

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RAIMONDA GRINIENĖ

ELEKTROAKTYVIŲJŲ MEDŽIAGŲ,
TURINČIŲ AZOLŲ, FENOKSAZINO IR
DIFENILAMINO DARINIŲ CHROMOFORUS,
SINTEZĖ IR SAVYBĖS

Daktaro disertacija

Gamtos mokslai, chemija (N 003)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2009 – 2015 ir 2018 – 2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo tarybos parama.

Moksliniai konsultantai:

2018-2019 m. prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003, 2009-2015 m. – mokslinis vadovas).
2009-2015 m. prof. habil. dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija, T 005).

Redagavo:

Jurgita IVANAUSKAITĖ (leidykla „Technologija“);
Rosita ZNAMENSKAITĖ (leidykla „Technologija“)

Chemijos mokslų krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003) – pirmininkas;

Prof. dr. Saulutė BUDRIENĖ (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Dr. Marytė DAŠKEVIČIENĖ (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija – N 003);

Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artua universitetas, Prancūzija, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – T 005).

Disertacija bus ginama viešame chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. gegužės 10 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73 – 403, 442449 Kaunas, Lietuva.

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

Disertacija išsiųsta 2019 m. balandžio 10 d. Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

© R. Grinienė, 2019

ISBN 978-609-02-1586-9

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

KAUNAS UNIVERSITY OF TECHNOLOGY

RAIMONDA GRINIENĖ

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF
ELECTROACTIVE MATERIALS HAVING
CHROMOPHORES OF DERIVATIVES OF
AZOLES, PHENOXAZINE AND
DIPHENYLAMINE

Doctoral Dissertation

Natural Sciences, Chemistry (N 003)

2019, Kaunas

This doctoral dissertation was prepared at Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology during the period of 2009–2015 and 2018–2019. The studies were supported by Lithuanian Research Council.

Scientific Advisor:

2018–2019 Prof. Dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003; 2009–2015 – Scientific Supervisor).

2009–2015 Prof. Habil. Dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Chemical Engineering – T 005).

Editor:

Jurgita IVANAUSKAITĖ (Publishing Office “Technologija”)

Rosita ZNAMENSKAITĖ (Publishing Office “Technologija”)

Dissertation Defence Board of Chemical Science Field:

Prof. Dr. Habil. Algirdas ŠAČKUS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003)– chairman;

Dr. Marytė DAŠKEVIČIENĖ (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003);

Prof. Dr. Saulutė BUDRIENĖ (Vilnius University, Natural Sciences, Chemistry – N 003);

Prof. Dr. Vytautas GETAUTIS (Kaunas University of Technology, Natural Sciences, Chemistry – N 003);

Assoc. Prof. Dr. Jolanta ROUSSEAU (Artua University, France, Technological Sciences, Chemical Engineering – T 005).

The official defence of the dissertation will be held at 1 p.m. on 10th of May, 2019 at the public meeting of Dissertation Defence Board of Chemical Science Field in the Dissertation Defence Hall at Kaunas University of Technology.

Address: K. Donelaičio St. 73-403, 44249 Kaunas, Lithuania.

Tel. no. (+370) 37 300 042; fax. (+370) 37 324 144; e-mail doktorantura@ktu.lt.

Doctoral dissertation was sent on 10th of April, 2019.

The doctoral dissertation is available on the internet <http://ktu.edu> and at the library of Kaunas University of Technology (K. Donelaičio St. 20, 44239 Kaunas, Lithuania).

© R. Grininė, 2019

ISBN 978-609-02-1586-9

The bibliographic information about the publication is available in the National Bibliographic Data Bank (NBDB) of the Martynas Mažvydas National Library of Lithuania.

