalizuoti FL spektrai skirtingose sistemose.....	52
39 pav. Junginių TdtCz , TMmtCz , TMdtCz ir CmtCz iš praskiestų THF ir tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai oro atmosferoje ir argono atmosferoje.....	53
40 pav. Junginių TdtCz , TMdtCz , TMmtCz , ChdtCz ir CmtCz FL ir PH grafikai ΔE_{ST} vertėms apskaičiuoti	54
41 pav. Prietaiso A charakteristikos	56
42 pav. Prietaiso D charakteristikos	57
42 pav. Gamybos technologinė schema	63

Santrumpų sąrašas

δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m.d.)

λ – bangos ilgis

$\lambda_{\max}^{\text{FL}}$ – fluorescencijos spektrų maksimumo bangos ilgis

μ_e – elektronų dreifinis judris

μ_h – skylių dreifinis judris

Al – aliuminis

Ar – aromatinis fragmentas

^{13}C BMR – anglies branduolių magnetinis rezonansas

CDCl_3 – deuterintas chloroformas

CV – ciklinė voltamperometrija

d – dubletas

dd – dvigubas dubletas

DCM – dichlormetanas

DMF – dimetilformamidas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EL – elektroliuminescencija

Fc – ferocenas

FL – fluorescencija

^1H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas

HOMO – didžiausios energijos užimta molekulinė orbitalė

I_p – jonizacijos potencialas

ITO – indžio-alavo oksidas

LUMO – mažiausios energijos laisva molekulinė orbitalė

M – molekulinė masė

m – multipletas

m.d. – milijoninės dalys

MS – masių spektrometrija

OLED – organinis šviesos diodas

s – singletas

t – tripletas

TADF – termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija

$T_{\text{des-5\%}}$ - temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės

TGA – termogravimetrinė analizė

THF – tetrahidrofuranas

T_{kr} – kristalizacijos temperatūra

T_{lyd} – lydymosi temperatūra

TOF – lėkio trukmė

T_s – stiklėjimo temperatūra

Įvadas

Pasaulyje yra plačiai paplitę neorganinio pagrindo šviesos diodai bei saulės elementai. Šių prietaisų gamyboje yra naudojamos tokios toksinės medžiagos kaip švinas, arsenas, galis. Tai viena iš priežasčių, kodėl vis labiau siekiama neorganines medžiagas pakeisti organinės kilmės medžiagomis. Be to, organinių medžiagų sintezė yra lankstesnė ir reikalauja mažiau sąnaudų, o junginiams būdingas platus optinių bei elektrinių savybių spektras.

Organiniai puslaidininkiai vis plačiau panaudojami optoelektronikoje, saulės elementuose, elektrografiniuose fotoreceptoriuose, lauko tranzistoriuose ir kitose srityse. Per pastarąjį dešimtmetį organiniai šviesos diodai (OLED) plačiai tyrinėjami mokslo bendruomenėje ir šiuo metu gana efektyviai pritaikomi ekranų ir apšvietimo pramonėje. Vienas svarbiausių tikslų išlieka – didinti prietaisų efektyvumą, ilgaamžiškumą ir gamybos paprastumą. Taip pat svarbu yra padaryti juos kuo paprastesnius technologiškai.

Karbazolo fragmentą turintys dariniai užima svarbią vietą tarp daugelio tyrinėjamų ir organinėje elektronikoje pritaikomų elektroaktyvių junginių [1]. Karbazolas yra vienas iš pigiausių heterociklinių aromatinių junginių, kuris dideliais kiekiais gali būti išgaunamas iš akmens anglies [2]. Šis junginys taip pat yra įdomus tuo, kad yra gana lengvai modifikuojamas, pakeičiant C-3, C-6 ar C-9 vandenilius pasirinkta kita grupe ar chromoforu. Karbazolo dariniai pasižymi aukštu cheminiu stabilumu bei puikiomis krūvininkų pernašos savybėmis [3].

Organiniams puslaidininkiams yra keliami reikalavimai, kurie leidžia išskirti potencialias medžiagas pramonei gamybai, t.y.:

- aukštas terminis ir elektrocheminis stabilumas;
- gebėjimas iš tirpalų sudaryti stabilius molekulinis stiklus;
- platus šviesos absorbcijos spektras;
- subalansuotos krūvininkų pernašos savybės;
- aukštos liuminescencinės kvantinės išėigos [4].

Atsižvelgiant į reikalavimus, šiame darbe buvo nuspręsta aktyvius karbazolo C-3 ir C-6 vandenilius pakeisti tretbutilpakaitais, ko rezultate turėtų padidėti junginių elektrocheminis stabilumas. Be to, siekiant padidinti junginių terminį stabilumą bei gebą formuoti stabilius molekulinis stiklus, į karbazolo aromatinę sistemą buvo suplanuota įvesti metoksipakaitus. Jie padidina vandenilinių jungčių kiekį, kurios formuojasi tarp vienu molekulių metoksigrupės deguonies atomų ir gretimų molekulių vandenilio atomų. Manoma, kad dėl didesnės tarpmolekulinės sąveikos junginiai turėtų pasižymėti subalansuota skylių-elektronų pernaša. Yra žinoma, kad dėl metoksigrupių dažnai išauga organinių puslaidininkių HOMO energijų vertės, kas palengvina skylių injekciją į šviesos diodo emisinį sluoksnį [5,6,7,8].

Darbo tikslas – susintetinti naujus 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo fragmentą turinčius organinius junginius, kurie turėtų skirtingus elektronakceptorinius pakaitus ir ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo darinių su skirtingais elektronakceptoriniais pakaitais sintezė ir identifikavimas;
2. naujų junginių terminių, optinių, elektrocheminių, fotoelektrinių, krūvininkų pernašos savybių tyrimas;
3. naujų junginių išbandymas organinių šviesos diodų struktūroje;
4. susintetintų junginių gamybos principinės rekomendacinės technologinės linijos sudarymas.

1. Literatūros apžvalga

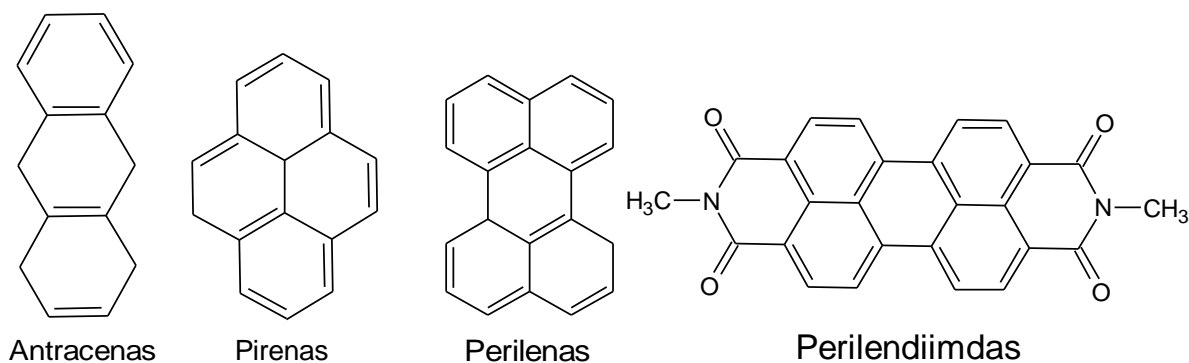
1.1. Organiniai puslaidininkiai

Organinės elektroaktyvios medžiagos, jų sintezė, panaudojimas prietaisuose jau kelis dešimtmečius yra plačiai nagrinėjama sritis. Tokios medžiagos gali būti naudojamos saulės elementuose, kaip skylės transportuojančios medžiagos, organinių šviesos diodų (OLED) struktūrose, kaip spinduliai ar matricos ir pan. Organiniai puslaidininkiai yra tokie organiniai junginiai, kurie pasižymi specifine krūvininkų (elektronų/skylių) pernaša. Pagal ją prietaisams gaminti naudojami puslaidininkiai gali būti skirstomi į kelias grupes:

6. pernešantys skylės (p-tipo);
7. pernešantys elektronus (n-tipo);
8. pernešantys elektronus ir skylės (bipoliniai) [9].

Pavyzdžiui, elektrondonorinės medžiagos pasižymi efektyviu skyliniu laidumu (p-tipo puslaidininkiai). Joms būdingos jonizacijos potencialo vertės, svyruojančios nuo 5,0 eV iki 6,0 eV, ir priklausančios nuo chromoforų sudėties, esančių molekulėje, taip pat nuo π elektronų konjuguotos sistemos dydžio, molekulės ervinės sandaros ir pan. Tuo tarpu elektronakceptorinės medžiagos pasižymi efektyvesniu elektronų laidumu (n-tipo puslaidininkiai). Bipoliniai puslaidininkiai yra tokios medžiagos, kurios savo struktūroje turi tiek elektronakceptorinius, tiek elektrondonorinius chromoforus ir pasižymi subalansuota tiek skylių, tiek elektronų pernaša [10].

Organiniai puslaidininkiai, gebantys efektyviai pernešti krūvininkus, turi išplėstą konjuguotą π elektronų sistemą savo struktūroje. Dažniausiai pasitaikančios π -konjuguotą sistemą turinčios molekulės yra antracetas, pirenas, perilenas, perilendiimidas (1 pav.) ir kiti aromatiniai angliavandeniliai [11].



1 pav. π -konjuguotą sistemą turinčių molekulių struktūros

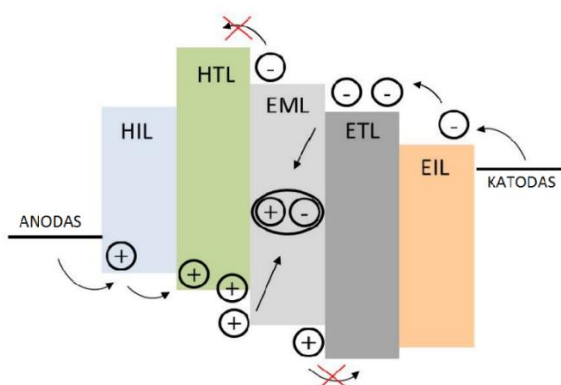
1.2. Organiniai šviesos diodai ir jų struktūra

Organiniams šviesos diodams (OLED) būdinga gana nesudėtinga struktūra, kuri pakankamai lengvai sukonstruojama ir nereikalauja didelių išlaidų, ypač jeigu naudojama formavimo/liejimo iš tirpalų technologija [12].

OLED prietaisų privalumai lyginant su LED tipo šviestukais:

9. OLED ekranus galima gaminti ant lanksčių plastikinių pagrindų;
10. prietaisai perteikia ryškų vaizdą net ir šviesioje aplinkoje;
11. organiniai OLED prietaisai yra lengvesni ir plonesni;
12. prietaisus galima gaminti naudojant liejimo iš tirpalų technologiją [13].

Norint pagerinti krūvininkų injekciją ir subalansuoti jų pernašą yra kuriami daugiasluoksniai prietaisai (2 pav) [12].



2 pav. daugiasluoksnio OLED prietaiso schema. Čia: HIL – skylių injektavimos sluoksnis, HTL – skylių pernašos sluoksnis, EIL – elektronų injektavimos sluoksnis, ETL – elektronų pernašos sluoksnis, EML – spinduliavimo (emisinis) sluoksnis [13]

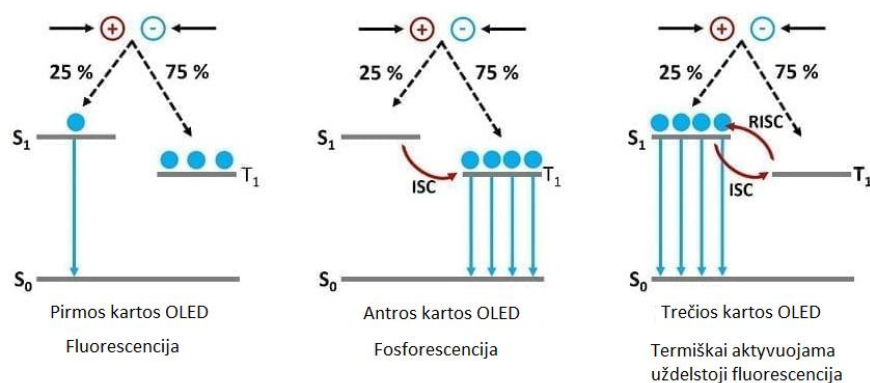
Šiuolaikinių OLED prietaisų sluoksniai dažniausiai būna vos keliasdešimties nanometrų storio [14]. Pirmiausia ant skaidraus padėklo dengiamas indžio alavo oksido (ITO) sluoksnis. Šis sluoksnis atlieka anodo funkciją, o priešingoje pusėje esantis elektrodas veikia kaip katodas. Jis paprastai formuojamas parenkant laidžius metalus: aliuminis (Al) arba auksas (Au). Nepriklausomai ar visi sluoksniai formuojami liejimo ar vakuuminio garinimo būdais, katodas visada užgarinamas paskutinis ant organinių sluoksnių. Permatomas anodas – (ITO) sluoksnis yra suformuotas ant skaidraus pagrindo (stiklas), todėl puikiai praleidžia emisiniame sluoksnyje (EML) sugeneruotą šviesos srautą, o viršutinis sluoksnis (katodas) veikia kaip šviesą atspindintis veidrodis. Tarp elektrodų dažniausiai būna nuo 3 iki 7 puslaidininkinių sluoksnių, kurių kiekvienas atlieka specifinę funkciją: anodo funkcija yra skylių injektavimas (HIL); katodas atlieka elektronų injektavimos funkciją (EIL). Per elektronų ir skylių pernašos sluoksnius (ETL ir HTL) krūvininkai keliauja iki emisinio sluoksnio (EML), kuriame rekombinuoja susidarant fotonams [15].

Formuojant šviesos diodų struktūrą, funkcinių sluoksnių medžiagos parenkamos atsižvelgiant į HOMO, LUMO, jonizacijos potencialų vertes, skylių ir elektronų dreifinį judrį. Taip pat atsižvelgiant į krūvininkų pernašos vertes gali kisti elektroaktyviųjų sluoksnių storis. Formuojant šviesos diodą, siekiama, kad emisiniame sluoksnyje būtų kuo didesnė skylių ir elektronų koncentracija [16].

1.3. Terminiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija

Hiroki Uoyama ir mokslininkų grupė suformavo organinį šviestuką, kurio veikimo principas pagrįstas terminės uždelstosios fluorescencijos fenomenu. Gauta prietaiso našumo vertės buvo artimos fosforescencinių (PHOLED) analogų našumo vertėms (20–30 %) [17].

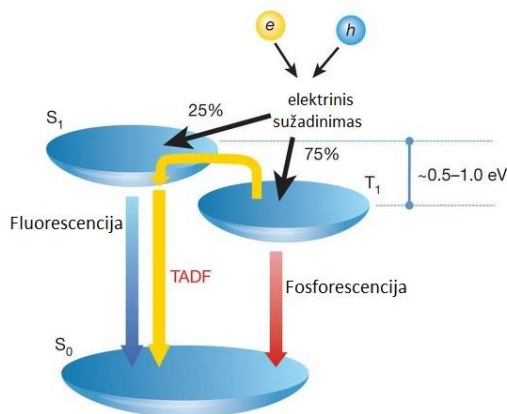
Yra išskiriamos trys OLED kartos, kurių veikimo principas pavaizduotas 3 pav.



3 pav. Pirmos, antros ir trečios kartos OLED veikimo principai [18]

Organinių šviesos diodų emisiniame sluoksnyje injektuoti elektronai ir skylės rekombinuoja sudarydami singletinius ir tripletinius eksitonus, santykiu 1:3 [18]. Įprastiniuose pirmos kartos fluorescenciniuose šviestukuose vidinis elektroluminescencinis kvantinis efektyvumas gali būti nedidesnis nei 25 %, nes po sužadavimo šviesos emisija geba panaudoti tik singletinius eksitonus. Tripletiniai eksitonai prarandami nespindulinių procesų metu (fotocheminiai virsmai, konformaciniai pokyčiai, eksimerų formavimas ir kt.) [19].

Antros kartos prietaisuose, kuriuose panaudojami tauriųjų metalų (iridis, osmis, platina) kompleksai, teorinis vidinis kvantinis našumas siekia iki 100 % [20]. Šių metalų aukšta kaina, nedideli ištekliai bei toksiškumas skatina trečios kartos šviesos diodų, kurių veikimo principas pagrįstas TADF fenomenu, proveržį. Detalesnis TADF veikimo principas pavaizduotas 4 paveiksle. [20,21,22].



4 pav. TADF veikimo principas [23]

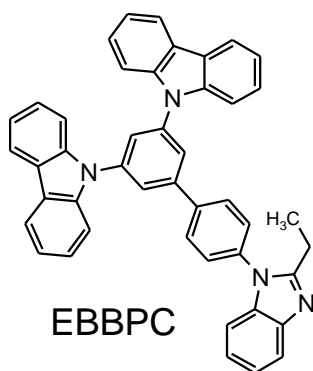
Ieškant TADF reiškinio pasižyminčių medžiagų, atsižvelgiama į tai, kad būtų:

13. minimalus HOMO (delokalizuotas ties elektrondonoriniu fragmentu) ir LUMO (delokalizuotas ties elektronakceptoriniu fragmentu) orbitalių persidengimas [13];
14. nedidelis sužadintų singletinės (S1) ir tripletinės (T1) energetinių būsenų skirtumas [24, 25, 26];
15. dehidralinių kampų (tarp donorinio ir akceptorinio chromoforo) vertės $>60^\circ$ [27];
16. aukštos PLQY vertės [27].

1.4. Emisiniame sluoksnyje panaudotos bipolinės organinės medžiagos

Siekiant gauti efektyvius organinius šviesos diodus yra svarbu emisiniame sluoksnyje planuojamų panaudoti organinių puslaidininkių struktūros modeliavimo stadija (dar prieš sintezę). Jos metu parenkami įvairūs elektrondonoriniai ir elektronakceptoriniai fragmentai vienoje molekulėje, kurie vėliau optimizuojami teorinės chemijos metodais [28].

Konstruojant šviesos diodus siekiama ne tik aukšto fotoluminescencijos kvantinio efektyvumo (PLQY), bet būtina užtikrinti tinkamą HOMO ir LUMO lygmenų suderinamumą tarp sluoksnių. To dėka užtikrinamas efektyvesnis krūvininkų injektavimas iš elektrodų į emisinį sluoksnį. Pavyzdžiui, 5 paveiksle yra pateikta EBBPC molekulės struktūra, kuri buvo panaudota kaip matrica PHOLED prietaisų emisiniame sluoksnyje. Šią molekulę tyrė Chunxiu Zang mokslininkas su grupe. Iš EBBPC struktūros matoma, kad molekulė turi du elektrondonorinius karbazolo fragmentus ir vieną elektronakceptorinį benzimidazolo chromoforą ir kurie yra atskirti difenil-tilteliu [29].



5 pav. EBBPC molekulės struktūra

Išmatuotos optinės ir terminės savybės (1 lentelė) parodo, kad junginys pasižymi mėlyna ir ultravioletine emisija (400, 483 nm). Taip pat junginiui EBBPC būdingos aukštos sužadintų būsenų singletinės ir tripletinės energijų vertės ($>2,74$ eV). Be to junginys pasižymi aukštu terminiu stabilumu ($T_{\text{dest-5\%}}=431^\circ\text{C}$), geba sudaryti stabilų molekulinį stiklą ($T_{\text{st}}=142^\circ\text{C}$) [29].

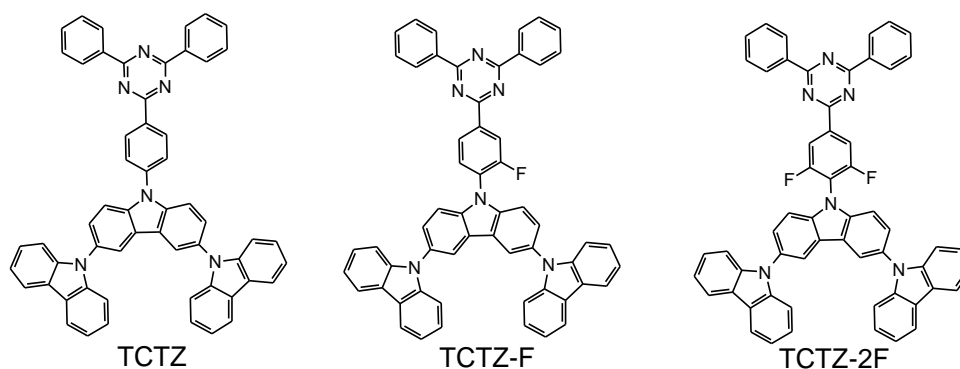
1 lentelė. EBBPC junginio fotofizikinės charakteristikos

Junginys	Fotoluminescencijos maksimumas, nm	S ₁ /T ₁ , eV	HOMO/LUMO, eV	E _g , eV	T _{st} , °C	T _{dest-5%} , °C
EBBPC	400, 483	3,1/2,74	-5,71/-2,36	3,35	142	431

Tiek dėl subalansuotos krūvininkų pernašos, tiek dėl aukštų S1 ir T1 verčių, junginys EBBPC buvo sėkmingai panaudotas raudoną, mėlyną ir žalią šviesą skleidžiančiuose prietaisuose kaip emisinio sluoksnio matrica. Panaudoti spinduoliai – skirtingo tipo iridžio kompleksai ([Ir(MDQ)₂(acac)] ir [Ir(ppy)₃]). Taip pat mokslininkai remdamiesi EBBPC junginio HOMO/LUMO vertėmis parinko atitinkamas elektronų ir skylių pernašos sluoksnių medžiagas (MoO₃, Bphen). Sumodeliuotų OLED išorinio kvantinio efektyvumo vertės svyruoja nuo 10 iki 16 % [29].

1.4.1. Triazino junginiai

Mokslininkas Yun Li su bendraautoriais susintetino tris molekules, naudojant karbazolo ir triazino fragmentus. Molekulių donorinė-akceptorinė dalys atskirtos fenilo žiedu bei fenilo žiedu su vienu ar dviem fluoro atomais. Struktūros pateiktos 6 paveiksle [30].