Santrumpos ir jų paaiškinimai

Ar	– aromatiniai protonai
BF ₃	– boro trifluoridas
BP4mPy	– 3,5,3',5'-tetra(m-pirid-3-il)fenil[1,1']bifenilas
CBP	– 4,4'-bis(N-karbazolil)bifenilas
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
Flrpic	– iridžio(III)bis[(4,6-difluorfenil)-piridinato- <i>N,C</i> ^{2'}]pikolinatas
FL	– fluorescencija
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
BMR	– branduolio magnetinis rezonansas
<i>I</i> _p	– jonizacijos potencialas
Ir(ppy) ₃	– tri-(2-fenilpiridino)iridis (III)
IR	– infraraudonieji spinduliai
ITO	– indžio-alavo oksidas
<i>M</i> _n	– vidutinė skaitinė molekulinė masė
<i>M</i> _w	– vidutinė masinė molekulinė masė
PC-Z	– polikarbonatas Z
PEDOT:PSS	– polietilendioksitiofenas : polistireno sulfonatas
Ph	– fenil-
STS	– skyles transportuojantis sluoksnis
<i>T</i> _{des-5 %}	– terminės destrukcijos, esant 5 % masės nuostolių, temperatūra
<i>T</i> _k	– kristalizacijos temperatūra
<i>T</i> _s	– stiklėjimo temperatūra
<i>T</i> _{lyd}	– lydymosi temperatūra
TCTA	– 4,4',4''-tri(<i>N</i> -karbazolil)trifenilaminas
THF	– tetrahidrofuranas
UV	– ultravioletinė spinduliuotė
λ	– bangos ilgis
μ _s	– skylių dreifinis judris

TURINYS

1.	IVADAS	7
2.	SUTIKIMAI NAUDOTI PUBLIKACIJŲ MEDŽIAGĄ	13
3.	REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	16
3.1.	(Di)feniletetilpakeisti aromatiniai aminai ir heterocikliniai junginiai	16
3.1.1.	(Di)feniletetilsubstituočių N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino bei fenoksazino darinių sintezė ir savybės (Mokslinė publikacija nr. I, Q2, cituota 11 kartų)	16
3.1.2.	Difeniletetilpakeisti N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino dariniai (mokslinė publikacija nr. II, Q3, cituota 3 kartus)	18
3.1.3.	Difeniletetilpakeisti N,N'-difenilbenzidino dariniai (Mokslinės publikacijos nr. III ir nr. IV. Mokslinė publikacija nr. III, Q2, cituota 2 kartus, mokslinė publikacija nr. IV, Q4, necituota)	21
3.1.4.	Difeniletetilpakeisti indolo dariniai (mokslinė publikacija nr. V, Q1, cituota 6 kartus)	24
3.1.5.	(Di)feniletetilpakeisto karbazolo darinių sintezė ir savybės	27
3.1.5.1.	Mažamolekuliniai (di)feniletetilpakeisto karbazolo dariniai (Mokslinės publikacijos nr. VI ir nr. VII. Mokslinė publikacija nr. VI, Q2, cituota 11 kartų, mokslinė publikacija nr. VII, Q1, cituota 5 kartus)	27
3.1.5.2.	Monomerai ir polimerai, turintys elektroniskai izoliuotus feniletetilpakeisto karbazolo fragmentus (mokslinė publikacija nr. VIII, Q2, cituota 1 kartą)	32
3.2.	Elektroniskai izoliuotų karbazolo ir trifenilamino fragmentų turinčių mažamolekulinių junginių sintezė ir savybės (mokslinė publikacija nr. IX, Q1, cituota 17 kartų)	36
3.3.	Monomerai ir polimerai, turintys 9-fenilkarbazolo fragmentus (mokslinė publikacija nr. X, Q2, cituota 3 kartus)	40
4.	PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS	45
5.	SUMMARY	47
5.1.	Introduction	47
5.2.	The main results	49
5.3.	Conclusions	60
	LITERATŪRA	63
	MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ KOPIJOS	73

1. ĮVADAS

Krūvininkus pernešančių medžiagų panaudojimas optoelektronikos srityje per pastaruosius metus labai išaugo. Organiniai puslaidininkiai ir kitos elektroaktyviosios medžiagos yra pranašesnės už savo neorganinius analogus dėl didelės įvairovės, pigumo ir technologiškumo. Prie jau žinomų junginių prijungiant įvairias funkcines grupes galima gauti naujus darinius, kurie pasižymėtų geresnėmis cheminėmis bei fizikinėmis savybėmis. Šios medžiagos panaudojamos gaminant daugelį prietaisų: elektrofotografinius fotoreceptorius, organinius šviestukus, organinius tranzistorius, saulės elementus ir kt. Tam naudojamos medžiagos turi pasižymėti dideliu krūvininkų dreifiniu judriu sluoksniuose, geromis plėvėdaros savybėmis ir morfologiniu bei terminiu stabilumu. Tačiau organinių puslaidininkių, kurie pasižymėtų optimaliu išvardytų savybių deriniu, vis dar trūksta. Be to, įvairioms pritaikymo sritims ir atskiriems prietaisams reikalingos medžiagos, pasižyminčios tam tikru individualiu savybių deriniu.