6 pav. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F cheminės struktūros

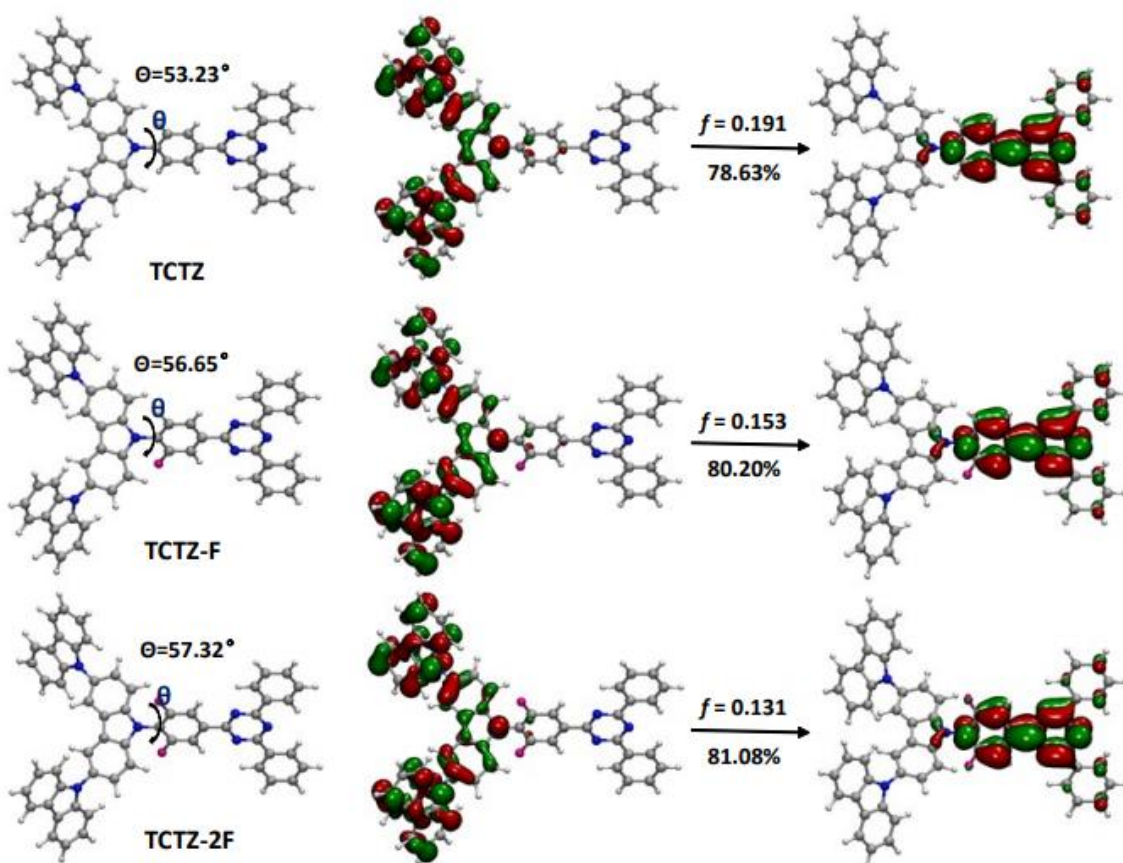
Atlikti junginių teoriniai skaičiavimai parodė efektyvų TCZT, TCTZ-F ir TCTZ-2F HOMO/LUMO orbitalių atskyrimą. HOMO lygmuo visuose junginiuose yra delokalizuotas ties elektrondonoriniu karbazolo fragmentu, o LUMO - ties elektronakceptoriniu triazino fragmentu (7 paveiksle) [30].

Terminių savybių tyrimai parodė, kad visi junginiai pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra, siekiančia 200 °C. Taip pat junginiams būdingas aukštas terminis stabilumas – 5 % masės nuostolių temperatūros didesnės nei 520 °C [30]. Terminės, fotofizikinės ir elektrocheminės šių junginių savybės pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F terminės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės

Junginys	T _{des-5%/T_s} , °C	λ _{max} ^b (nm)	HOMO/LUMO ^c (eV)	ΔE _{st} ^d , (eV)	EQE _{max} ^e , %	EQE ^f , %
TCTZ	538/197	444	-5,68/-2,27	0,130	17,1	8,6
TCTZ-F	521/198	465	-5,68/-2,40	0,095	22,5	16,2
TCTZ-2F	522/199	489	-5,68/-2,51	0,078	19,6	14,9

^aabsorbcijos spektro maksimumas dichlormetano tirpiklyje; ^bfluorescencijos spektro maksimumas tolueno tirpiklyje; ^crezultatai gauti teorinių skaičiavimų metu; ^drezultatai gauti iš fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų; ^emaksimalus išorinis kvantinis efektyvumas; ^fišorinis kvantinis efektyvumas (1000 cdm⁻²).

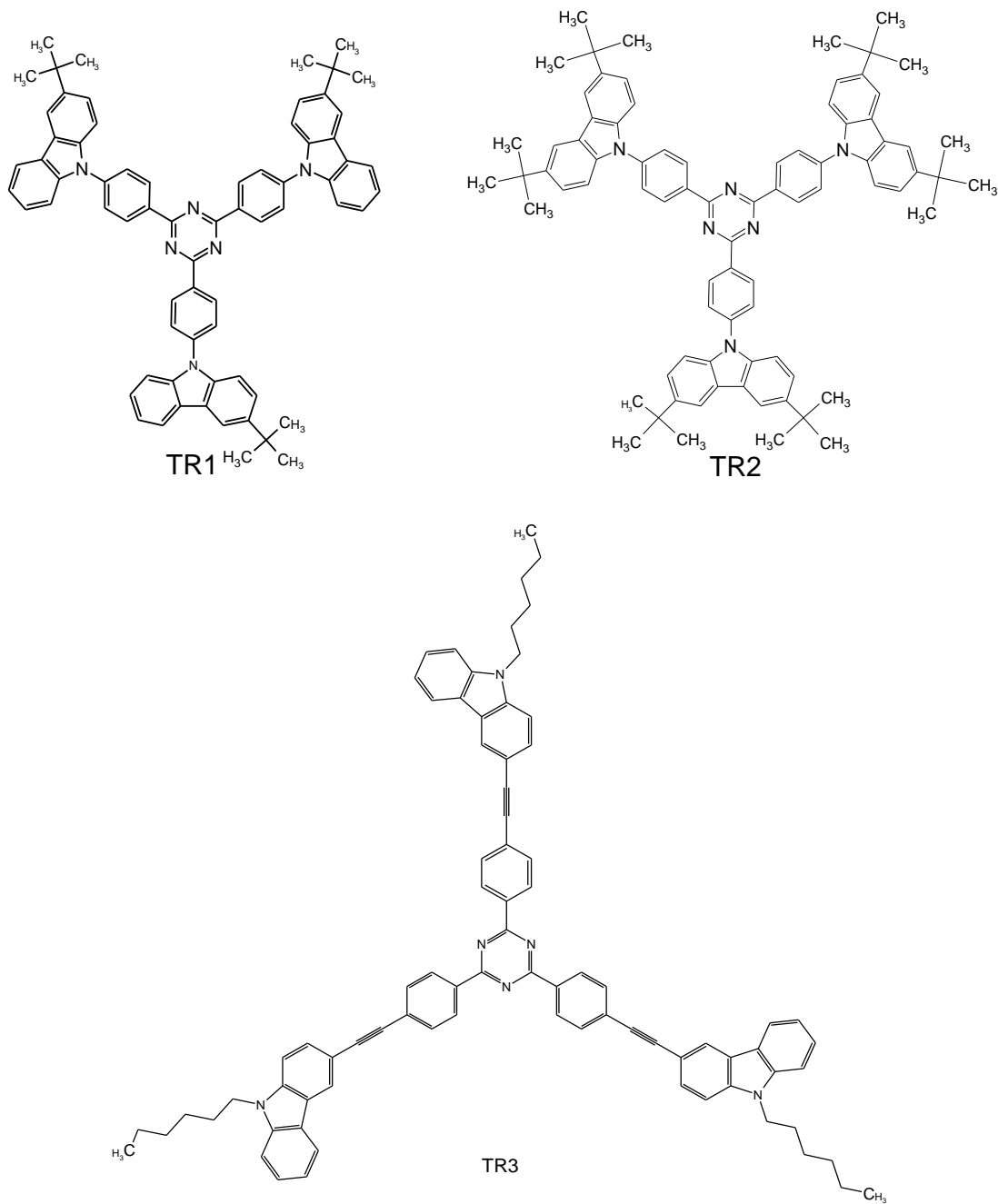


7 pav. Junginių TCTZ, TCTZ-F ir TCTZ-2F teorinio modeliavimo rezultatai [30]

Dėka fluoro pakaitų molekulėse TCTZ-F ir TCTZ-2F dehidralinio kampo vertė tarp fenilo ir karbazolo fragmentų padidėja (TCTZ – 53,23 °, TCTZ-F – 56,65 ° ir TCTZ-2F – 57,32 °). Manoma, kad tai sąlygoja ir mažesnes, lyginant su TCTZ, junginių TCTZ-F ir TCTZ-2F ΔE_{ST} vertes. Be to, dėl fluoro atomų akceptorinių savybių sumažėjo junginių TCTZ-F ir TCTZ-2F S1, T1 bei LUMO energijų vertės. Lyginant su TCTZ, fluoro atomų, lokalizuotų šalia karbazolo fragmento molekulių, dėka TCTZ-F ir TCTZ-2F struktūra tampa suvaržyta, ko rezultate išauga junginių (TCTZ-F ir TCTZ-2F) kvantinės išėigos tirpaluose (64,08 %, 62,67 %, 58,57 % atitinkamai) ir sluoksniuose (84 %, 92 %, 88 % atitinkamai). Visi publikuoti junginiai pasižymi aukštomis tripletinių (T1) energijų vertėmis (>2,85 eV). Dėl aukščiau išvardintų savybių medžiagos buvo išbandytos kaip spinduoliai, mėlynos (TCTZ), žydros (TCTZ-F) ir žalios (TCTZ-2F) spalvos OLED prietaisų struktūrose. Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas TCTZ medžiagos atveju OLED prietaisuose siekia 17,1 %. Junginiai turintys mono- ir di- fluoro pakaitus (TCTZ-F, TCTZ-2F), OLED prietaisuose parodė aukštesnius išorinius kvantinius efektyvumus, atitinkamai 22,5 % ir 19,6 % [30].

1.4.2. Žvaigždiniai triazino junginiai

T. Matulaitis su bendraautoriais susintetino žvaigždinius triazino darinius TR1, TR2 ir TR3 kurių stuktūros pateiktos 8 pav [31].



8 pav. Junginių TR1, TR2 ir TR3 stuktūros

Tirtos junginių terminės savybės TGA ir DSK metodais, parodė, kad junginiai TR1 ir TR2 ne tik pasižymi dideliu terminiu stabilumu, bet ir sudaro stabilius molekulinis stiklus. TR1 ir TR2 5 % masės nuostolių temperatūros perkopė 514 °C, o stiklėjimo temperatūros atitinkamai lygios 190 °C ir 226 °C (3 lentelė) [31].

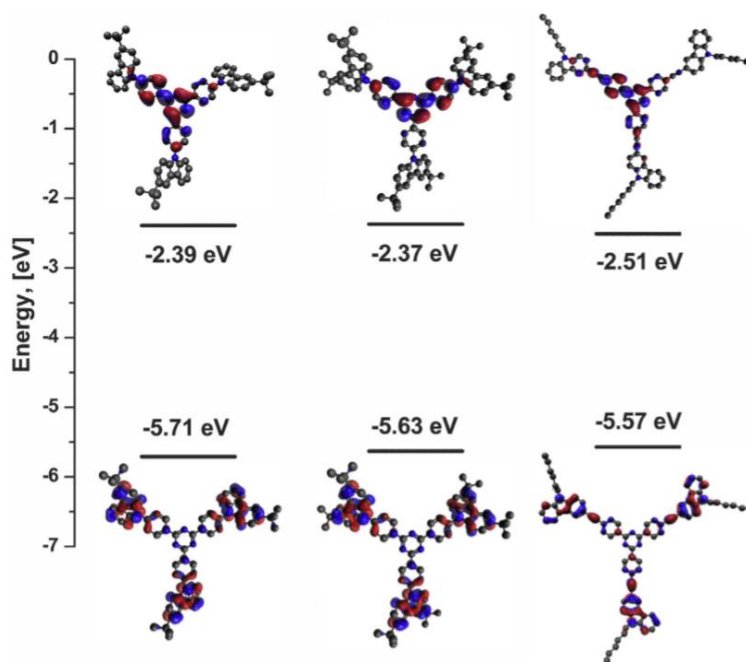
3 lentelė. Junginių TR1, TR2 ir TR3 savybės

Junginys	T _s , °C	T _{lyd} , °C	T _{des-5%} , °C	IP, eV	λ _{abs} ^a , nm	λ _{PL} ^{al} , nm	λ _{abs} ^b , nm	λ _{PL} ^b , nm
TR1	190	344	528	5,49	389	398	390	462
TR2	226	448	514	5,70	397	407	400	466
TR3	97	-	467	5,37	394	400	406	514

^aišmatuota tolueno tirpiklyje; ^bsluoksniu.

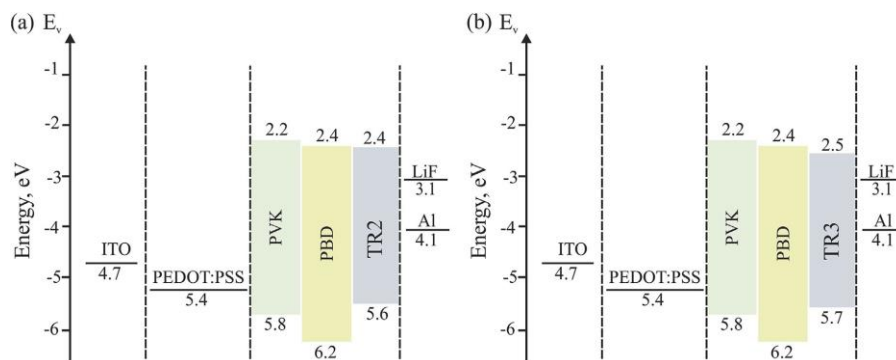
Tiriant UV-Vis absorbcijos spektrus buvo nustatyta, kad tret-butilgrupės neturi didelės įtakos junginių TR1 ir TR2 optinėms savybėms: heksano tirpaluose TR2 junginio mažiausios energijos absorbcijos ir emisijos spektro maksimumai (397 nm, 407 nm), lyginant su TR1 (389 nm, 398 nm), turi nedidelį bathochrominį poslinkį ilgesniųjų bangų kryptimi. Autorių nuomone, šis poslinkis galėjo atsirasti dėl papildomų trijų tret-butilgrupei TR2 junginio struktūroje. Junginiai TR1 ir TR2 sluoksniuose skleidžia mėlyną šviesą, o kvantinis našumas siekia 33%. Tuo tarpu TR3 junginio spektras sluoksniuose pasislinkęs į žaliąją regimosios šviesos zoną (514 nm), o kvantinis našumas siekia 20 %. Jonizacijos potencialo vertės tiksliniams junginiams svyruoja nuo 5,37 eV iki 5,70 eV [31].

Papildomai atlikti visų junginių teoriniai skaičiavimai (9 paveiksle) parodė, kad TR1, TR2 ir TR3 junginių atveju, HOMO orbitalės yra delokalizotos ties karbazolo fragmentais, o LUMO – ties centriniu trifeniltriazino fragmentu [31].



9 pav. Junginių TR1, TR2 ir TR3 HOMO/LUMO pasiskirstymas [31]

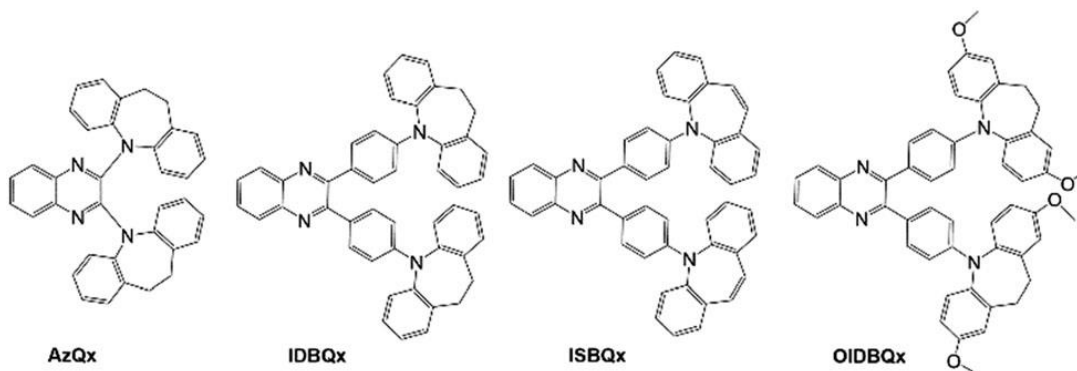
Autorius junginius TR2 ir TR3 išbandė OLED struktūroje panaudojant juos kaip spinduolius emisiniame sluoksnyje (10 paveikslas). Kaip matrica buvo panaudoti PVK (poli-(9-vinilkarbazolas)) ir PBD (2-(4-tret-butilfenil)-5(4-bifenilil)-1,3,4oksadiazolas) junginiai. Gauti šviestukai skleidžia mėlyną (463 nm, TR2) ir žalią (515 nm, TR3) šviesą, skaičio vertės prie 18 V siekia ~1200-1300 cd/m^2 [31].



10 pav. Prietaisų su TR2 ir TR3 junginiais energetinė diagrama [31]

1.4.3. Iminodibenzilo-chinoksalino junginiai

Ramin Pashazadeh su bendraautoriais susintetino ir ištyrė keturias skirtingas molekules, kurias pateiktos 11 paveikle [32].



11 pav. Junginių AzQx, IDBQx, ISBQx ir OIBDQx cheminės struktūros [32]

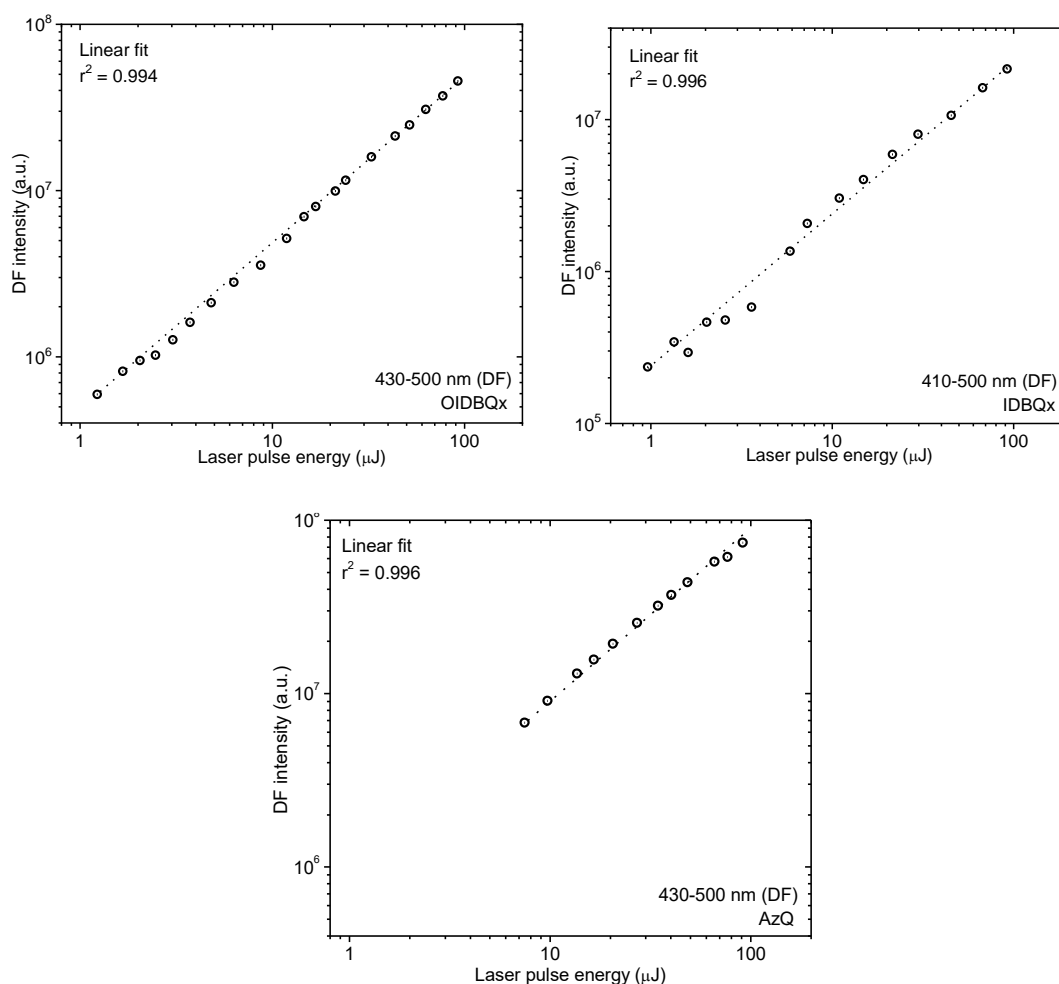
Terminė junginių analizė parodė, kad junginiai, kuriuose elektrondonorinė (iminodibenzil) ir akceptorinė (chinoksalinas) dalys yra atskirtos fenilo žiedu (IDBQx, ISBQx, OIBDQx), pasižymi didesniu terminiu stabilumu nei junginys AzQx, kuriame donorinis ir akceptorinis fragmentai sujungti tiesiogiai. Dėl junginiuose IDBQx, ISBQx, OIBDQx pasireiškiančių stipresnių tarmolekulinių sąveikų jų destrukcijos temperatūra siekia ~400 °C, o tuo tarpu AZQx junginio atveju – tik 242 °C (4 lentelė). Junginių AzQx, IDBQx, OIBDQx ir ISBQx tirpalų fluorescencijos smailės išsidėsčiusios žaliojoje regimojo spektro srityje (511-545 nm), o kvantinės išeigos siekia 40 % [32].

4 lentelė. Junginių AzQx, IDBQx, OIBQx ir ISBQx terminės, optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginys	Emisijos maksimumas ^a , nm	F _{PL} ^b , (eV)	T _{kr} /T _{st} /T _{sk} ^c , °C	HOMO/LUMO ^d (eV)
AzQx	545	0,41	-/110/242	-5,23/-2,77
IDBQx	518	0,38	182/145/402	-5,39/-2,79
OIBQx	534	0,31	198/146/398	-5,26/-2,75
ISBQx	511	0,35	284/165/418	-5,41/-2,76

^aemisijos maksimumas CH₂Cl₂ tirpiklyje; ^bfosforescencijos kvantinė išeiga degazuotame CH₂Cl₂ tirpiklyje; ^c(T_{kr}) kristalizacijos, (T_{st}) stiklėjimo, (T_{sk}) destrukcijos temperatūros, nustatytos TGA ir DSK metodais; ^dnustatyta cikline voltamperometrija CH₂Cl₂ tirpiklyje; ^eoptinis energinis tarpas CH₂Cl₂ tirpiklyje;

Visiems junginiams, išskyrus ISBQx, būdingas silpnas TADF fenomenas. Minėtu atveju apie TADF liudija užfiksuota junginių (AzQx, IDBQx, OIBQx) tiesinė uždelstosios fluorescencijos priklausomybė nuo naudoto lazerio energijos (12 pav.) [32].

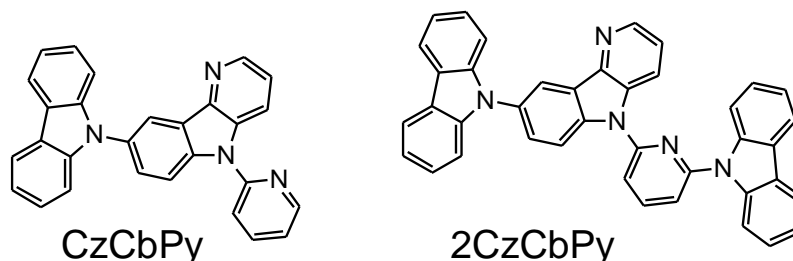


12 pav. Uždelstosios fluorescencijos priklausomybė nuo naudoto lazerio energijos [32]

Ryškiausiai TADF pasireškė OIBDQx atveju, kuris savo struktūroje turi metoksigrupės pakaitus, kurie, anot publikacijos autorių, ne tik stabilizuoja tripletinę būseną, bet tuo pačiu ir duoda didesnes tripletinės išeigos vertes generuojant šviesą [32].

1.4.4. Karbolino pagrindo junginiai

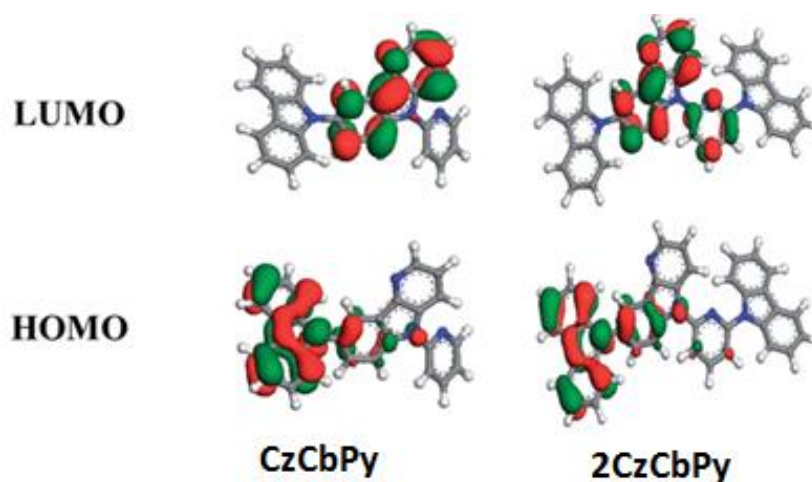
Pietų Korėjos mokslininkų grupė susintetino dviejų tipų molekules (CzCbPy ir 2CzCbPy), sudarytas iš karbazolo fragmento (už skylių transportą atsakinga dalis) bei piridino ir karbolino fragmentų (už elektronų pernašą atsakingos dalys). Šių molekulių struktūros pateiktos 13 paveiksle [33].



13 pav. Junginių CzCbPy ir 2CzCbPy struktūros

Lyginant su karbazolu, karbolinui, kuriam dėl mažesnio elektronų tankio ties piridino žiedu jo struktūroje, būdinga aukštesnė tripletinė energija bei pasireiškia stipresnės bipolinės savybės. Todėl šioje publikacijoje karbolinas su piridinu buvo panaudotas kaip elektronų transportavimo sistema. Kadangi karbazolas pasižymi stipriomis elektrondonorinėmis savybėmis, o piridinas – silpnomis akceptorinėmis savybėmis, tam, kad subalansuoti krūvininkų pernašą buvo įterptas silpnomis akceptorinėmis savybėmis pasižymintis karbolino fragmentas. Siekiant išlaikyti karbazolo ir karbolino aukštą tripletinę energiją, visi minėti fragmentai tarpusavyje buvo sujungti per C-N ryšį, ko rezultate, limituojamas konjugacijos išsiplėtimas [33].

Teoriniai junginių skaičiavimai parodė optimalų junginių (CzCbPy ir 2CzCbPy) HOMO/LUMO orbitalių atskyrimą. HOMO pagrinde yra delokalizuotas ties karbazolo fragmentu, tuo tarpu LUMO – ties karbolino ir piridino aromatine sistema. Tai dar vienas veiksnys, sąlygojančių bipolinę šių junginių kilmę. Molekulių CzCbPy ir 2CzCbPy HOMO/LUMO pasiskirstymas pateiktas 14 paveiksle [33].



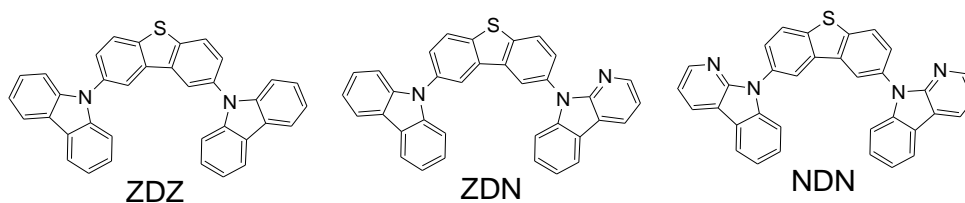
14 pav. Molekulių CzCbPy ir 2CzCbPy HOMO/LUMO pasiskirstymas [33]

Atlikti junginių terminių savybių tyrimai parodė, jog junginiai geba sudaryti stabilius molekulinis stiklus: 2CzCbPy jungino stiklėjimo temperatūra siekia 138 °C ir yra ženkliai didesnė nei CzCbPy jungino atveju, kuri tesiekė vos 81 °C. Junginių CzCbPy ir 2CzCbPy destrukcijos temperatūros atitinkamai lygios 321 °C ir 412 °C. Autoriai tvirtina, jog junginio 2CzCbPy aukšesnį terminį stabilumą sąlygojo didesnė, lyginant su CzCbPy, molekulinė masė [33].

Išmatuotos optinės ir terminės savybės parodė jog junginių CzCbPy ir 2CzCbPy fluorescencijos spektrų smailės yra išsidėsčiusios UV zonoje (355–399 nm). Iš fosfofluorescencijos spektro (77 K) buvo nustatytos junginių sužadinto būvio tripletinių (T_1) energijų vertės, kurios tiksliniams junginiams siekia ~3.0 eV. Siekiant įvertinti šių bipolinių junginių TADF fenomeno pasireiškimą, abu organiniai junginiai buvo panaudoti OLED struktūrose kaip matricos. Kaip spinduolis buvo panaudotas DMAC-DPS. Prietaiso su CzCbPy maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekia net 22,9 %, o tai yra ~4 % didesnė vertė nei prietaiso su 2CzCbPy junginiu atveju [33].

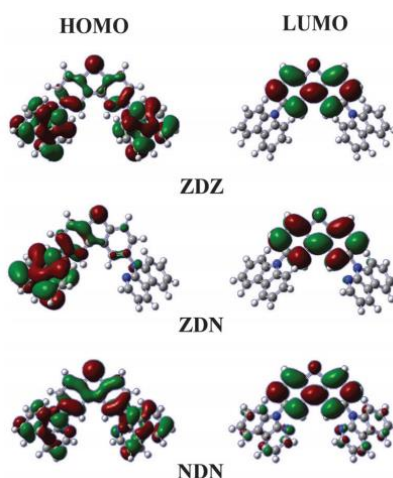
1.4.5. Tiofeno pagrindo junginiai

Naujos bipolinės molekulės, sudarytos iš karbazolo, piridoindolo ir dibenzotiofeno (DBT), buvo susintetintos Ju Sik Kang mokslininko su bendraautoriais. Struktūros pateiktos 15 pav [34].



15 pav. Junginių ZDZ, ZDN ir NDN struktūros

Šių junginių fluorescencijos maksimumai fiksuoti esant 378-380 nm bangos ilgių intervale. Apskaičiuotos HOMO vertės išsidėsto nuo -5,82 eV iki -5,71 eV, o tuo tarpu LUMO – nuo -2,39 eV iki -2,17 eV. Junginiai pasižymi aukštomis tripletinių energijų vertės, kurios išsidėstė 2,89–2,95 eV intervale [34].



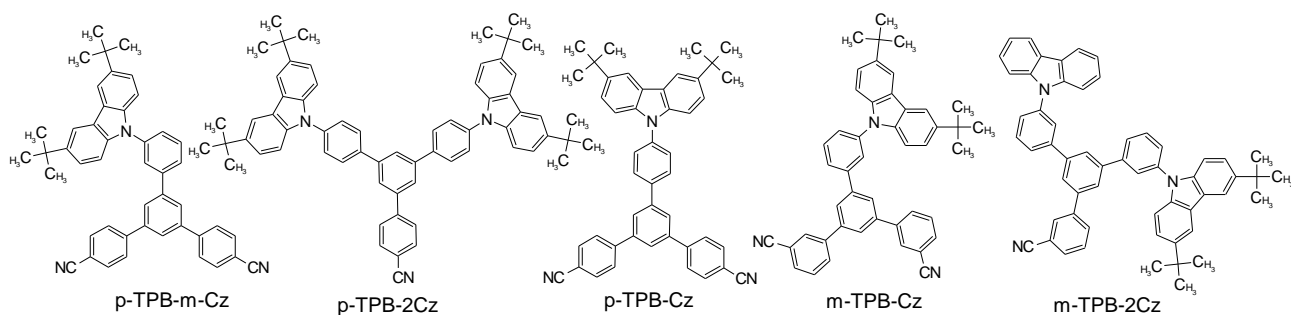
16 pav. Junginių ZDZ, ZDN ir NDN HOMO/LUMO pasiskirstymas [34]

Junginių ZDZ, ZDN ir NDN HOMO/LUMO energetinis pasiskirstymas pateiktas 16 pav. Iš teorinių skaičiavimų matoma, kad HOMO orbitalės ZDZ ir NDN junginiuose yra delokalizuotos per visą molekulinę struktūrą, tuo tarpu ZDN junginio atveju tik ties karbazolo fragmentu ir nedidelė dalis ant DBT fragmento. LUMO orbitalės, visų junginių atveju, yra delokalizuotos ties elektronakceptoriniu DBT fragmentu [34].

Visi junginiai pasižymėjo aukštomis tripletinių energijų vertėmis, tinkamu HOMO/LUMO energetiniu pasiskirstymu, subalansuotu krūvio tankiu, todėl buvo panaudoti kaip spinduoliai mėlynos spalvos OLED prietaisų struktūroje. Didžiausias maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekia 25,7 % [34].

1.4.6. Cianotrifetilbenzeno ir karbazolo junginiai

Nadzeja A. Kukhta kartu su mokslinė grupe susintetino meta- ir para- konjuguotus cianotrifetilbenzeno (CTPB) ir karbazolo junginius, kurių struktūros pateiktos 17 pav [35].



17 pav. Junginių p-TPB-m-Cz, p-TPB-2Cz, p-TPB-Cz, m-TBP-Cz ir m-TPB-2Cz struktūros

Visi susintetinti junginiai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūros išsidėstė intervale nuo 401 °C iki 480 °C, o stiklėjimo temperatūros nuo 128 °C iki 228 °C [35].

Teoriniai skaičiavimai parodė, kad yra optimalus HOMO/LUMO orbitalių atskyrimas. HOMO orbitalės junginiuose yra delokalizuotos ties elektronadonoriniais 9-fenilkarbazolo fragmentais, kai tuo tarpu LUMO pasiskirstę ties fenilo žiedais su ciano grupėmis. Apskaičiuotos HOMO vertės yra intervale nuo -5,32 eV iki -5,28, o LUMO – nuo -1,86 eV iki -1,52 eV [35].

Junginiai, turintys para- padėtyje pakaitus, lyginant su junginiais, kurie turi pakaitus meta- padėtyje, pasižymėjo aukštesniu terminiu stabilumu, mažesniais jonizacijos potencialo vertėmis (5,51–5,60 eV), efektyvesniu skylių transportavimu ir aukštesniu fotoluminescenciniu kvantiniu efektyvumu (0,90-0,97). Junginiai turintys pakaitus meta- padėtyje pasižymėjo aukštesnėmis tripletinių energijų vertėmis (2,82 eV) [35].

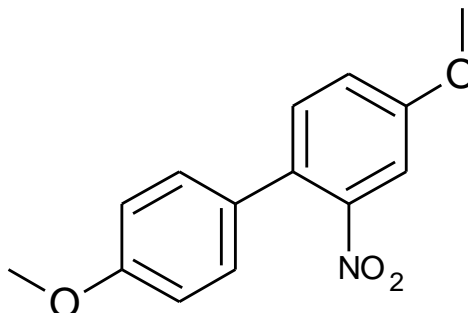
Para- pakeisti junginiai buvo panaudoti kaip spinduoliai, o meta- pakeisti junginiai – kaip matricos gaminant mėlynos spalvos OLED prietaisus. Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisas m-TPB-2Cz junginio atveju: įjungimo įtampa – 5,8 V, skaitis – 5500 cd/m², išorinis kvantinis efektyvumas – 14,1 % [35].

2. Ekperimentinė dalis

2.1. Junginių sintezės aprašymas

3,6-di-*tret*-butil-2,7-dimetoksi-9H-karbazolo ir **3-(*tret*butil)-2,7-dimetoksi-9H-karbazolo** gavimas.

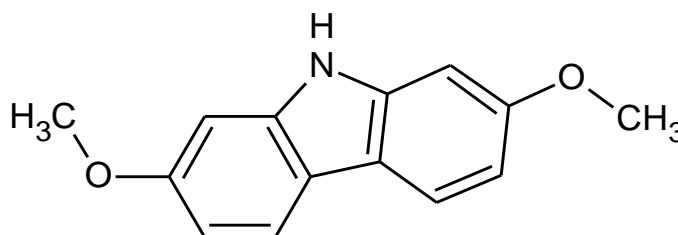
2-nitro-4,4'-dimetoksi-1,1'-bifenilas (1)



18 pav. Junginio 1 struktūra

Medžiaga sintetinama *Ullmann* reakcijos metodu [36]. Reakcija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolboje, bedegunėje aplinkoje, naudojant argono dujas. 5g 4-brom-3nitroanizolo (34 mmol), 6,1 g 4-jodanizolo (40,8 mmol), 23,84 g kalio karbonato (272 mmol) ir 0,029 g 18-krauneterio-6 (0,17 mmol) ištirpinami 15 ml *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje. Reakcijos mišinio temperatūra keliama iki 140 °C, sudedama 5,85 g vario (136 mmol). Reakcijos temperatūra keliama iki *o*-dichlorbenzeno virimo temperatūros (180 °C) ir reakcija vykdoma ~24 val. Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys praplaunamas chloroformu ir nufiltruojamas. Medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant tirpiklių mišinį – acetonas:heksanas (1:5). Gaunami baltos spalvos kristalai. Reakcijos išeiga 51 %.

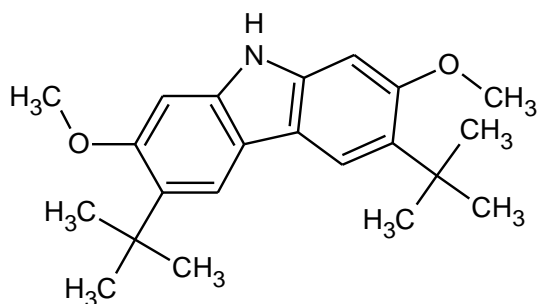
2,7-dimetoksi-9H-karbazolas (2)



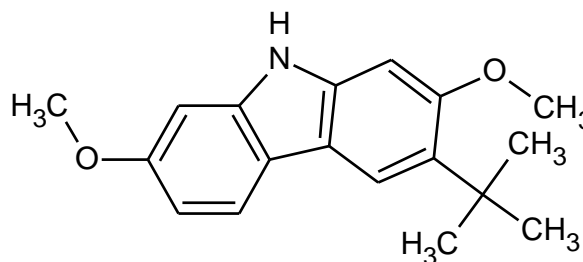
19 pav. Junginio 2 struktūra

Reakcija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolboje, bedegunėje aplinkoje, naudojant argono dujas. 4,06 g trifenilfosfino (13,7 mmol) ir 1,68 g **1** medžiagos (5,51 mmol) ištirpinami 15 ml *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje. Reakcija vykdoma *o*-dichlorbenzeno virimo temperatūroje (180 °C) ~24 val. Po reakcijos mišinys praplaunamas acetono tirpikliu. Gaunami baltos spalvos kristalai. Reakcijos išeiga 54 %.

3,6-ditretbutil-2,7-dimetoksi-9H-karbazolas (3a) ir 3-tretbutil-2,7-dimetoksi-9H-karbazolas (3b)



20 pav. Junginio **3a** struktūra



21 pav. Junginio **3b** struktūra

1 metodas. Reakcija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolboje, argono atmosferoje. Esant 0 °C temperatūrai į kolbą, panardintą į ledo vonelę, supilama 15 ml nitrometano tirpiklio ir sudedama 0,6 g 2,7-dimetoksi-9H-karbazolo (**2**) (2 mmol), 1 g cinko chlorido (0,98 mmol). Tada lėtai sulašinamas 0,8 ml 2-chlor-2-metilpropano. Reakcija vykdoma ~1 val (0 °C). Mišinio ekstrakcijai buvo naudotas dichlormetano tirpiklis. Vandens likučiai pašalinti naudojant bevandenį natrio sulfatą. Medžiagos grynintos kolonėlinės chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant tirpiklių mišinį – acetonas:heksanas (1:10). Gauti baltos spalvos **3a** ir **3b** medžiagų kristalai. Reakcijos išeiga: **3a** – 38 %, **3b** – 49 %.

2 metodas. Reakcija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolboje, argono atmosferoje. Esant 0 °C temperatūrai į kolbą, panardintą į ledo vonelę, supilama 15 ml dichlormetano tirpiklio ir sudedama 0,6 g 2,7-dimetoksi-9H-karbazolo (2 mmol), 1g cinko chlorido (0,98 mmol). Tada lėtai sulašinamas 0,8 ml 2-chloro-2-metilpropanas. Reakcijos mišinys ledo vonelėje laikomas ~30 min (0 °C), po to ~24 val. paliekamas kambario temperatūroje. Mišinio ekstrakcijai buvo naudotas dichlormetano tirpiklis. Vandens likučiai pašalinti naudojant bevandenį natrio sulfatą. Medžiagos gryninamos kolonėlinės chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant tirpiklių mišinį – acetonas:heksanas (1:10). Gauti baltos spalvos kristalai. Reakcijos išeiga: **3a** – 54 %, **3b** – 33 %.

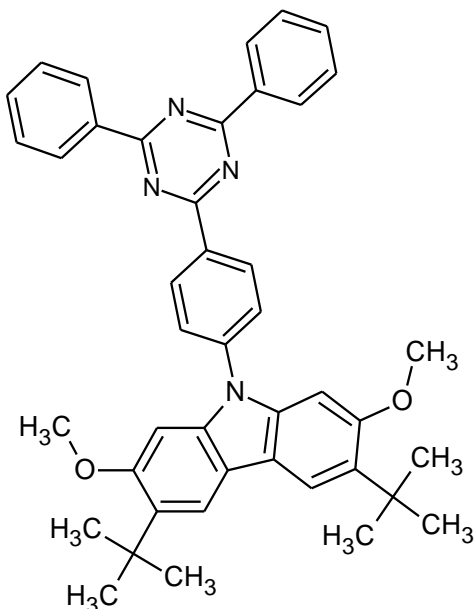
3a ¹H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 10,71 (s, 1H), 7,80 (s, 2H), 6,96 (s, 2H), 3,88 (s, 6H), 1,43 (s, 18H).

3b ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 7,82-7,88 (m, 2H), 7,59 (s, 1H), 6,83 (dd, J=8,5 Hz, 2,2 Hz, 1H), 6,78 (s, 1H), 6,77 (s, 1H), 3,88 (s, 3H), 3,86 (s, 3H), 1,48 (s, 9H).

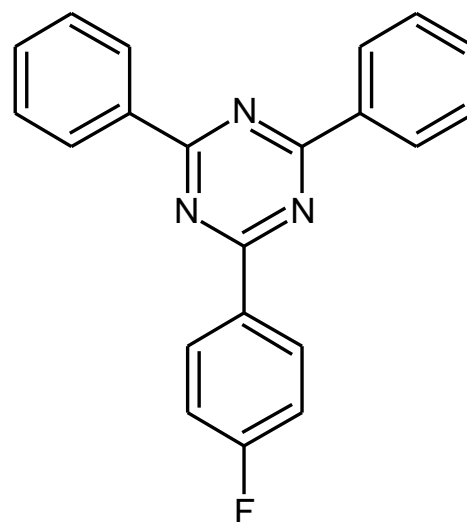
Galutiniai junginiai

Visi elektronakceptoriniai (**A1**, **A2**, **A3** ir **A4**) junginiai buvo sintetinti pagal [37,38] metodikas.

3,6-di-tret-butil-9-(4-(4,6-di-fenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)-2,7-di-metoksi-9H-karbazolas (**TdtCz**)



22 pav. Junginio **TdtCz** struktūra



23 pav. Junginio **A1** struktūra

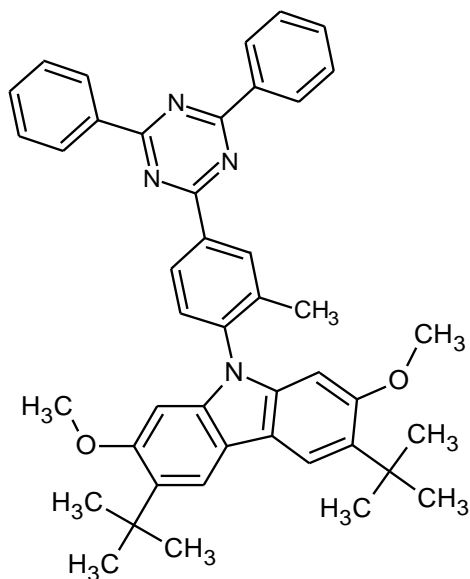
Reakcija vykdoma 100 ml apvaliadugnėje kolboje, argono atmosferoje. 0,1 g **3a** (0,28 mmol) medžiagos ištirpinama sausame dimetilformamido tirpiklyje. Tirpalą atvėsinus ledo vonelėje iki 0 °C sudedama 0,02 g natrio hidrido (0,85 mmol). Mišinys paliekamas maišytis ~30 min (0 °C). 0,106 g medžiagos **A1** (106 mmol) ištirpinama atskiroje 10 ml kolboje naudojant 5 ml dimetilformamido tirpiklio ir lėtai, švirkšto pagalba, tirpalas sulašinamas į reakcijos mišinį. Kolbos, su reakcijos mišiniu, temperatūra pakeliama iki 80 °C. Šioje temperatūroje reakcija vykdoma ~3 val. Reakcijos mišinys ekstrahuojamas naudojant DCM/H₂O tirpiklių mišinį. Medžiaga gryninama ją perkristalinant iš DCM ir heksano tirpiklių mišinio. Gauta geltonos spalvos medžiaga. Reakcijos išeiga 48 %. Molekulinė masė $M(C_{47}H_{49}N_4)=643,88$ g/mol. $T_{lyd}=316$ °C (DSK).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9.03 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 8.84 (d, J = 6.8 Hz, 4H), 7.94 (s, 2H), 7.83 (d, J = 8.4 Hz, 2H), 7.68 – 7.58 (m, 6H), 7.01 (s, 2H), 3.87 (s, 6H), 1.53 (s, 18H).

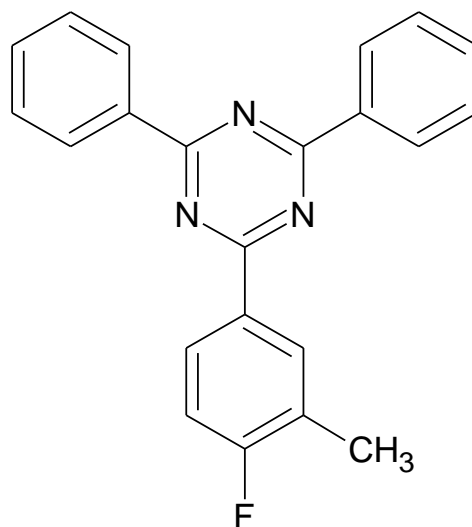
¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 171.9, 171.1, 157.6, 142.4, 139.7, 136.3, 134.6, 132.9, 132.2, 130.9, 129.1, 128.9, 126.4, 117.6, 117.1, 93.5, 55.5, 35.2, 30.5.

MS (APCI+, 25 V), m/z: 646,59 ([M]⁺), (C₄₃H₄₂N₄O₂, M=646,82 g/mol).

3,6-di-tert-butil-9-(4-(4,6-di-fenil-1,3,5-triazin-2-il)-2-metil-fenil)-2,7-di-metoksi-9H-karbazolas (TMdtCz)



24 pav. Junginio **TMdtCz** struktūra



25 pav. Junginio **A2** struktūra

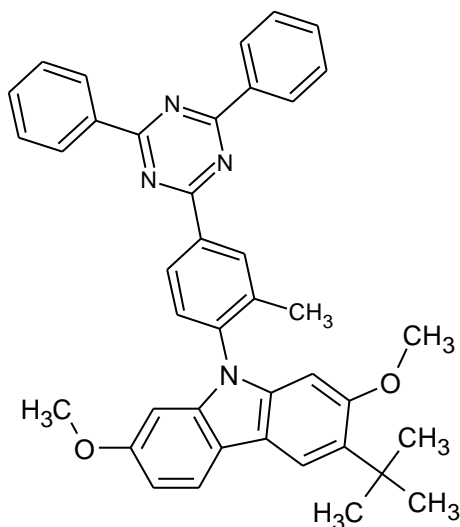
Reakcijos metodika tokia pati kaip ir sintetinant **TdtCz** junginį. Reakcijai naudota 0,11 g **3a** (108 mmol), 0,1 g **A2** (0,29 mmol), 0,021 g natrio hidrido (0,88 mmol), tirpiklis – sausas dimetilformamidas. Medžiaga gryninama perkristalinant iš metanolio ir dichlormetano tirpiklių mišinio. Gaunami geltonos spalvos kristalai. Reakcijos išeiga 49 %. Molekulinė masė $M(C_{44}H_{44}N_4O_2)=660,85$ g/mol. $T_{lyd}=316$ °C (DSK).

1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.90 (s, 1H), 8.87 – 8.78 (m, 5H), 7.97 (s, 2H), 7.70 – 7.59 (m, 7H), 6.55 (s, 2H), 3.80 (s, 6H), 2.27 (s, $J = 16.2$ Hz, 3H), 1.53 (s, 18H).

^{13}C BMR (101 MHz, $CDCl_3$) δ 172.0, 171.5, 157.6, 140.7, 140.3, 137.7, 136.3, 136.2, 132.9, 132.4, 131.5, 129.6, 129.2, 128.9, 128.2, 117.1, 116.6, 93.3, 55.5, 35.2, 30.5, 18.4.

MS (APCI⁺, 25 V), m/z : 660,37 ($[M]^+$), ($C_{44}H_{44}N_4O_2$, $M=660,85$ g/mol).

3-(tret-butil)-9-(4-(4,6-di-fenil-1,3,5-triazin-2-il)-2-metil-fenil)-2,7-di-metoksi-9H-karbazolas (TMmtCz)



26 pav. Junginio **TMmtCz** stuktūra

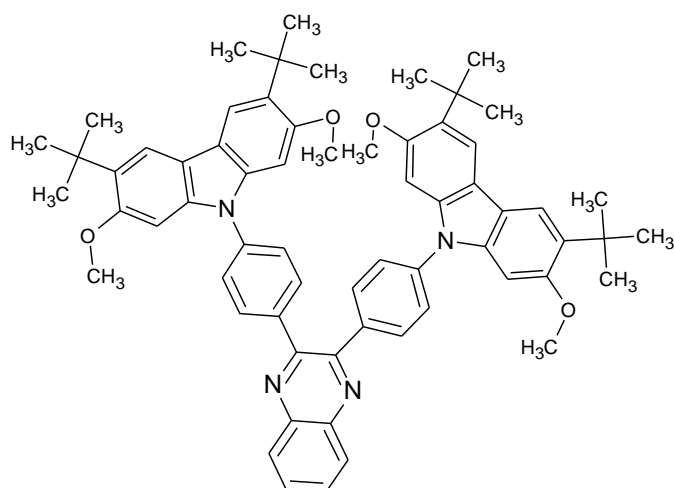
Junginio sintezė vykdoma pagal tą pačią metodiką kaip ir junginių **TdtCz**, **TMdtCz** atveju. Naudotos medžiagos: 0,11 g **3b** (0,32 mmol), 0,1 g **A2** (0,29 mmol), 0,021 g natrio hidridas (0,88 mmol), tirpiklis – sausas dimetilformamidas. Medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, kaip eliuentas naudojamas tirpiklių mišinys – acetonas:heksanas (1:10). Gaunama baltos spalvos medžiaga. Reakcijos išeiga 43 %. Molekulinė masė $M(C_{40}H_{36}N_4O_2)=604,74$ g/mol. $T_{lyd}=249$ °C (DSK).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.89 (s, 1H), 8.86 – 8.79 (m, 5H), 7.98 – 7.93 (m, 2H), 7.69 – 7.57 (m, 7H), 6.90 (dd, J = 8.5, 1.9 Hz, 1H), 6.56 (s, 2H), 3.81 (d, J = 4.5 Hz, 6H), 2.25 (s, 3H), 1.52 (s, 9H).

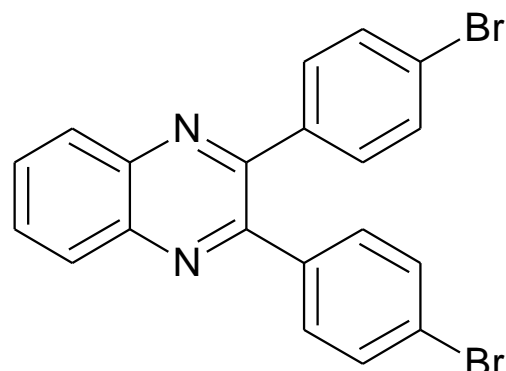
¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 172.0, 171.4, 158.3, 157.9, 142.2, 140.6, 140.4, 137.8, 136.6, 136.2, 132.9, 132.4, 131.7, 129.7, 129.2, 128.9, 128.3, 120.2, 117.9, 117.3, 116.1, 108.3, 94.2, 93.3, 55.8, 55.5, 35.2, 30.4, 18.3.

MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 604,39 ([M]⁺), (C₄₀H₃₆N₄O₂, M=604,74 g/mol).

2,3-bis(4-(3,6-di-tert-butyl-2,7-di-metoksi-9H-karbazol-9-il)fenil)chinoksalinas (ChdtCz)



27 pav. Junginio ChdtCz struktūra



28 pav. Junginio A3 struktūra

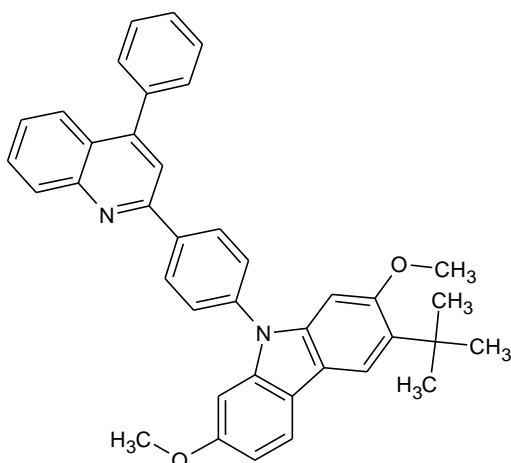
Reakcija vykdoma pagal *Buchwald-Hatwig* reakcijos metodą [39]. Reakcija vykdoma 100 ml šlenko kolboje, argono atmosferoje. Pirmame etape į kolbą sudedama 0,1 g junginio **A3** (0,23 mmol), 0,16 g junginio **3a** (0,48 mmol) ir supilama 10 ml sauso tolueno. Mišinys papildomai prapučiamas argono dujomis. Tada sudedama 1,4 g natrio tretbutoksido (14,5 mmol), 0,05 g paladžio katalizatoriaus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,05 mmol) ir 0,05 g xPhos (0,1 mmol). Reakcijos mišinio temperatūra pakeliama iki 125 °C ir vykdoma ~24 val. Medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant tirpiklių mišinį – etilacetatas:heksanas (1:80). Gaunama geltonos spalvos medžiaga. Reakcijos išeiga 86,34 %. Molekulinė masė $M(\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4)=957,25$ g/mol. $T_{\text{lyd}}=315$ °C (DSK).

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3) δ 8.21 – 8.16 (m, 2H), 7.81 – 7.72 (m, 10H), 7.51 (d, $J = 8.2$ Hz, 4H), 6.72 (s, 4H), 3.49 (s, 12H), 1.36 (s, 36H).

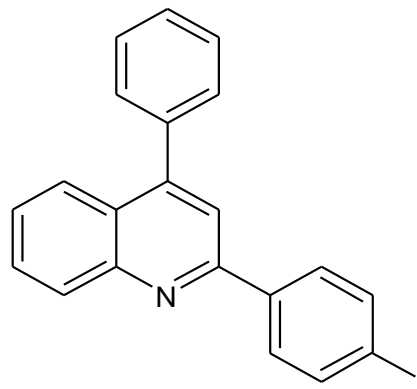
$^{13}\text{C BMR}$ (101 MHz, CDCl_3) δ 157.4, 152.8, 147.1, 141.5, 139.7, 139.3, 139.2, 137.3, 132.0, 131.7, 130.6, 129.3, 126.4, 124.5, 124.0, 119.1, 116.9, 116.8, 114.1, 92.9, 55.1, 35.1, 30.3, 29.7, 22.7.

MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 957, 71 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{64}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_4$, $M=957,25$ g/mol).

3-(tret-butil)-2,7-di-metoksi-9-(4-(4-fenil-chinolin-2-il)fenil)-9H-karazolas (CmtCz)



29 pav. Junginio **CmtCz** struktūra



30 pav. Junginio **A4** struktūra

Reakcija vykdoma pagal tą pačią metodiką kaip ir junginio **ChdtCz** sintezės atveju. Naudotos medžiagos: 0,06 g junginio **A5** (0,14 mmol), 0,1 g junginio **3b** (0,28 mmol), 0,12 g natrio tretbutoksido (1,2 mmol), 0,05 g paladžio katalizatoriaus $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ (0,05 mmol) ir 0,05 g xPhos (0,1 mmol), 10 ml sauso tolueno. Gauta medžiaga gryninama chromatografinės kolonėlės metodu kaip eliuentą naudojant heksano tirpiklį. Reakcijos išeiga 45 %. Molekulinė masė $M(\text{C}_{39}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_2)=562,70$ g/mol. $T_{\text{lyd}}=222$ °C (DSK).

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,14 (d, $J=8,4$ Hz, 1H), 8,01 (d, $J=8,5$ Hz, 2H), 7,97-7,93 (m, 2H), 7,82 (d, $J=8,2$ Hz, 1H), 7,70 (s, 1H), 7,66 (t, $J=7,22$ Hz, 1H), 7,57 (d, $J=8,5$ Hz, 2H), 7,37-7,50 (m, 6H), 6,85 (dd, $J=8,5; 2,2$ Hz, 1H), 6,81 (s, 1H), 6,79 (s, 1H), 3,86 (s, 6H), 1,50 (s, 9H).

2.2. Tyrimų metodai

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (^1H BMR) spektrai užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz, ^1H) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Bandiniuose vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta naudojant deuterinto chloroformo (CDCl_3) tirpiklį.

Masių spektrometrija (MS)

Junginių masių spektrai užrašyti *Water ZQ 2000* masių spektrometru. Cheminė jonizacija APCI⁺, bandinių paėmimo konuso įtampa 25 V.

Ultravioletinė spektroskopija (UV)

Bandinių ir sluoksnių sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Perkin Elmer Lambda 25* spektrofotometru. Bandinių sluoksniai paruošti liejant iš tirpalų ant kvarcinių stikliukų. Panaudoti tirpikliai: tetrahidrofuranas, dimetilformamidas ir toluenas. Tirpalų koncentracija 2,5 g/l.

Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Bandinių plėvelių fluorescencinės emisijos spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru. Spektrai rašyti kambario temperatūroje, registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ pateiktas nm. Bandinių sluoksniai ruošiami iš palietų ant kvarcinių stikliukų tirpalų. Panaudoti tirpikliai: tetrahidrofuranas, dimetilformamidas, toluenas. Tirpalų koncentracija 2,5 g/l.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Medžiagų DSK termogramos užrašytos *TA DSC Q2000* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Kreivės rašytos azoto atmosferoje; kaitinimo ir vėsinimo greitis – 10 °C/min.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Medžiagų TGA kreivės registruotos *TA Q50* aparatu. Analizė atlikta azoto atmosferoje, kaitinimo greitis 20 °C/min.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Medžiagų CV kreivės užrašytos naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai atlikti trijų elektrodų celėje, naudojant anglies darbinį, platinos standartinį ir Ag lyginamąjį elektrodus. Elektrolitu naudotas tetrobutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniam dichlortmetane (0,1 M). Skenavimo greitis 0,1 V/s. Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą.

Jonizacijos potencialai elektronų fotoemisijos ore metodu

Jonizacijos potencialai (I_p^{ep}) matuoti fotoemisijos ore metodu [40, 41]. Bandiniai ruošti vakuuminio užgarinimo metodu su laidžiu indžio-alavo oksido (ITO) sluoksniu ant stiklo plokštelės. Prijungiama nuolatinė 300 V įtampa ir apšvitinama skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote. Išmatuojamas fotosrovės stipris ir nustatytos I_p^{ep} vertės ekstrapolijuojant į abscisių ašį.

Teoriniai skaičiavimai

DFT (B3LYP/6-31G* funkcionalas) skaičiavimams naudotas *Gaussian 09* programinės įrangos paketas.

Krūvininkų dreifinis judris

Krūvininkų dreifinis judris (μ) nustatytas (TOF) lėkio trukmės metodu [42]. Paruošta daugiasluoksnė (ITO/tiriamasis junginys/Al) stuktūra. Liejant sluoksnius iš tiriamųjų junginių tirpalų toluene ant švaraus ITP padengto stiklinio pagrindo. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje apšviečiant impulsais. Impulsus skleidžia lazeris Nd:YAG (impulso trukmė – 25ps, bangos ilgis – 355 nm). Prijungus įtampą ir trumpu šviesos impulsu fotogeneravus krūvininkus stebimas jų perėjimo srovės impulsas. Iš šio perėjimo nustatomas t_t krūvininkų judris (skylių, kai apšviečiamas anodas). Talpinis zondas prijungiamas, kad padidintų elektrometro dažnį matuojant paviršiaus potencialo augimą dU/dt . Perdavimo trukme t_t tiriamos medžiagos su pernešančia medžiaga yra nustatoma iš kreivės užsilenkimo dU/dt perėjime dviguboje skalėje. Kitais atvejais, kai perėjimo srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė.

Reakcijų eigai sekti buvo naudojamas plonasluoksnės chromatografijos metodas, naudojant ALUGRAM SIL G/UV₂₅₄ plokšteles.

2.3. Naudotos medžiagos

Acetonas (C₃H₆O), „Eurochemicals“, 99,8%.

Dichlormetanas (CH₂Cl₂), „Eurochemicals“, 99,9%.

Etilacetatas (C₄H₈O₂), „Eurochemicals“, 99,8%.

Metanolis (CH₄O), „Avsista“, 99 %.

Natrio sulfatas (Na₂SO₄), bevandenis „Eurochemicals“.

n-Heksanas (C₆H₁₄), „Eurochemicals“, 99,9%.

Tetrahidrofuranas (C₄H₈O), „Eurochemicals“, 99,99%.

Trifenilfosfinas (C₁₈H₁₅P), „Sigma-Aldrich“, 99%.

4-brom-3-nitroanizolas, „TCI“.

4-jodanizolas, „TCI“.

Varis, „Sigma-Aldrich“.

Kalio karbonatas (K₂CO₃), „Eurochemicals“.

o-dichlorbenzenas, „AlfaAesar“, 99 %.

18-krauneteris-6, „Sigma-Aldrich“.

Nitrometanas, „AlfaAesar“, 99 %.

2-chlor-2-metilpropanas, „Sigma-Aldrich“, 99 %.

Cinko chloridas (ZnCl₂), „Eurochemicals“.

Natrio chloridas (NaCl), „Eurochemicals“.

Dimetilformamidas, „Sigma-Aldrich“, 99 %.

Natrio hidridas (NaH), „Sigma-Aldrich“.

Natrio tretbutoksidas, „Sigma-Aldrich“.

Toluenas, „Sigma-Aldrich“, 99 %.

xPhos, „Sigma-Aldrich“.

Tris(dibenzildieneacetono)dipaladis, „Sigma-Aldrich“.

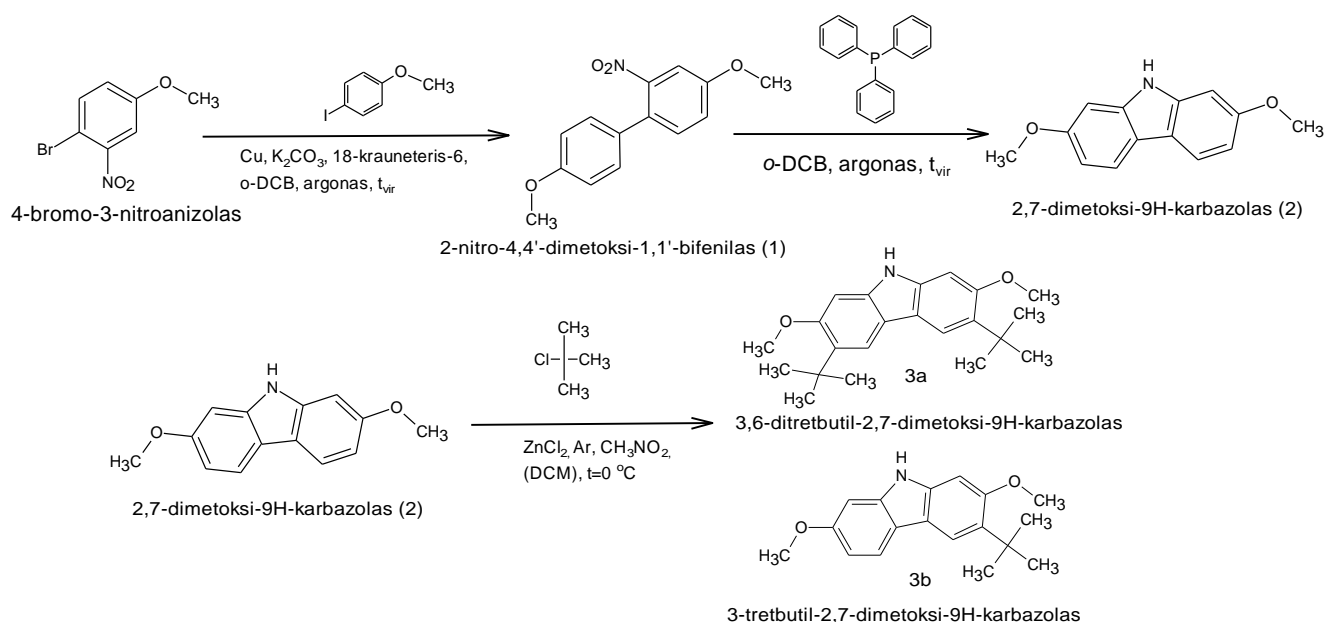
Organiniai tirpikliai buvo gryninami, valomi ir džiovinami pagal standartinius metodus [43].

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Sintezė

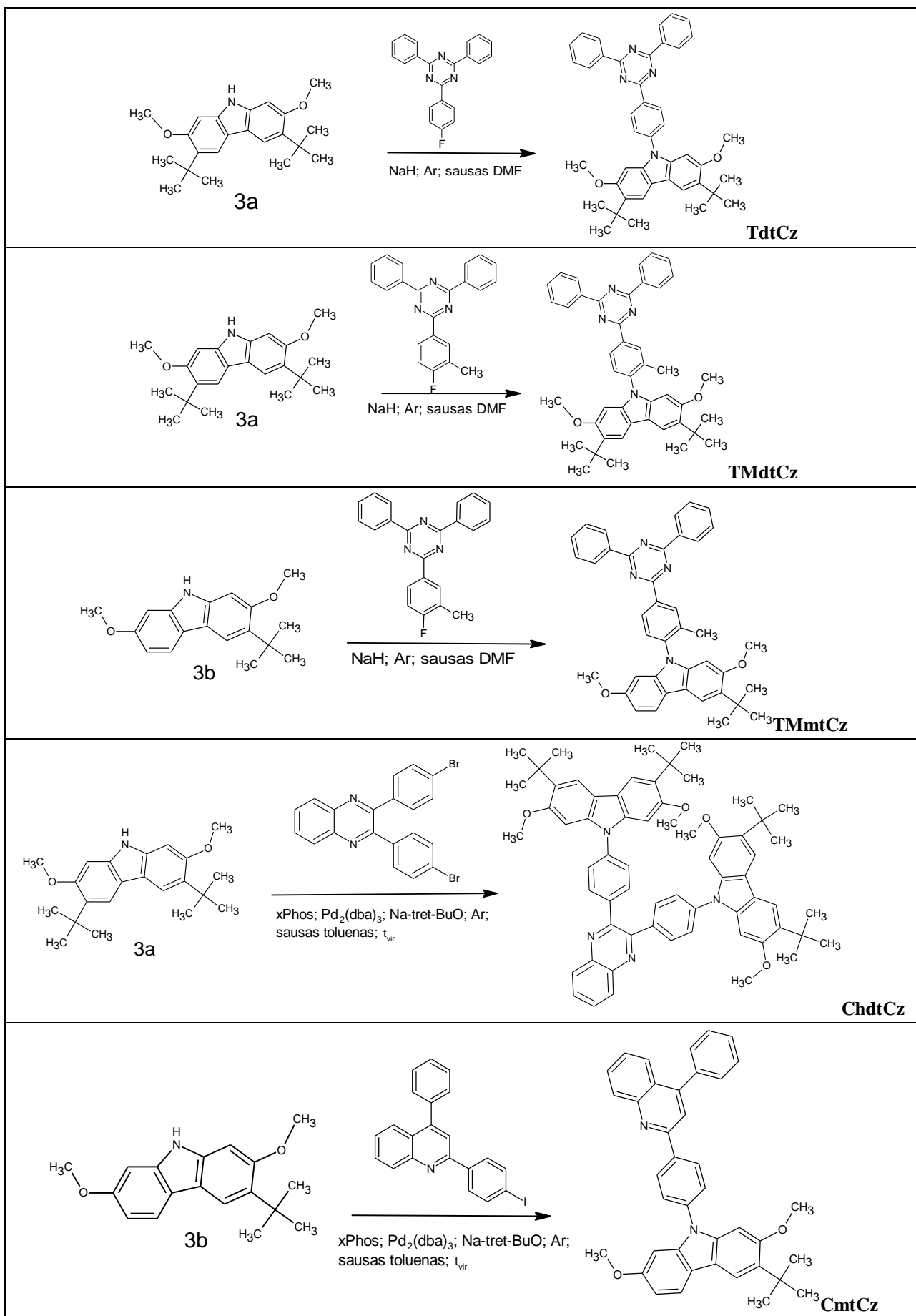
Atlikus keturių pakopų sintezę, buvo gauti penki nauji 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo junginiai (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**).

Pirmų trijų stadijų metu buvo susintetinti elektrondonoriniai chromoforai: 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksi-9H-karbazolas (**3a**) ir 3-(tret-butil)-2,7-dimetoksi-9H-karbazolas (**3b**). Pirmos pakopos metu prie 4-brom-3-nitroanizolo, pagal *Ullmann* reakcijos metodiką [36], buvo prijungtas *p*-jodanizolas, naudojant tarpfazinį katalizatorių 18-krauneterį-6, K_2CO_3 kaip bazę. Antros stadijos metu, vykdant *Cadogan* ciklinimo reakciją [44], iš junginio **1** gautas 2,7-dimetoksikarbazolas (**2**). Trečios stadijos **3a** ir **3b** junginiai buvo gauti nitrometane vykdant *Friedelio-Kraftso* reakciją [45], kaip *Lewis* rūgštį naudojant cinko chloridą. Reakciją pakartojus dichlormetano tirpiklyje reakcija pasistūmė 3,6-di-tret-butil-2,7-dimetoksikarbazolo (**3a**) susidarymo kryptimi. **3a** ir **3b** junginio sintezės eiga pateikta 1 schemoje.



1 schema. Junginių **3a-b** sintezės schema

Galutinėje stadijoje panaudojant elektrondonorinius chromoforus (**3a-b**) bei skirtingas elektronakceptorines medžiagas (**A1-A4**), gauti **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz**, **CmtCz** junginiai. Sintezės eiga pateikta 2 schemoje.



2 schema. Galutinių junginių reakcijų schema

Junginiai **TdtCz**, **TMdtCz** ir **TMmtCz** buvo gauti dimetilformamido tirpiklyje vykdant nukleofilinio pakeitimo reakciją ir kaip bazę naudojant NaH. Tuo tarpu junginiai **ChdtCz** ir **CmtCz** buvo gauti pagal *Buchwald-Hartwig* reakcijos metodą [39], jos metu **3a-b** junginių karbazolo 9-os padėties vandeniliai buvo pakeisti atitinkamais elektronakceptoriniais chromoforais (3.2 schema).

3.2. Terminės savybės

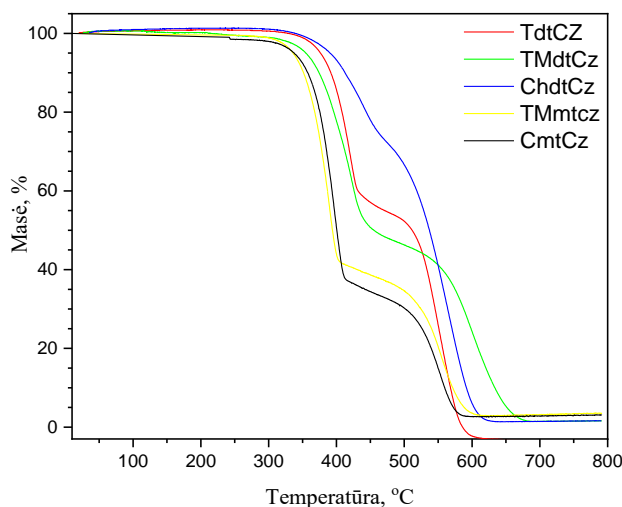
Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** terminės savybės buvo ištirtos termogravimetrinės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais. Terminių savybių duomenys pateikti 5 lentelėje.

5 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** terminės savybės

Junginys	T_{lyd}^a , °C	T_s^b , °C	T_{kr}^c , °C	$T_{des-5\%}^d$, °C
TdtCz	316	-	228	376
TMdtCz	316	154	229	354
TMmtCz	248	133	-	336
ChdtCz	316	-	118	390
CmtCz	222	113	-	338

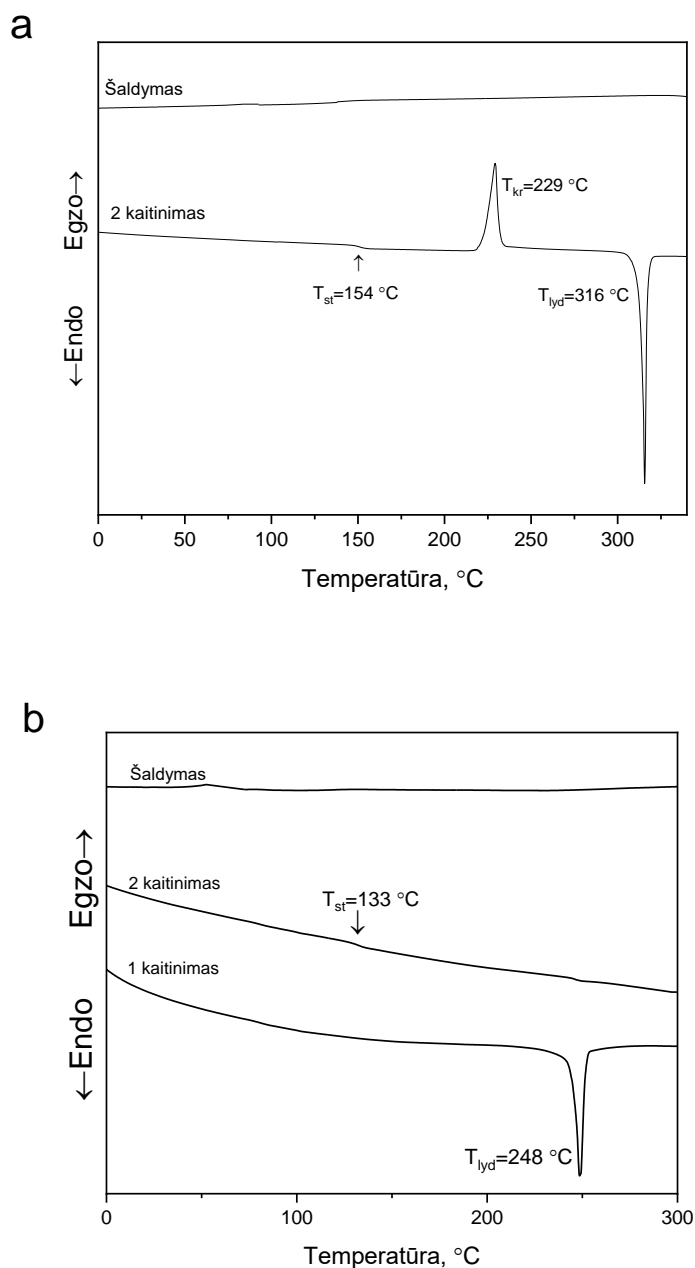
^alydymosi temperatūra nustatyta DSK metodu; ^bstiklėjimo temperatūra nustatyta DSK metodu; ^ckristalizacijos temperatūra nustatyta DSK metodu; ^dtemperatūra, prie kurios esant fiksuojami 5 % masės nuostoliai, nustatyta TGA metodu;

Medžiagų terminio patvarumo TGA kreivės pateiktos 31 paveiksle. Nustatyta, kad junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** 5 % masės nuostolis užfiksuotas 336-390 °C temperatūrų intervale. Didžiausia destrukcijos temperatūra nustatyta **ChdtCz** junginio atveju ir ji siekė 390 °C. Manoma, kad tam turėjo įtakos ir daug didesnė, lyginant su kitais junginiais (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **CmtCz**), medžiagos **ChdtCz** molekulinė masė.



31 pav. Junginių TGA termogramos

Junginių faziniai virsmai buvo tirti DSK metodu. **TMdtCz** ir **TMmtCz** junginių DSK termogramos pateiktos 32 pav. Junginiai **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** išskirti kaip kristalinės medžiagos ir jų lydymosi temperatūros, užfiksuotos DSK pirmo kaitinimo metu, svyruoja nuo 222 iki 316 °C. Junginiai **TMmtCz**, **CmtCz** sudaro stabilius molekulinis stiklus. Tai atspindi DSK antro kaitinimo metu užfiksuoti vieninteliai T_s faziniai virsmai, esant 133 °C (**TMmtCz**) ir 113 °C (**CmtCz**) temperatūrai.



32 pav. Junginių **TMdtCz** (a) ir **TMmtCz** (b) DSK kreivės

3.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

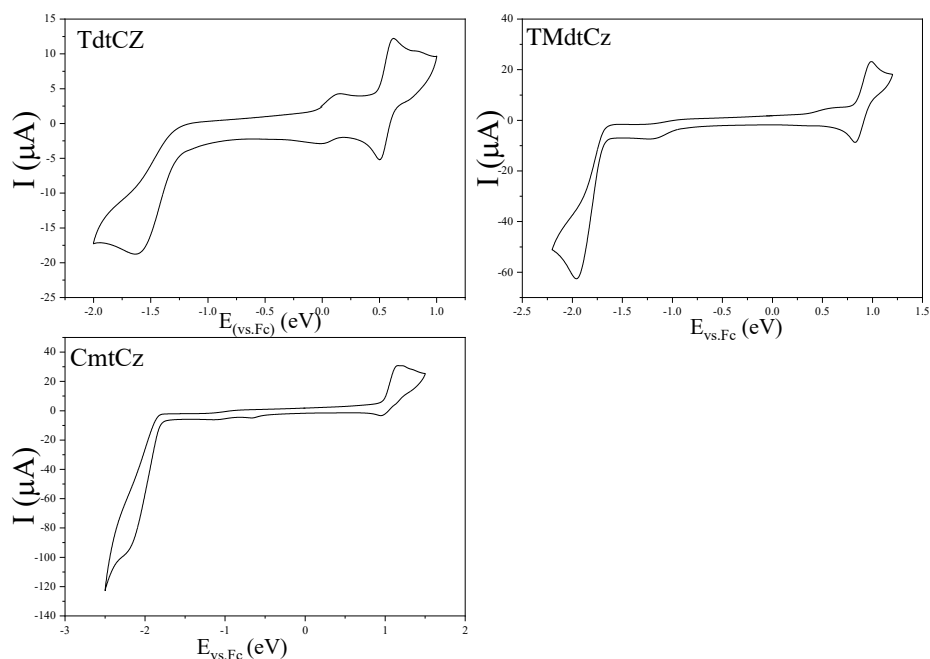
Elektrocheminės junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** savybės įvertintos ciklinės voltamperometrijos metodu. Matavimams naudojama sausame dichlormetano tirpiklyje paruošti tikslių junginių tirpalai, kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio heksafluorfosfatą. Vidiniam standartui naudotas ferocenas. Gauti rezultatai pateikti 6 lentelėje.

6 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** elektrocheminės savybės

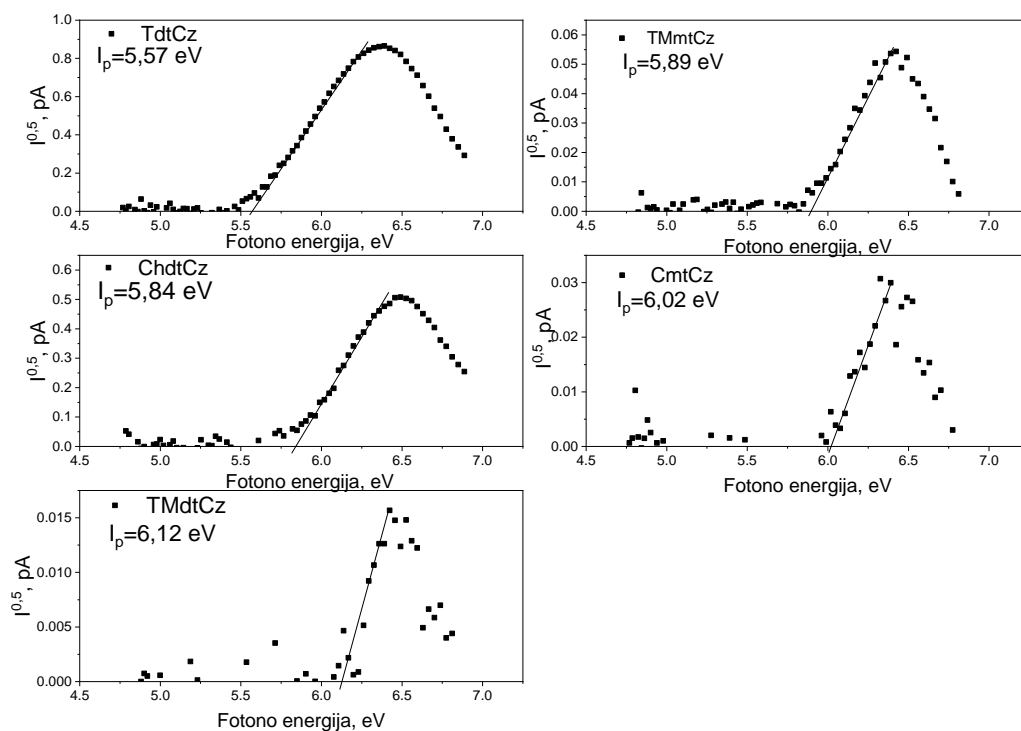
Junginys	$E_{\text{onset vs Fc}}^{\text{oks}}$, eV	$E_{\text{g}}^{\text{opt a}}$, eV	EA^{b} , eV	$E_{\text{onset vs Fc}}^{\text{red}}$, eV	Ip^{c} , eV	Ip^{d} , eV
TdtCz	0,46	2,56	-2,69	-1,82	5,25	5,57
TMdtCz	0,83	3,01	-2,75	-2,09	5,76	6,12
TMmtCz	0,93	3,08	-2,83	-1,94	5,91	5,89
ChdtCz	0,89	2,97	-2,88	-1,91	5,85	5,84
CmtCz	0,98	3,22	-2,76	-1,99	5,98	6,02

^adraustinės juostos plotis $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, nustatytas iš absorbcijos juostos krašto; ^belektroninis giminingumas, $EA=Ip-E_{\text{g}}^{\text{opt}}$; ^cjonizacijos potencialas, apskaičiuotas iš CV, $-1.4E_{\text{onset}}^{\text{oks}}(\text{V}) - 4,6$; ^djonizacijos potencialas, nustatytas fotoemisijos metodu.

Iš junginių CV voltamperogramų (33 pav.) nustatėme, kad junginiams **TdtCz**, **TMdtCz**, **ChdtCz** būdingi grįžtami oksidacijos redukcijos procesai, t.y. voltamperogramų pobūdis atlikus tris skenavimus nepakito. Junginių jonizacijos potencialo vertės (Ip) nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu ir yra išsidėstę 5,57–6,12 eV intervale, o apskaičiuoti iš CV duomenų svyruoja nuo 5,25 eV iki 5,95 eV. **TdtCz**, **TMmtCz** ir **ChdtCz** junginių fotoemisijos spektrai pateikti 34 pav.



33 pav. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz** ir **CmtCz** voltamperogramos



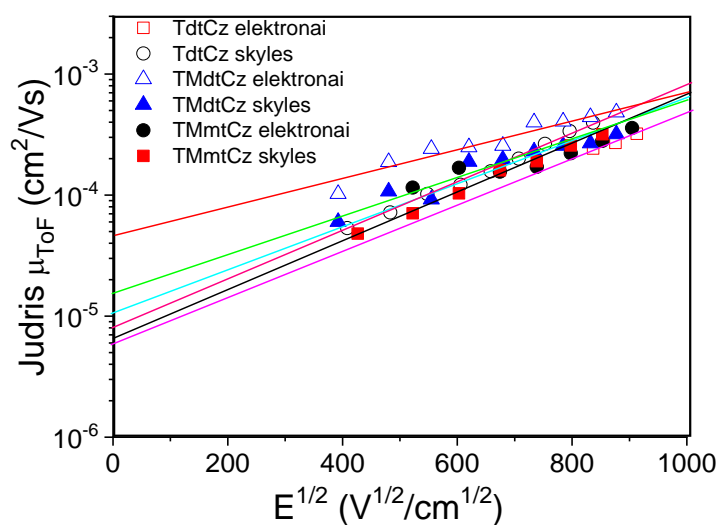
34 pav. Vakuuminio užgarinimo būdu gautų **TdtCz**, **TMmtCz** ir **ChdtCz** junginių elektronų fotoemisijos spektrai

Krūvininkų pernašos savybės ištirtos lėkio trukmės (TOF) metodu. Tikslinių junginių sluoksniai matavimams buvo paruošti vakuuminio užgarinimo būdu. 35 paveiksle pateiktas **TdtCz**, **TMdtCz** ir **TMmtCz** sluoksnių krūvininkų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio (E) grafikas, kuris patvirtina junginių bipolinę prigimtį. Skylių ir elektronų dreifinis judris esant nuliniam elektriniam laukui yra $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eilės, o aukštuose elektriniuose laukuose – $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (7 lentelė.) Dėl krūvininkų pernašos dispersiškumo junginiams **ChdtCz** ir **CmtCz** krūvininkų pernašos verčių nustatyti nepavyko.

7 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz** ir **TMmtCz** skylių ir elektronų dreifinių judrių rezultatai

Junginys	μ_{h0}^a , (cm^2/Vs)	μ_{e0}^b , (cm^2/Vs)	μ_h^c , (cm^2/Vs)	μ_e^d , (cm^2/Vs)
TdtCz	$8,21 \times 10^{-6}$	$5,98 \times 10^{-6}$	$8,32 \times 10^{-4}$	$4,81 \times 10^{-4}$
TMdtCz	$1,05 \times 10^{-5}$	$4,71 \times 10^{-5}$	$6,47 \times 10^{-4}$	$7,14 \times 10^{-4}$
TMmtCz	$6,51 \times 10^{-6}$	$1,57 \times 10^{-5}$	$6,92 \times 10^{-4}$	$6,32 \times 10^{-4}$

^aSkylių dreifinis judris esant nuliniam elektriniam laukui; ^belektronų dreifinis judris esant nuliniam elektriniam laukui; ^cskylių dreifinis judris, esant esant $8,1 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektriniam laukui; ^delektronų dreifinis judris, esant esant $1 \times 10^6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektriniam laukui.

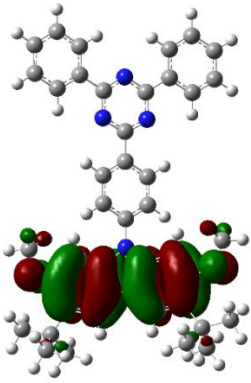
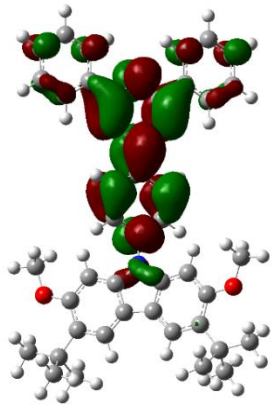
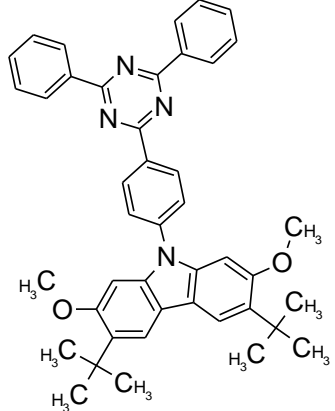
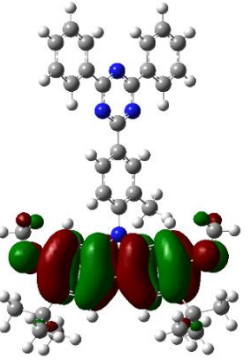
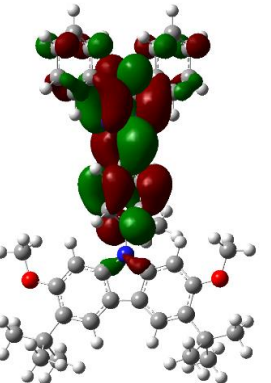
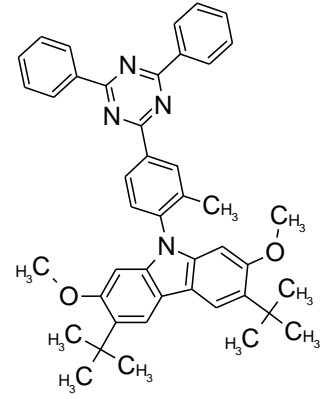
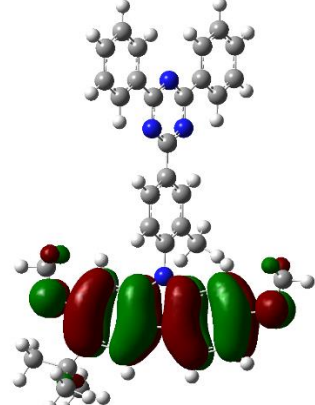
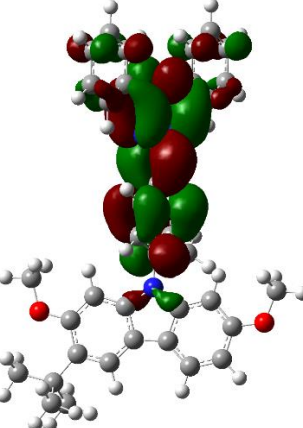
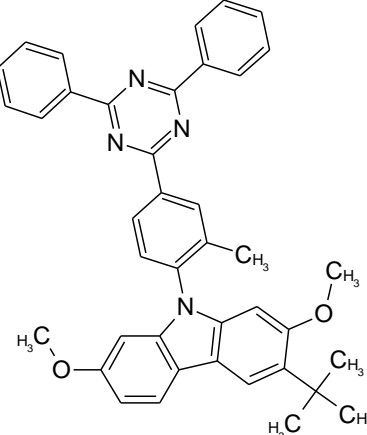


35 pav. **TdtCz**, **TMdtCz** ir **TMmtCz** sluoksnių skylių ir elektronų judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio

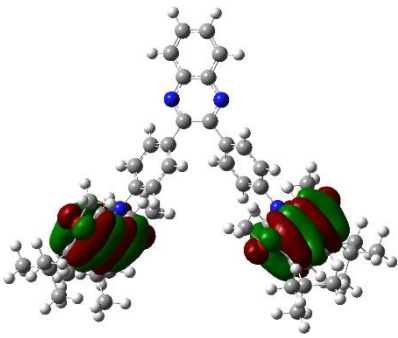
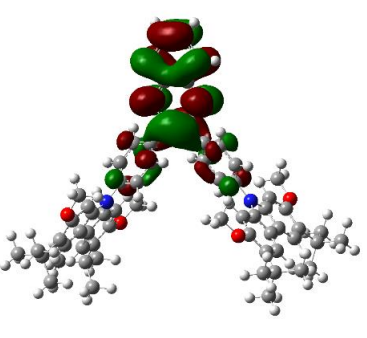
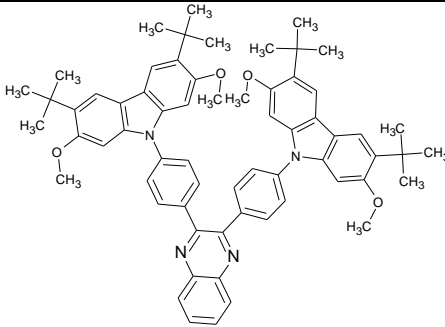
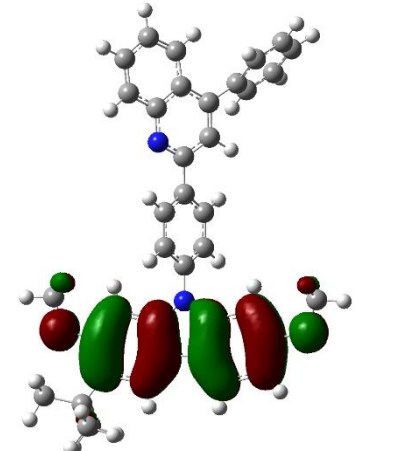
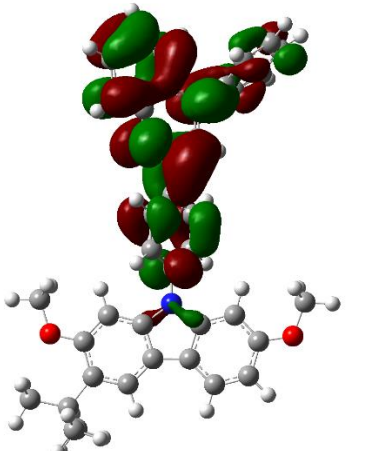
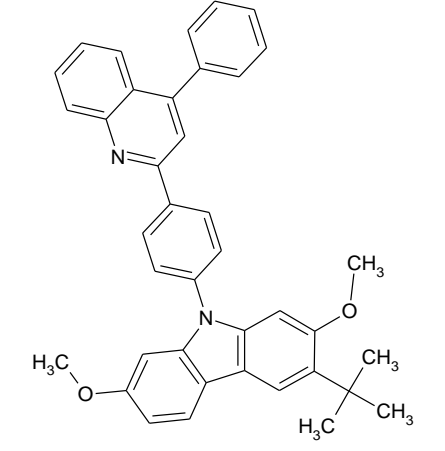
3.4. Teoriniai skaičiavimai

Tikslinių junginių DFT teoriniai skaičiavimai buvo pasitelkti struktūros ir savybių sąryšiui paaiškinti. Pasitelktas *Gaussian 09W* programų paketas. Sužadintų būvių singletinių (S1) ir tripletinių (T1) energijų vertės paskaičiuotos ir nesužadinto būvio struktūros optimizuotos vakuume naudojant B3LYP/6-31G(d,p) bazinį rinkinį. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** HOMO/LUMO orbitalių pasiskirstymas pavaizduotas 8 lentelėje.

8 lentelė. Junginių TdtCz, TMdtCz, TMmtCz, ChdtCz, CmtCz kompiuterinio modeliavimo rezultatai

HOMO	LUMO	Junginys
		 <p style="text-align: center;">TdtCz</p>
		 <p style="text-align: center;">TMdtCz</p>
		 <p style="text-align: center;">TMmtCz</p>

Lentelės tęsinys

HOMO	LUMO	Junginys
		 ChdtCz
		 CmtCz

Iš gautų teorinių rezultatų nustatyta, kad visiems junginiams (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**) būdingas minimalus HOMO/LUMO orbitalių persidengimas. HOMO orbitalės yra delokalizuotos ties elektron donoriniu pakaitu, t.y. 3,6-di-tert-butil-2,7-dimetoksikarbazolo ar 3-tert-butil-2,7-dimetoksikarbazolo fragmentu. Tuo tarpu LUMO orbitalės yra išsidėstę ties atitinkamu elektronakceptoriniu fragmentu. Paskaičiuotos HOMO/LUMO bei sužadintų būvių singletinių (S1) ir tripletinių (T1) energijų vertės nurodytos 9 lentelėje. Pastebima, kad junginių singletinės (S1) ir tripletinės (T1) būsenų energijų skirtumas (ΔE_{ST}) yra nedidelis ir patenka į intervalą nuo 0,01 eV iki 0,27 eV. Iš gautų duomenų taip pat matoma, kad HOMO vertės išsidėsto intervale nuo $-5,01$ eV iki $-4,94$ eV, o LUMO – nuo $-2,17$ eV iki $-1,78$ eV.

9 lentelė. Kompiuterinio modeliavimo metu gauti rezultatai

Junginys	HOMO, eV	LUMO, eV	S1, eV	T1, eV	ΔE_{ST} , eV
TdtCz	$-5,01$	$-1,96$	2,64	2,56	0,08
TMdtCz	$-4,95$	$-1,99$	2,55	2,54	0,01
TMmtCz	$-4,97$	$-2,00$	2,57	2,55	0,02
ChdtCz	$-5,01$	$-2,17$	2,52	2,49	0,03
CmtCz	$-4,94$	$-1,78$	2,80	2,53	0,27

3.5. Fotofizikinės savybės

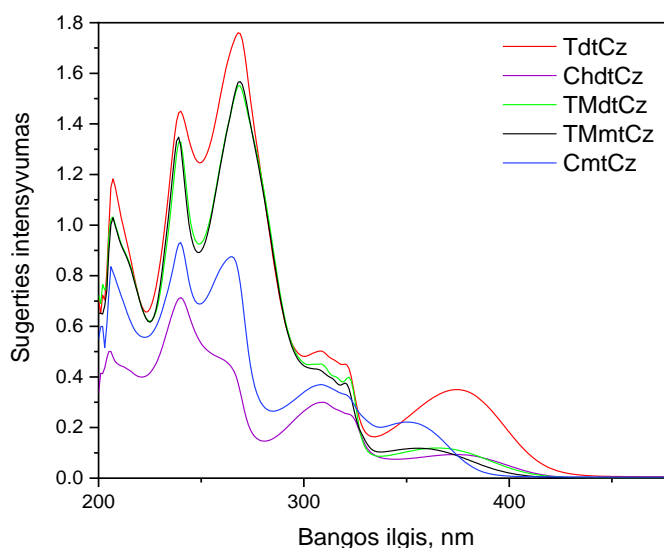
Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** tirpalų ir sluoksnių UV/Vis absorbcijos, fluorescencijos spektrai užrašyti kambario temperatūroje, registruojant 1 nm/s greičiu (36 pav., 37 pav. ir 38 pav.). Buvo stebimi fluorescencijos maksimumo poslinkiai skirtingo poliškumo tirpikliuose (3.9 pav.) bei fluorescencijos intensyvumo pokytis oro bei argono atmosferoje (3.10 pav.). Tikslinių junginių fotofizikinės charakteristikos pateiktos 10 lentelėje.

10 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** fotofizikinės charakteristikos

Junginys	$\lambda_{\max}^{\text{FL a}}$, nm	$\lambda_{\max}^{\text{FL b}}$, nm	$\lambda_{\max}^{\text{FL c}}$, nm	Kvantinė išeiga ^d , %	$\lambda_{\max}^{\text{abs e}}$, nm	$\lambda_{\text{abs.kr.}^{\text{f}}}$, nm
TdtCz	512	524	600	14,04	207; 239; 269	419
TMdtCz	509	520	613	8,03	207; 237; 273	412
TMmtCz	477	506	579	16,36	205; 236; 274	402
ChdtCz	502	520	626	7,25	203; 240; 308	418
CmtCz	470	432	514	22,45	204; 239; 265	385

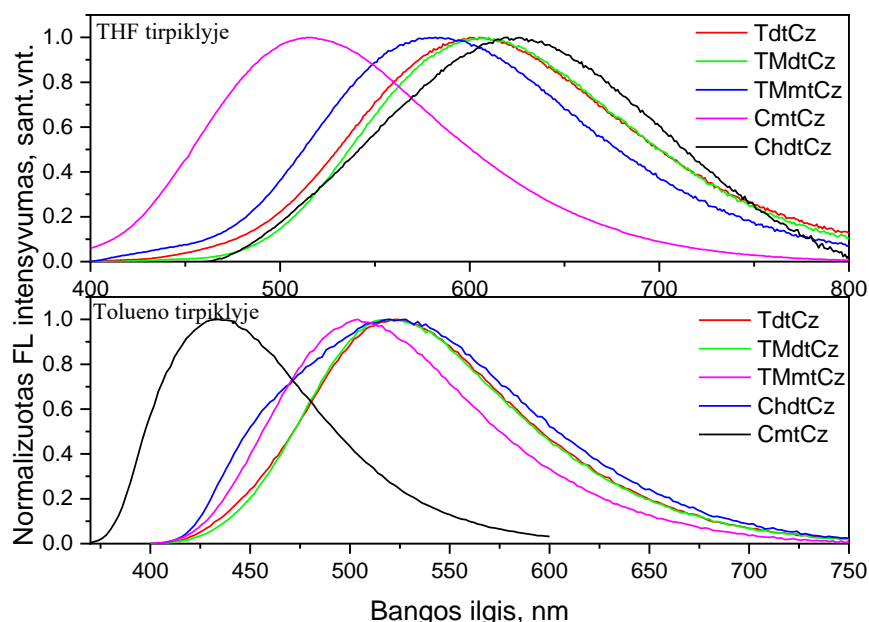
^asluoksnio; ^btoluene; ^cTHF; ^dišmatuota ir apskaičiuota iš fluorescencijos spektro toluene; ^eTHF; ^fabsorbcijos juostos kraštas.

TdtCz, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** junginių praskiestų THF tirpalų absorbcijos juostos išsidėstę 200–430 nm intervale. Didžiausias absorbcijos krašto poslinkis ilgesniųjų bangų kryptimi užfiksuotas **TdtCz** junginio atveju (~430 nm). Visų junginių sugerties juosta iki 300 nm priskiriama karbazolo chromoforo elektronų energetiniams šuoliams [46], tuo tarpu absorbcijos maksimumai nustatyti 240–268 nm ribose, gali būti priskirti junginių elektronakceptorinės dalies π - π^* energetiniams šuoliams.

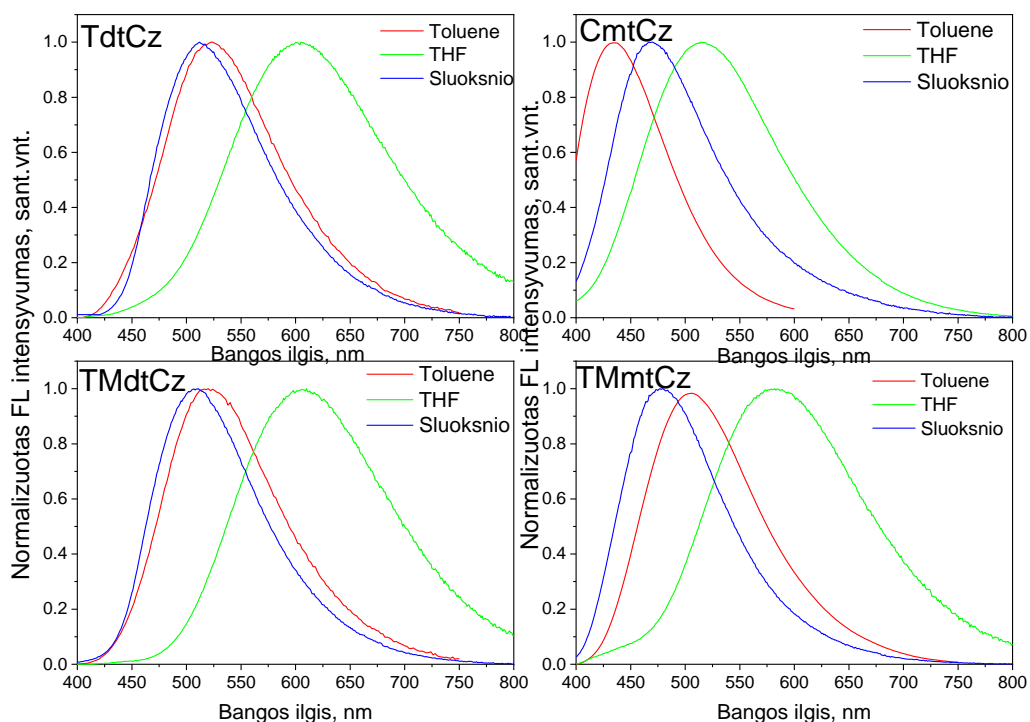


36 pav. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** absorbcijos spektrai iš praskiestų THF tirpalų

Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** praskiestų THF tirpalų fluorescencijos maksimumai išsidėstę žalioje, geltonoje ir oranžinėje regimojo spektro zonoje, t.y. 514-626 nm bangos ilgių intervale (37 pav.) Lyginant paminėtus spektrus tarpusavyje labiausiai trumpesniųjų bangų kryptimi yra nutolęs chinolino fragmentą turinčio (**CmtCz**) junginio fluorescencijos maksimumas, o ilgesniųjų bangų kryptimi – **ChdtCz** (su chinoksolino fragmentu). Tiksliniams junginiams (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**) būdinga intramolekulinė krūvio pernaša. Tai patvirtina solvatochromizmo efektas, t.y. mažesnio poliškumo tolueno tirpiklyje ištirpintų junginių fluorescencijos maksimumai, lyginant su THF tirpiklyje ištirpintų junginių fluorescencijos maksimumais, yra pasislinkę 80–100 nm UV bangų kryptimi (3.7 pav.) [47]. Taip pat buvo išmatuotos visų junginių praskiestų tolueno tirpalų fluorescencijos kvantinės išeišos, kurių vertės svyruoja nuo 7 % iki 22 %. Tarp triazino fragmentą turinčių junginių (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**) didžiausios kvantinės išeišos buvo užfiksuotos suvaržytą struktūrą turinčio junginio atveju (**TMmtCz**). Didžiausia kvantinės išeišos vertė (22 %) išmatuota chinolino fragmentą turinčiam junginio **CmtCz** tirpalui.



37 pav. Normalizuoti **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** junginių iš praskiestų THF ir tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai

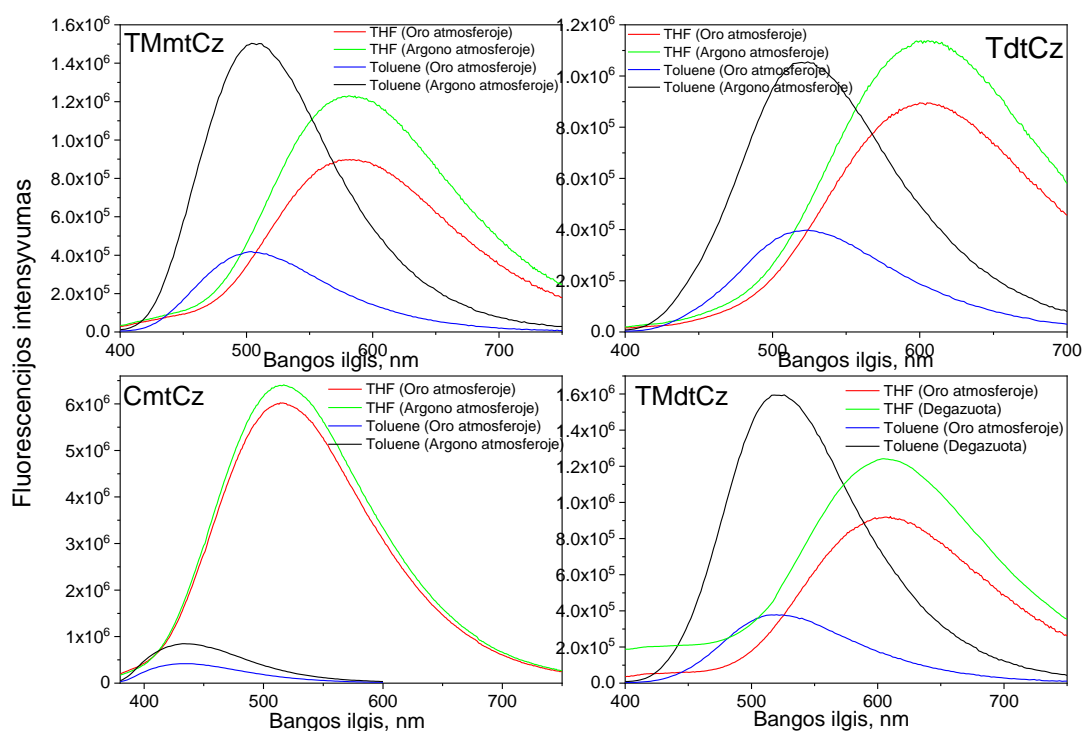


38 pav. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **CmtCz** ir **TMmtCz** normalizuoti FL spektrai skirtingose sistemose

Tiriant junginių (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**) praskiestų tirpalų (THF, toluenas) fluorescencijos intensyvumų pokyčius oro bei argono atmosferoje, ryškiausius pokyčius pastebėjome naudojant mažiau polinį tolueno tirpiklį (39 pav. 11 lentelė). Visi junginių fluorescencijos intensyvumai pašalinus deguonį išaugo daugiau nei du kartus. Didžiausias efektas (fluorescencijos intensyvumas padidėjo keturis kartus) užfiksuotas dėl metilpakaito suvaržytą donoras-akceptorius sistemą turinčių triazino junginių atveju (**TMdtCz**, **TMmtCz**). Daroma prielaida, kad regimosios šviesos elektromagnetinių bangų generavimui argono atmosferoje naudojami ne tik singletinės, bet ir tripletinės prigimties eksitonai.

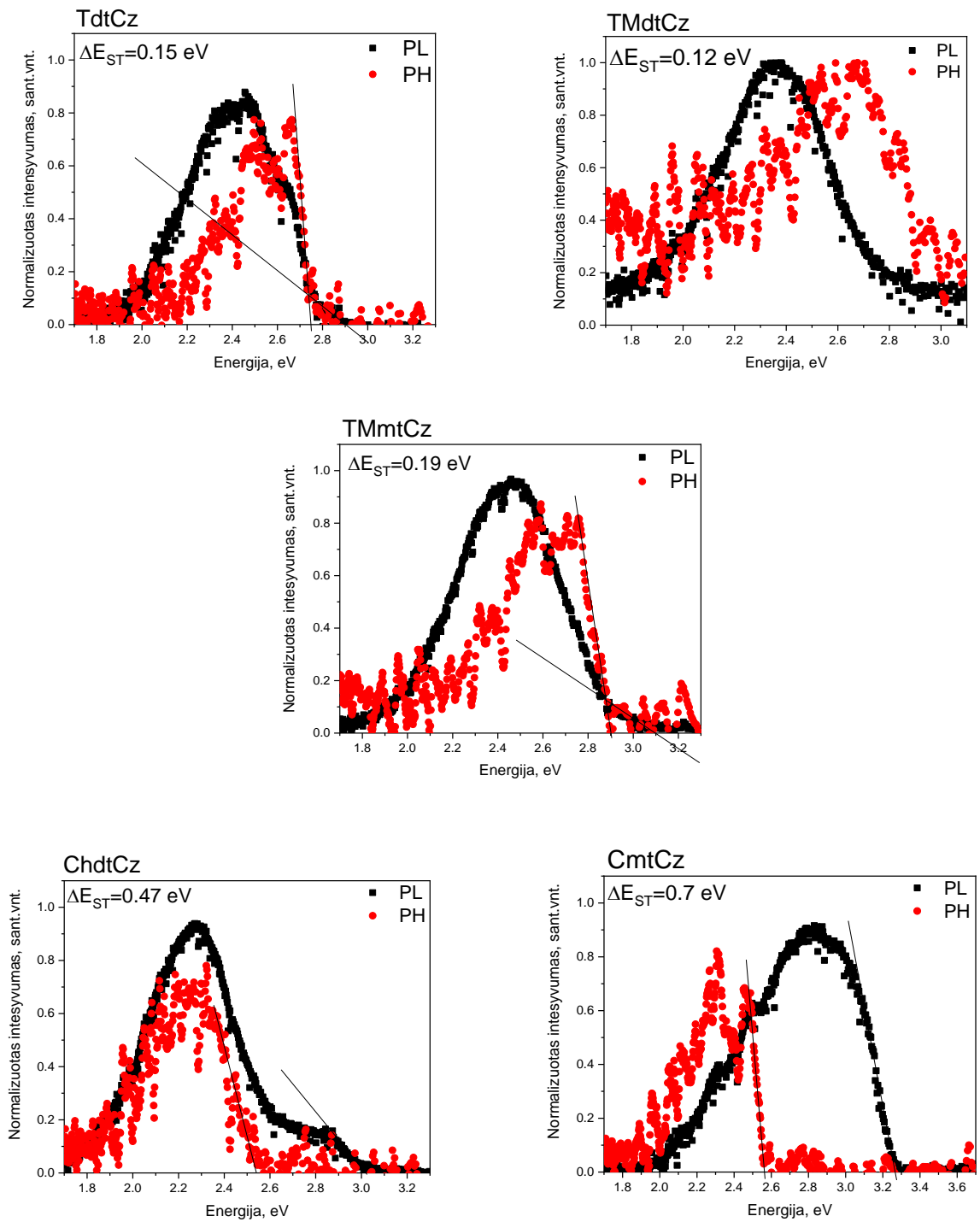
11 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** fluorescencijos intensyvumo pokytis

Junginys	Intensyvumo padidėjimas THF, kartais	Intensyvumo padidėjimas toluene, kartais
TdtCz	1,27	2,66
TMdtCz	1,35	4,21
TMmtCz	1,37	3,59
ChdtCz	1,45	2,69
CmtCz	1,06	2,02



39 pav. Junginių **TdtCz**, **TMmtCz**, **TMdtCz** ir **CmtCz** iš praskiestų THF ir tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai oro atmosferoje ir argono atmosferoje

Tiriant ar medžiagos pasižymi termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija taip pat buvo užrašyti fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje (40 pav.). Tikslas – paskaičiuoti gautų junginių (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**) sužadintų singletinių ir tripletinių energijų skirtumą (ΔE_{ST}). ΔE_{ST} skaitinės vertės tiksliniams junginiams svyruoja nuo 0,12 eV iki 0,7 eV (3.8 lentelė). Mažiausias sužadintų singletinių ir tripletinių energijų skirtumas (0,12–0,19 eV) užfiksuotas triazino fragmentą turintiems junginiams (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**). Gauta, kad teoriniai (ΔE_{ST}) rezultatai buvo artimi eksperimentiniams (12 lentelė).



40 pav. Junginių TdtCz, TMdtCz, TMmtCz, ChdtCz ir CmtCz FL ir PH grafikai ΔE_{ST} vertėms apskaičiuoti

12 lentelė. Junginių **TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz** ΔE_{ST} vertės

Junginys	ΔE_{ST}^a , eV	ΔE_{ST}^b , eV
TdtCz	0,08	0,15
TMdtCz	0,01	0,12
TMmtCz	0,02	0,19
ChdtCz	0,03	0,47
CmtCz	0,27	0,70

^aapskaičiuota kompiuterinio modeliavimo metodu; ^bapskaičiuota iš fluorescencijos ir fosforescencijos tyrimo;

Kompiuterinio skaičiavimo metodu ir fluorescencijos ir fosforescencijos tyrimo metu buvo gautos mažos sužadintų molekulių energetinių lygmenų ΔE_{ST} vertės, todėl tai leidžia tikėtis, kad junginiams būdingas uždelstosios fluorescencijos reiškinys (TADF).

3.6. Organinių šviesos diodų charakteristikos

Įvertinus aukščiau paminėtas junginių (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**, **ChdtCz** ir **CmtCz**) optines, fotofizikines, fotoelektrines ir krūvio pernašos savybes buvo nuspręsta išbandyti triazino fragmentą turinčius junginius (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**) organiniuose šviesos dioduose, panaudojant juos emisiniame sluoksnyje. Junginiai buvo panaudoti kaip spinduoliai gaminant pirmos kartos OLED prietaisus. Prietaisų struktūros pateiktos 13 lentelėje, OLED charakteristikos – 14 lentelėje, 41 pav. Stuktūroje esančių medžiagų trumpiniai, pavadinimai, atliekama funkcija ir jų cheminė struktūra pateiktos **priede nr.1**. Prietaisų **A-C** elektroluminescencijos spektrų maksimumai užfiksuoti atitinkamai esant 520 nm (**A**), 498 nm (**B**), 500 (**C**) nm bangos ilgiui. Pakankamai nedidelę įjungimo įtampą (~5,5 V) turinčiuose dioduose maksimalus kvantinis efektyvumas svyruoja nuo 0,68 % iki 1,35 %. Geriausias rezultatas pasiektas **A** prietaiso atveju: išorinis kvantinis efektyvumas – 1,35 %, skaistis – 10892 cd/m² (41 pav.).

Antrame etape **TdtCz** junginys buvo panaudotas kaip matrica gaminant trečios kartos organinius šviesos diodus. Išorinis kvantinis efektyvumas siekia 3,02 %, skaistis – 1260 cd/m². Prietaiso struktūra pateikta 13 lentelėje, prietaiso charakteristika – 14 lentelėje, 42 pav.

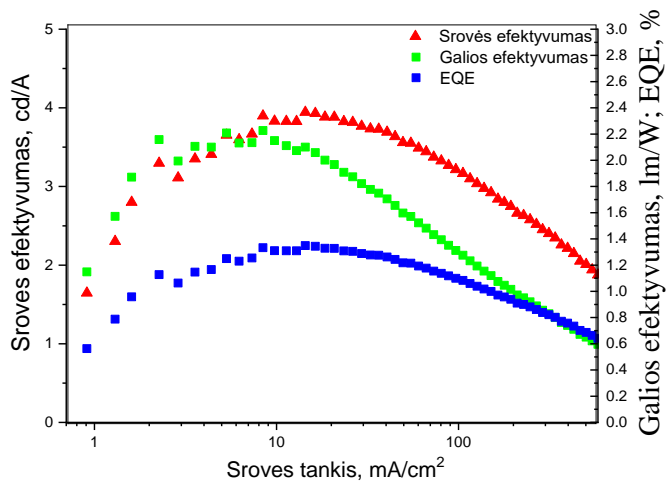
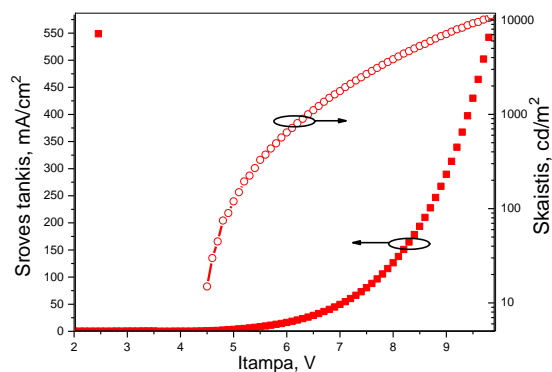
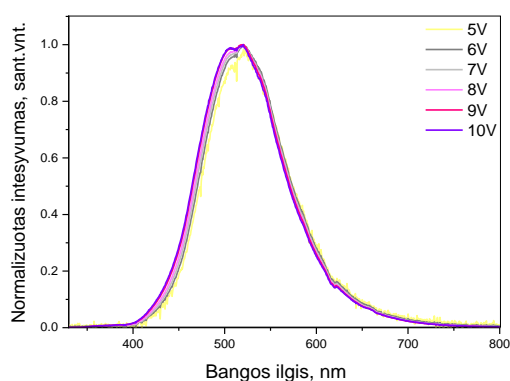
13 lentelė. Prietaisų struktūros

Prietaisas	Naudotas junginys	Struktūra
A	TdtCz	ITO/HAT-CN(10nm)/NPB(35nm)/TCTA(10nm)/mCP(5nm)/TdtCz(30nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(45nm)/LiF(0.6nm)/Al
B	TMdtCz	ITO/HAT-CN(10nm)/NPB(35nm)/TCTA(10nm)/mCP(5nm)/TMdtCz(30nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(45nm)/LiF(0.6nm)/Al
C	TMmtCz	ITO/HAT-CN(10nm)/NPB(35nm)/TCTA(10nm)/mCP(5nm)/TMmtCz(30nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(45nm)/LiF(0.6nm)/Al
D	TdtCz	ITO/HAT-CN(15nm)/NPB(50nm)/TCTA(10nm)/mCP(5nm)/TdtCz:DPEPO(20wt%,35nm)/TSPO1(5nm)/TPBi(55nm)/LiF(0.5nm)/Al

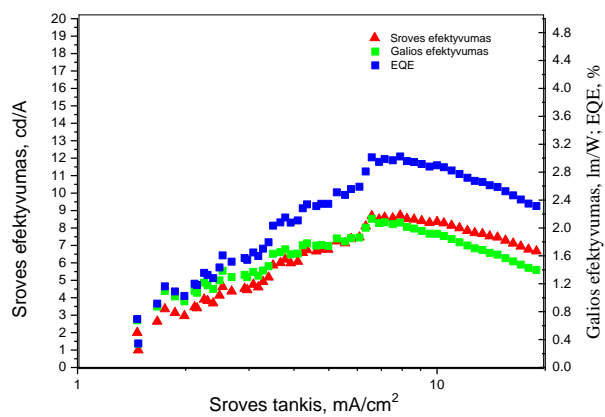
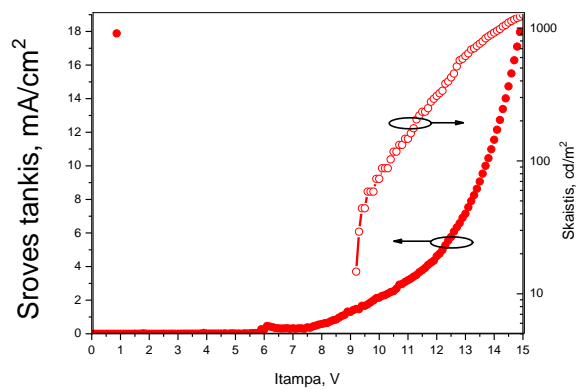
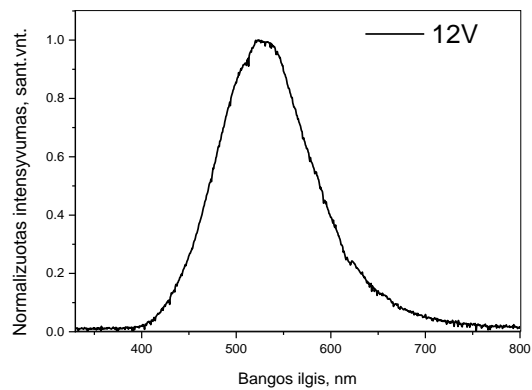
14 lentelė. Organinių šviesos diodų charakteristikos

Prietaisas	V_{on}^a , V	EL_{max} , nm	η_c^b , cd/A	η_p^c , lm/W	Skaistis, cd/m^2	EQE ^d , %
Junginiai panaudoti kaip spinduoliai						
A	5,60	520	4,01	2,25	10892	1,35
B	5,01	498	1,68	0,82	8055	0,68
C	5,40	500	2,47	1,08	7100	0,86
Junginiai panaudoti kaip matricos						
D	7,59	528	6,58	2,13	1260	3,02

^aprietaiso įjungimo įtampa; ^bmaks. srovės efektyvumas; ^cmaksimali galia; ^dišorinis kvantinis efektyvumas.



41 pav. Prietaiso A charakteristikos



42 pav. Prietaiso **D** charakteristikos

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Cheminių medžiagų naudojimas yra viena iš rizikingiausių veiklų visuose ekonominės veiklos sektoriuose. Pavojingos cheminės medžiagos yra naudojamos ne tik chemijos pramonėje, bet ir daugelyje įmonių. Darbuotojai cheminių medžiagų poveikį patiria polimerinių produktų gamyboje, tekstilės ir odų išdirbimo pramonėje, žemės ūkyje ir kt. Netinkamas cheminių medžiagų naudojimas gali kelti didelį pavojų darbuotojams. Vienos medžiagos kelia gaisro ar sprogimo pavojų, kitos yra pavojingos žmogaus sveikatai. Gali sukelti vėžį, reprodukcijos problemas ar kūdikių apsigimimus, smegenų sutrikimus, nervų sistemų pokyčius, astmą ar odos problemas ir kt. Žala žmogaus sveikatai gali pasireikšti po trumpalaikio cheminių medžiagų poveikio arba kai tam tikrų medžiagų prisikaupia žmogaus organizme [48].

Pirmiausia reikia nustatyti, kokie pavojingi cheminiai veiksniai yra darbo vietoje, įvertinti jų sukeltą riziką žmogaus saugai ir sveikatai. Atsižvelgiama į:

17. medžiagų pavojingas savybes;
18. informaciją apie saugą ir sveikatą, kuri pateikiama tiekėjo atitinkamuose saugos duomenų lapuose;
19. poveikio dydį, pobūdį, trukmę;
20. darbo su cheminiais veiksniais sąlygas ir veiksmų kieki;
21. nustatytus profesinio poveikio ribinius dydžius ir biologinius ribinius dydžius;
22. naudojamų profilaktinių priemonių efektyvumą [48].

Įvertinant riziką, reikia atsižvelgti į tam tikras įmonės ar padalinio veiklas, įskaitant ir įrengimų techninį aptarnavimą, remontą, kurių metu gali būti žymus cheminių veiksmų poveikis žmogaus saugai ir sveikatai, net po to, kai buvo imtasi visų techninių priemonių. Taip pat kai dirbamas darbas, kurio metu žmogų veikia keli pavojingi cheminiai veiksniai, rizika turi būti vertinama visapusiškai, pagal visų cheminių veiksmų keliamą riziką [48].

Darbuotojų saugai ir sveikatai gresianti rizika, kuri susijusi su pavojingais cheminiais veiksniais, turi būti šalinama ar mažinama iki minimumo:

23. projektuojant darbo vietą ir organizuojant darbą;
24. aprūpinant darbuotojus tinkama darbo su cheminiais veiksniais įranga ir nustatant tos įrangos techninio aptarnavimo ir remonto tvarką, kuri garantuotų darbuotojų saugą ir sveikatą;
25. mažinant darbuotojų skaičių, kurie veikiami cheminiais veiksniais;
26. mažinti iki minimumo cheminių veiksmų poveikio trukmę ir intensyvumą;
27. tinkamai naudojamos higienos priemonės ir darbo saugos priemonės;
28. mažinant cheminių veiksmų, esančių darbovietėje, kiekius iki minimalių, reikalingų konkrečiam darbui atlikti [48].

Įvykus nelaimingam atsitikimui, nedelsiant privaloma imtis priemonių jo pasekmėms sumažinti ir informuoti kitus, kurie su tuo susiję. Siekiant normalizuoti situaciją:

29. privalu kuo greičiau įgyvendinti reikiamas padėties gerinimo priemones;
30. poveikio zonoje turi likti tik tie darbuotojai, kurie vykdo remonto ar kitus būtinus darbus [48].

Darbuotojai, kuriems leidžiama dirbti poveikio zonoje, turi būti aprūpinti tinkamais apsauginiais drabužiais, asmeninėmis apsaugos priemonėmis, specialiais apsaugos įtaisais ir įrenginiais, kuriais privalo naudotis tol, kol padėtis nepagerės. Neapsaugoti asmenys turi palikti poveikio zoną [48].

Darbdavys privalo darbuotoją aprūpinti asmeninėmis apsaugos priemonėmis, kurios turi:

31. apsaugoti darbuotoją nuo kenksmingų, pavojingų veiksnių, esančių darbo vietoje, tačiau neturi pati sukelti papildomos rizikos;
32. atitikti darbo aplinkoje esančias sąlygas;
33. tiksliai tikt darbuotojui;
34. jei vienu metu veikia daugiau nei vienas cheminis/pavojingas veiksnys, darbuotojas turi būti aprūpintas visomis reikiamomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis, kurios būtų suderintos tarpusavyje [49].

Darbuotojas privalo:

35. dirbti su asmeninėmis apsaugos priemonėmis, kai to reikalauja darbuotojų saugos ir sveikatos norminiai teisės aktai, įmonės norminiai teisės aktai;
36. asmenines apsaugos priemones prižiūrėti ir naudoti pagal paskirtį, laiku pranešti apie susidėvėjimą ir netinkamumą naudoti;
37. gražinti į tam skirtą vietą, baigus naudotis asmeninėmis apsaugos priemonėmis;
38. atlyginti nuostolius, jei asmeninė apsaugos priemonė buvo sugadinta, dingo dėl darbuotojo kaltės [49].

Taip pat privaloma įrengti saugos ir sveikatos apsaugos ženklus ten, kur neįmanoma išvengti rizikos. Darbuotojai turi būti informuoti apie saugos ir sveikatos ženklinimą darbovietėje, taip pat turi būti apmokyti apie saugos ir sveikatos ženklus: išaiškinta ženklų reikšmė, žodinės informacijos prasmė, kaip elgtis paprastais ir ypatingais atvejais. Nurodymai naudoti saugos spalvas ženklams pateikti 15 lentelėje [49].















15 lentelė. Saugos spalvos ženklams [50]

Saugos spalva	Reikšmė	Informacija
Raudona	Draudžiamasis ženklas	Pavojingas elgesys
	Pavojaus signalas	Sustoti, išjungti, išjungti įrenginį kilus pavojui. Evakuotis
	Gaisrinės saugos priemonės	Ženklimas ir vietos nurodymas
Geltona arba geltonai oranžinė	Įspėjamasis ženklas	Dėmesio. Elgtis atsargiai. Patikrinti
Mėlyna	Įpareigojamasis ženklas	Ypatingas elgesys arba veiksmas. Naudoti asmenines apsaugos priemones
Žalia	Pirmosios pagalvos, gelbėjimo ženklai	Durys, išėjimai, keliai, įrenginiai, gelbėjimo priemonės
	Nepavojinga	Grįžimas į normalią būseną

Įspėjamųjų ženklų esminiai požymiai: trikampio forma, juoda piktograma geltoname fone, juodas apvadas. Geltona spalva turi dengti ne mažiau kaip 50 % vaizdinio ženklo paviršiaus. Ženklų pavyzdžiai pateikti 16 lentelėje [50].

Įpareigojamųjų ženklų esminiai požymiai: skritulio forma, balta piktograma mėlyname fone. Mėlyna spalva turi dengti ne mažiau kaip 50 % vaizdinio ženklo paviršiaus. Ženklų pavyzdžiai pateikti 4.2 lentelėje [50].

16 lentelė. Saugos ženklai [50]

Įspėjamojo ženklo paaiškinimas	Įspėjamasis ženklas	Įpareigojamojo ženklo paaiškinimas	Įpareigojamasis ženklas
Degi medžiaga arba aukšta temperatūra		Būtina naudoti apsauginius akinius	
Sprogi medžiaga		Būtina dėvėti apsauginį šalną	
Toksinė medžiaga		Būtina naudoti klausos apsaugines priemones	
Ėdi medžiaga		Būtina naudoti kvėpavimo takų apsaugines priemones	
Radioaktyvi medžiaga		Būtina mūvėti apsaugines pirštines	
Oksiduojanti medžiaga		Būtina naudoti apsauginį veido skydelį	
Kenksminga medžiaga		Bendras įpareigojamasis ženklas. Prireikus galima naudoti kitą vaizdinį ženklą.	

Gamintojai, importuotojai tiekiantys rinkai pavojingas chemines medžiagas ir preparatus privalo juos pakuoti į pakuotę, atitinkančia reikalavimus. Tiekiant rinkai cheminius preparatus, kurie turi bent vieną žmonių sveikatai ar aplinkai pavojingą cheminę medžiagą, ir cheminius preparatus, kurie nėra priskiriami pavojingiems, bet gali kelti pavojų, jie turi būti supakuoti pagal pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų pakavimui keliamus reikalavimus [51].

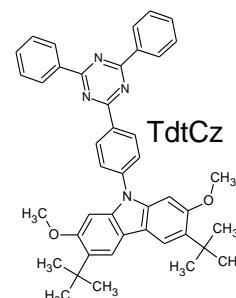
Asmenys, tiekiantys rinkai chemines medžiagas ir preparatus, privalo pateikti kitiems tiekimo grandinės dalyviams saugos duomenų lapą ar kitą turimą ir svarbią informaciją apie cheminę medžiagą ir preparatą, siekiant užtikrinti jų saugų naudojimą [51].

Gamintojai, importuotojai ir kiti juridiniai bei fiziniai asmenys, taip pat įmonės, neturinčios juridinio asmens teisių, tiekiantys į rinką pavojingas chemines medžiagas ar preparatus, privalo jų pakuotes ženklinti pagal cheminių medžiagų ir preparatų pavojingumo kategorijas [51].

5. Rekomendacijos

Technologinė schema yra galima visiems triazino elektronakceptorinį fragmentą turintiems junginiams (**TdtCz**, **TMdtCz**, **TMmtCz**). Šiuo atveju kalbama apie **TdtCz** junginio sintezę.

Šis technologinis procesas yra periodinis, visi žaliavų ir tarpinių produktų pakrovimai atliekami rankiniu būdu. Visos kietos medžiagos, esančios talpyklose, prieš leidžiant į reaktorių yra ištirpinamos atitinkamame tirpiklyje.



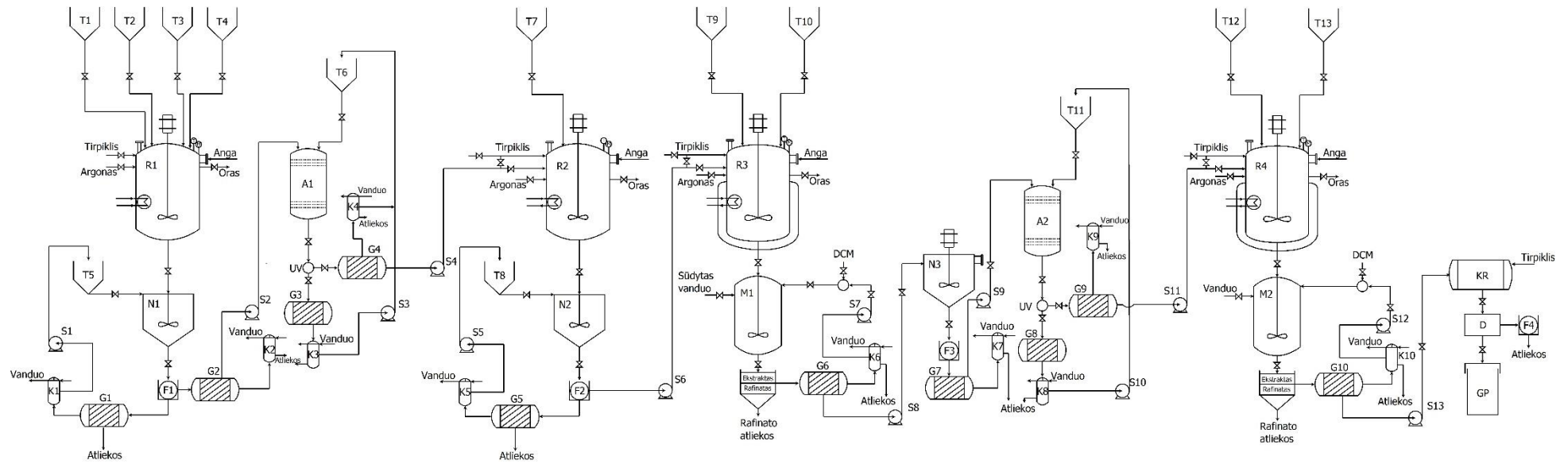
Talpyklos T1, T2, T3, T4 atitinkamai užildytos 4-brom-3-nitroanizolu, 4-jodanizolu, kalio karbonatu ir variu. Reaktorius R1 pripildomas argono dujomis ir *o*-dichlorbenzeno tirpikliu. Į reaktorių iš talpyklos T1 dozuoja *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje ištirpintas 4-brom-3-nitroanizolas ir maišoma apie 10 min. Tuomet iš talpyklos T2 dozuojamas *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje ištirpintas 4-jodanizolas ir maišoma apie 10 min, iš T3 talpyklos dozuojamas *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje ištirpintas kalio karbonatas ir maišoma apie 10 min. Pro reaktoriaus angą į reakcijos mišinį sudedamas reikalingas kiekis tarpfazinio katalizatoriaus 18-krauneterio-6 ir maišoma apie 10 min., kad visi reagentai tolygiai pasiskirstytų reaktoriaus tūryje. Tuomet reakcijos mišinio temperatūra keliami iki 140 °C. Temperatūrai palaikyti naudojama elektra. Pasiekus 140 °C temperatūrą į reaktorių iš talpyklos T4 dozuojamas varis, kuris prieš tai ištirpinamas *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje. Reakcijos mišinys maišomas ~15 min ir reakcijos temperatūra, elektros pagalba, keliami iki 180 °C. Šioje temperatūroje reakcija vykdoma ~24 val intensyviai maišant. Reakcijos baigčiai nustatyti pro reaktoriaus angą imami mėginiai ir plonasluoksnės chromatografijos metodu nustatoma reakcijos baigtis. Pasibaigus reakcijai, reakcijos mišinys išleidžiamas į nusodintuvą N1, kur iš talpyklos T5 dozuojamas chloroformas reakcijos mišiniui praplauti. Praplautas mišinys leidžiamas į filtrą F1, kur nufiltruojamas. Dalis chloroformo regeneruojama distiliacijos būdu (G1, K1) ir grąžinama į talpyklą T5, o dalis išleidžiama utilizavimui. Nufiltruotas ir nudistiliuotas (G2, K2) mišinys leidžiamas per silikageliu užpildytą adsorberį A1, į kurį iš talpyklos T6 tiekiamas eliuentas: tirpiklių mišinys – acetonas:heksanas (1:5). Srautas iš adsorberio A1 leidžiamas per UV detektorius ir mišinys išfrakcionuojamas į tikslinį produktą **1** ir atliekas. Eliuentas distiliacijos būdu regeneruojamas (G3, K3) ir pakartotinai grąžinamas į talpyklą T6, o atliekos išleidžiamos utilizavimui. Tikslinis produktas **1** atskiriamas nuo eliuento distiliacijos būdu (G4, K4).

Tikslinis produktas **1** ištirpinamas *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje ir tiekiamas į argonu pripildytą reaktorių R2, kuris pripildytas *o*-dichlorebenzeno tirpikliu. Iš talpyklos T7 dozuojamas trifenilfosfinas, kuris prieš tai ištirpinamas *o*-dichlorbenzeno tirpiklyje. Reakcijos mišinys maišomas ~10 min ir reakcijos temperatūra keliami iki 180 °C. Temperatūrai palaikyti naudojama elektra. Šioje temperatūroje reakcija vykdoma ~24 val intensyviai maišant. Reakcijos baigčiai nustatyti pro reaktoriaus angą imami mėginiai ir plonasluoksnės chromatografijos metodu nustatoma reakcijos baigtis. Pasibaigus reakcijai, reakcijos mišinys tiekiamas į nusodintuvą N2, kur iš talpyklos T8 tiekiamas acetonas reakcijos mišiniui praplauti. Praplautas mišinys leidžiamas į filtrą F2, kur nufiltruojamas. Dalis acetono regeneruojama (G5, K5) distiliacijos būdu ir pakartotinai grąžinama į talpyklą T8, o dalis išleidžiama utilizavimui. Gaunamas tikslinis produktas **2**.

Reaktorius R3 pripildomas argono dujomis ir atvėsina iki 0 °C. Šaldymo agentas – reaktoriaus apvalkale esantis freonas. Esant 0 °C temperatūrai reaktorius pripildomas nitrometano tirpikliu ir produktas **2**, ištirpintas nitrometano tirpiklyje, tiekiamas į reakcijos mišinį. Tuomet iš talpyklos T9

dozuojamas nitrometano tirpiklyje ištirpintas cinko chloridas ir labai lėtai lašinamas 2-chlor-2-metilpropanas iš talpyklos T10. Reakcija vykdoma ~1 val intensyviai maišant. Reakcijos eigai sekti naudojamas plonasluoksnės chromatografijos metodas. Mėginiai imami pro reaktoriaus angą. Pasibaigus reakcijai mišinys išleidžiamas į maišyklę M1 ekstrahavimui, į kurią papildomai tiekiamas sūdytas vanduo ir dichlormetano tirpiklis. Intesyviai maišoma ~20 min, kad nusistovėtų fazių pusiausvyra. Vėliau fazės perskiriamos į du sluoksnius: ekstraktą ir rafinatą. Dichlormetanas (ekstrahentas) distiliacijos būdu regeneruojamas iš ekstrakto (G6, K6) ir pakartotinai gražinamas į ekstrakcijos procesą, o rafinatas išleidžiamas utilizavimui. Ekstraktyvas leidžiamas į nusodintuvą N3, kuriame vandens likučiai pašalinami naudojant bevandenį natrio sulfatą, kuris į nusodintuvą įdedamas pro nusodintuvo angą. Mišinys leidžiamas į filtrą F3, kur nufiltruojamas, nudistiliuojamas (G7, K7) ir leidžiamas per silikageliu užpildytą adsorberį A2. Į adsorberį A2 iš talpyklos T11 tiekiamas eliuentas – tirpiklių mišinys acetonas:heksanas (1:10). Srautas iš adsorberio A2 leidžiamas per UV detektorius, kur mišinys perskiriamas į tikslinį produktą **3** ir atliekas. Eliuentas distiliacijos būdu regeneruojamas (G8, K8) ir pakartotinai gražinamas į talpyklą T11, o atliekos išleidžiamos utilizavimui. Tikslinis produktas **3** nuo eliuento atskiriamas distiliacijos būdu (G9, K9).

Reaktorius R4 pripildomas argono dujomis ir atvėsinaamas iki 0 °C. (Šaldymo agentas – freonas). Į reaktorių tiekiamas produktas **3** (ištirpintas dimetilformamido tirpiklyje) ir dimetilformamido tirpiklis. Pro reaktoriaus angą sudedamas natrio hidridas. Maišoma ~30 min. Po to esant 0 °C iš talpyklos T12 lėtai leidžiama **A1** (2-(4-fluorfenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazinas) medžiaga ištirpinta dimetilformamido tirpiklyje. Maišoma ~10 min ir stabdomas šaldymo procesas. Leidžiama pasiekti kambario temperatūra ir šioje temperatūroje maišoma ~30 min. Po to reaktoriaus temperatūra, elektros pagalba, keliama iki 80 °C ir šioje temperatūroje reakcija vykdoma ~3 val. intensyviai maišant. Reakcijos pabaiga fiksuojama sekant reakcijos eigą plonasluoksnės chromatografijos būdu, mėginius imant pro reaktoriaus R4 angą. Pasibaigus reakcijai, reakcijos mišinys išleidžiamas į maišyklę M2 ekstrahavimui, į kurią papildomai tiekiamas sūdytas vanduo ir dichlormetano tirpiklis. Intesyviai maišoma ~20 min, kad nusistovėtų fazių pusiausvyra. Po to fazės perskiriamos į du sluoksnius: ekstraktą ir rafinatą. Ekstrahentas (dichlormetanas) distiliacijos būdu regeneruojamas iš ekstrakto (G10, K10) ir pakartotinai gražinamas į ekstrakcijos procesą, o rafinatas išleidžiamas utilizavimui. Ekstraktyvas leidžiamas į kristalizatorių KR, kuriame dichlormetano ir heksano tirpiklių mišinyje yra iškristalinamas galutinis produktas. Iškristalintas produktas džiovinamas vakuuminėje džiovykloje D. Išdžiovintas produktas iškraunamas į talpyklą GP sandėliavimui.



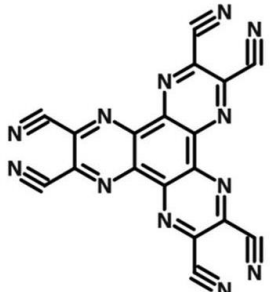
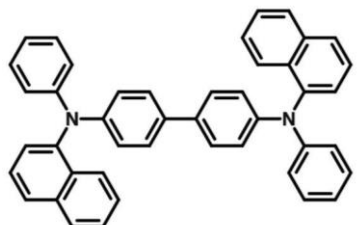
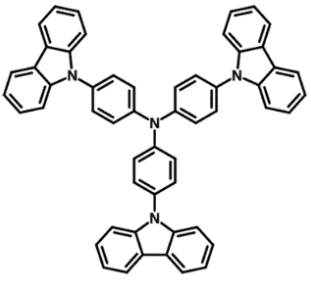
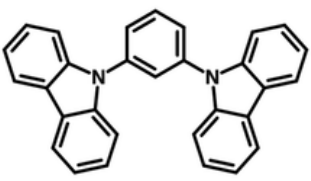
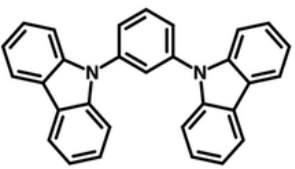
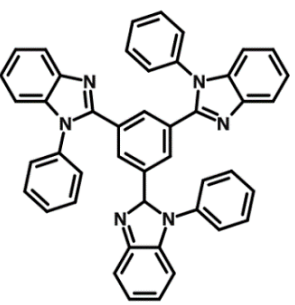
42 pav. Gamybos technologinė schema: T1-T13 – talpykla, R1-R4 – periodinio veikimo reaktorius, N1-N3 – nusodintuvas, F1-F4 – filtras, A1-A2 – adsorberis, KR – kristalinatorius, D – džiovyklė, S1-S13 – siurblys, M1-M2 – maišyklė, G1-G10 – garintuvas, K1-K10 – kondensatorius, T – termometras, M – manometras, GP – galutinis produktas.

Išvados

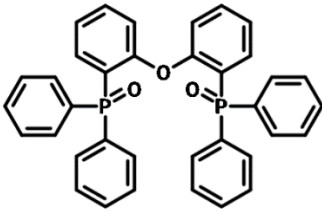
1. Atlikus keturių pakopų sintezę buvo gauti penki nauji 3,6-di-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo ir 3-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo dariniai. Naudotos skirtingos elektronakceptorinės medžiagos su triazino, chinoksalino ir chinolino fragmentais. Susintetintų junginių stuktūros identifikuotis BMR ir masių spektrometrijos metodais.
2. Susintetintų karbazolo junginių terminės savybės parodė, kad junginiai yra termiškai stabilūs, jų 5 % masės nuostolio temperatūros išsidėsto intervale 336–390 °C. Visi junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, jų lydymosi temperatūros svyruoja nuo 222 °C iki 316 °C. Chinolino ir erdviškai suvaržytą stuktūra su triazino fragmentu turintys junginiai sudaro stabilius molekulinis stiklus.
3. Iš elektrocheminių savybių buvo nustatyta, kad junginiams su elektrondonoriniu 3,6-di-tret-butyl-2,7-dimetoksikarbazolo pakaitu būdingi grįžtami oksidacijos-redukcijos procesai. Buvo apskaičiuotos jonizacijos potencialo vertės, kurios išsidėsto nuo 5,98 eV iki 5,25 eV. Junginių jonizacijos potencialo vertės nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu ir yra išsidėstę 5,57–6,12 eV intervale.
4. Krūvininkų pernašos savybių tyrimas patvirtino junginių bipolinę prigimtį. Skylių ir elektronų dreifinis judris aukštuose elektriniuose laukuose – 10^{-4} cm²/Vs.
5. Iš gautų DFT teorinių rezultatų nustatyta, kad visiems junginiams būdingas minimalus HOMO/LUMO orbitalių persidengimas, gautos mažos ΔE_{ST} vertės (0,01–0,27 eV).
6. Užrašyti junginių tirpalų ir sluoksnių UV/Vis absorbcijos ir fluorescencijos spektrai. Junginių praskiestų THF tirpalų sugerties juostos išsidėstę 200–430 nm intervale. Junginių praskiestų THF tirpalų fluorescencijos maksimumai 514–626 nm bangos ilgių intervale. Tiriant junginių praskiestų tirpalų (THF, toluenas) fluorescencijos intensyvumų pokyčius oro bei argono atmosferoje, ryškiausias pokyčius pastebėjome naudojant mažiau polinį tolueno tirpiklį. Visi junginių fluorescencijos intensyvumai pašalinus deguonį išaugo daugiau nei du kartus.
7. Triazino fragmentą turintys junginiai buvo panaudoti kaip emiteriai gaminant pirmos kartos OLED prietaisus. Geriausias rezultatas pasiektas A prietaiso atveju: išorinis kvantinis efektyvumas yra 1,35 %, skaistis – 10892 cd/m², įjungimo įtampa – 5,60 V.
8. Junginys su triazino fragmentu ir dviem tretbutil- grupės pakaitais buvo panaudotas kaip matrica gaminant OLED prietaisus. Pasiektas išorinis kvantinis efektyvumas 3,02 %.

Priedai

Priedas nr.1 OLED prietaisų struktūros trumpiniai, pavadinimai, atliekama funkcija ir cheminė struktūra

Trumpinys	Pavadinimas	Atliekama funkcija	Cheminė struktūra
ITO	Indžio-alavo oksidas	Anodas	$\text{In}_2\text{O}_3/\text{SnO}_2$
HAT-CN	1,4,5,8,9,11- heksaazotrifenilenheksakarbonitrilas	Skylių injekcija	
NPB	N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)- 4,4'-diaminas	Skylių transportavimas	
TCTA	4,4',4''-tri(karbazol-9-il)-trifenilaminas	Elektronų blokavimas	
mCP	1,3-bis(N-karbazolil)benzenas	Skylių transportavimas	
TSPO1	Difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas	Skylių blokavimas, elektronų pernaša	
TPBi	2,2',2''-(1,3,5-benzinnitil)-tris(1-fenil-1- H-benzimidazolas)	Elektronų transportavimas, elektronų injektavimas, skylių blokavimas	

Lentelės tęsinys

Trumpinys	Pavadinimas	Atliekama funkcija	Cheminės struktūra
DPEPO	Bis[2-(difenilfosfino)fenil]eterio oksidas	Spinduolis, skylių blokavimas, elektronų transportavimas	
LiF	Ličio fluoridas	Skylių injektavimas	Li-F
Al	Aliuminis	Katodas	Al

Padėka

dr. Jūratei Simokaiteinei už terminių savybių tyrimą, visapusišką pagalbą, kantrybę, naudingus patarimus ir pasidalintą patirtį.

Oleksandr Bezikonnyi už fotofizikinių savybių matavimus, OLED prietaisų konstravimą ir charakterizavimą.

Matui Gužauskui ir Karoliui Leitonui už fotoelektrinių ir fotofizikinių savybių matavimus.

Dmytro Volyniuk už krūvininkų pernašos savybių matavimus.

Galyna Sych ir Ramin Pashazadeh už medžiagas sintezei.

Literatūros sąrašas

1. LIN, W.-C., et al. A bipolar host containing carbazole/dibenzothiophene for efficient solution-processed blue and white phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, 1, 6835–6841
2. ARBISER, J. L., et al. Carbazole Is a Naturally Occurring Inhibitor of Angiogenesis and Inflammation Isolated from Antipsoriatic Coal Tar. *Journal of Investigative Dermatology*. 2006, 126, 1396–1402.
3. TOMKEVICIENE, A., et al. Impact of Linking Topology on the Properties of Carbazole Trimers and Dimers. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2011, 115, 4887–4897.
4. ZHAO, Q., et al. Tetraphenylethenyl-modified perylene bisimide: aggregation-induced red emission, electrochemical properties and ordered microstructures. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 7387–7399.
5. BUCINSKAS, A., et al. (2015). *RSC Advances*, 5(61), 49577–49589.
6. ZHANG, S., et al. *Organic Letters*, 12(15), 3438–3441. 2010.
7. J. H. PAN, Y. M. CHOU, H. L. CHIU and B. C. WANG, *Aust. J. Chem.*, 2009, 62, 483.
8. A. SAKALYTE, J. SIMOKAITEINE, A. TOMKEVICIENE, J. KERUCKASs, G. BUIKA, J. V. GRAZULEVICIUS, V. JANKAUSKAS, C.-P. HSU and C.-H. YANG, *J. Phys. Chem. C*, 2011, 115, 4856.
9. GRIGALEVIČIUS, Saulius. *Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos: mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9955-20-305-6.
10. POPE, M. H. P. KALLMANN, P. MAGNANTE. Electroluminescence in organic crystals. *J. Chem. Phys.* 1963, vol. 38, no. 8, 2042-2043.
11. CRAWFORD, A. G., A. D. DWYER, L. ZHIQIANG, et al. Experimental and Theoretical Studies of the Photophysical Properties of 2- and 2,7-functionalized Pyrene Derivatives. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, 133, p. 13349-13362.
12. KULKARNI, A. P., C. J. TONZOLA, A. BABEL and S. A. JENEKHE. Electron transport material for organic light-emitting diodes. *Chem. Mater.*, 16, 2004, 4556.
13. “Advanced device architecture”. [Žiūrėta: 2019-05-22]. Prieiga per internetą: <http://www.excilight.com/technology/oled-101/advanced-device-architecture>.
14. D. J. GASPAR, E. POLIKARPOV, *OLED fundamentals*. (CRC Press, 2015).
15. C. W. TANG, S. A. Van SYLKE, Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett*, Vol 51, No. 12. (1987).

-
16. S. REINEKE, F. LINDNER, G. SCHWARTZ, N. SEIDLER, K. WALZER, B. LUSSEM ir K. LEO. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, 459, 233-239.
17. H. UOYAMA, K. GOUSHI, K. SHIZU, H. NOMURA ir C. ADACHI. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* 492, 234 (2012).
18. BALDO, M. A., D. F. O'BRIEN, *et al.* Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature* 1998, 395, 151.
19. ADACHI, C., M. A. BALDO, M. A. THOMPSON, S. R. FORR. Nearly 100 % internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting devices. *J. Appl. Phys.* 2001, 90, 5048.
20. OHKUMA, H., T. NAKAGAWA,, K. SHIZU, T. YASUDA, C. ADACHI. Thermally activated delays fluorescence from a spiro-diazafluorene derivative. *Chem. Lett.* 2014, 43, 1017.
21. SUZUKI, K., S. KUBO, *et al.* Triarylboron-Based Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes With Quantum Efficiencies Exceeding 20. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2015, 54, 15231.
22. CHO, Y. J., B. D. CHIN, S. K. JEON, J. Y. LEE. 20 % External Quantum Efficiency in Solution-Processed Blue Thermally Activated Delayes Fluorescent Devices. *Adv. Mater.* 2015, 25, 6786.
23. Ch. ADACHI. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applies Physics* 53, 060101. (2014).
24. NISHIMOTO, T., T. YASUDA, S. Y. LEE, R. KONDO, C. ADACHI. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delaed-fluorescence OLEDs. *Mater. Horiz.* 2014, 1, 264.
25. HIRATA, S., Y. SAKAI, K. MASUI, *et al.* Highly efficient blue electroluminescence based on thermaly activated delayed fluorescence. *Nat. Mater.* 2015, 14, 330.
26. DIAS, F. B., K. N. BOURDAKOS, V. JANKUS, *et al.* Triplet Harvesting with 100 % Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater.* 2013, 25, 3707.
27. BUI, T.T., GOUBARD, F., MALIKA, I.K., GIGMES, D., DUMUR, F., Recent advances on organic blue thermally activated delayd fluorescence (TADF) emitters for orgnic-emitting diodes (OLEDs). *Beilstein J. Org. Chem.* 2018; 14: 282–308.
28. LAI, M. -Y., C.-H. CHEN, W.-S. HUANG, J. T. LIN, T.-H. KE, L.-Y. CHEN, M.-H. TSAI and C.-C. WU. Benzimidazole/Amine-Based Compounds Capable of Ambipolar Transport for Application in Single-Layer Blue-Emitting OLEDs and as Hosts for Phosphorescent Emitter. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 587.

-
29. ZANG, CH., PENG, X., WANG, H., YU, Z., ZHANG, L., XIE, W., ZHAO, H. Efficient multilayer and single layer phosphorescent organic light-emitting devices using a host with balanced bipolar transporting properties and appropriate energy level. *Org. El.* 50, 2017, 106-114.
30. LI, Y., LIANG, J., LI, H., CUI, L., FUNG, M., BARLOW, S., MARDER, S.R., ADACHI, CH., JIANG, Z., LIAO, L. The role of fluorine-substitution on the π -bridge in constructing effective thermally activated delayed fluorescence molecules. *J. Mat. Chem. C.*, 2018, 6, 5536.
31. MATULAITIS, T., KOSTIV, N., GRAZULEVICIUS, J.V., PECIULYTE, L., SIMOKAITIENE, J., JANKAUSKAS, V., LUSZCZYNSKA, B., ULANKSI, J. Synthesis and properties of bipolar derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole. *Dyes and Pigments* 127, 2016, 45-58.
32. PASHAZADEH, R., PANDER, P., BUCINSKAS, A., SKABARA, J.P., DIAS, B.F., GRZULEVICIUS, V.J. An iminodibenzyl-quinoxaline-iminodibenzyl scaffold as a mechanochromic and dual emitter: donor and bridge effects on optical properties. *J. Chem. Commun.*, 2018, 54, 13857.
33. MOON, S.J., AHN, H.D., KIM, W.S., LEE, Y.S., LEE, Y.J., KWON, H.J., σ -carboline-based bipolar host material for deep blue thermally activated delayed fluorescence OLEDs with high efficiency and low roll-off characteristic. *RSC Adv.*, 2018,8, 1702.
34. KANG, J.S., HONG, T.R., KIM, J.H., SON, Y.H., et.al. High-performance bipolar host materials for blue TADF devices with excellent external quantum efficiencies. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 4512.
35. KUKHTA, A.N., MATULAITIS, T., VOLYNIUK, D., IVANIUK, K., et.al. Deep-Blue High-Efficiency TTA Using Para- and Meta- Conjugated Cyanotriphenylbenzene and Carbazole Derivatives as Emitter and Host. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8, 6199–6205.
36. GAUTHIER, S., J. M. J. FRECHET. Phase-transfer catalysis in the Ullmann synthesis of substituted triphenylamines. *Synthesis*, 1987, vol. 4, 383-385.
37. Obafemi, C. A.; Pfeleiderer, W. Permanganate Oxidation of Quinoxaline and Its Derivatives. *Helv. Chim. Acta* 1994, 77, 1549.
38. CUI, L.S., NOMURA, H., GENG, Y., KIM, J.K., NAKANOTANI, H., ADACHI, CH., Controlling Singlet-Triplet Energy Splitting for Deep-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2016, 55, 1–6.
39. HERAVI, M. M., KHEILKORDI, Z., ZADSIRJAN, V., HEYDARI, M., MALMIR, M. Buchwald-Hatwig reaction: An Overview. *J. Org. Chem.* 861, 2018, 17-104.
40. DASKEVICIENE, M., V. GAIDELIS, et. al. Derivatives of 2,5-dimercapto-1,3,4-thiadiazole as hole transporting materials. *Lith. J. Phy.* 41, 2001, 521-526.

-
41. GRIGALEVICIUS, S., G. BLAZYS, J. OSTRAUSKAITE, *et. al.* 3,6-Di(N-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivative as novel hole-transporting amorphous molecular materials. *Synth. Met.*, 128, 2002, 127-131.
42. LEONAT, L., G. SBARCEA, I. V. BRANZOI, Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials. *U.P.B. Sci. Bull.*, 2013, Series B, Vol. 75, Iss. 3
43. HARWOOD, L.M., C.J. MOODY. *Organic chemistry, Blackwell Science.* 1980.
44. BARANOWSKA, H., WILLIAMS, J.D., LI, B., PEET, N.P. Studies on the mechanism of the Cadogan-Sundberg indole synthesis. *Tetrahedron Letters*, 52, 2012, 4785-4788.
45. SARTORI, G., MAGGI, R., Use of Solid Catalysts in Friedel-Crafts Acylation Reactions. *Chem. Rev.* 2006, 106, 1077–1104.
46. GAO, Z. Q., *et al.* New Host Containing Bipolar Carrier Transport Moiety for High-Efficiency Electrophosphorescence at Low Voltages. *Advanced Materials.* 2009, 21, 688–692.
47. MARINI, A., LOSA-MUNOZ, A., BIANCARDI, A., MENNUCCI, B., What is solvatochromism? *J. Phys. Chem. B* 2010, 114, 17128–17135.
48. Įsakymas dėl darbuotojų apsaugos nuo cheminių veiksnių darbe, bei darbuotojų apsaugos nuo kancerogenų ir mutagenų poveikio darbe. Nr.: 97/406. 1012230ISAK0097/406.
49. Įsakymas dėl darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis. Nr.: A1-331. 1072230ISAK00A1-331.
50. Įsakymas dėl saugos ir sveikatos apsaugos ženklų naudojimo darbovietėse. Nr. 95. 0992230ISAK00000095.
51. Lietuvos Respublikos cheminių medžiagų ir preparatų įstatymas. Nr.: VIII-1641. 1001010ISTAI-1641.