Optoelektriniams prietaisams naudojamų stambiamolekulių ir mažamolekulių organinių puslaidininkių grupės yra p tipo (skyles pernešantys), n tipo (elektronus pernešantys) arba bipoliniai (galintys pernešti ir elektronus, ir skyles). Skyles pernešančios molekulės yra linkusios sudaryti katijoninius radikalus. Elektriniame lauke neutralios molekulės perduoda elektronus katijonradikalui, ir taip vyksta teigiamųjų krūvių judėjimas. Kad tai įvyktų, molekulės fragmentai turi būti elektronų donorais. Esant n tipo laidumui, anijonradikalai perduoda elektronus neutralioms molekulėms – akceptoriams.

Tam, kad polimerai ar molekuliniai stiklai būtų fotolaidūs, jie turi tenkinti šias tris pagrindines sąlygas [1]:

- tamsoje turi būti geri izoliatoriai ir išlikti stabilūs stipriame elektriniame lauke;
- turi absorbuoti šviesą, kad galėtų fotosužadinti pagrindinėje būsenoje esančius elektronus;
- elektrinio lauko veikiamoje medžiagoje turi vykti fotosužadintųjų elektronų, skylių ar elektronų ir skylių migracija link atitinkamo elektrodo.

Naudojant amorfinės medžiagos organiniams šviestukams pageidautina, kad medžiagos stiklėjimo temperatūra (T_s) būtų kuo didesnė, nes tada medžiagos ilgiau išsilaiko stabilios amorfinės būsenos. Shirota su kolegomis pasiūlė metodą, kaip sukurti morfologiškai stabilus molekulinius stiklus [2, 3, 4]. Jie teigia, kad didelė erdvinė molekulinė struktūra apsaugo molekules nuo lengvo susipakavimo ir kartu nuo kristalizacijos, taip pat padidina konformerų skaičių, o tai yra pagrindinė sąlyga molekulinių stiklų modeliavimui. Stiklų susidarymas pagreitinamas prijungiant stambius pakaitus, kurie trukdo vykti molekulės slenkamiesiems, rotaciniams, vibraciniams judesiams, ir dėl to padidėja T_s . Molekulinių stiklų T_s taip pat gali būti padidinta prijungiant standžius fragmentus ir padidinant molekulės dydį bei molekulinę masę.

Sluoksnius sudarančios medžiagos topologinės simetrijos požiūriu gali būti žvaigždės pavidalo, linijinės, X formos ar šakotos struktūros. Vadinamosios dvynės molekulės, t. y. molekulės, kuriose dvi paprastai identiškos stambios grupės yra

sujungtos lanksčiomis ar pusiau lanksčiomis alifatinėmis ar aromatinėmis jungtimis, taip pat dažnai sudaro stabilus stiklus [5].

Dauguma krūvininkus transportuojančių polimerų ir molekulinų stiklų yra *p* tipo. Pagrindinis reikalavimas skyles (kaip ir elektronus) transportuojančioms medžiagoms – kad jos turi būti ypatingai grynos.

Skylių transportu pasižyminčios medžiagos paprastai turi elektronų donorinius fragmentus. Tokios savybės būdingos triarilamino, difenilamino, karbazolo ir kitoms molekulėms. Gera skyles transportuojanti medžiaga turėtų pasižymėti geru skylių judrumu, didele stiklėjimo temperatūra, kad susidarytų termiškai ir morfologiškai stabilios plonos plėvelės, taip pat reikalingas mažas HOMO lygmuo, kad būtų užtikrintas mažas energetinis barjeras skylių injekcijai iš anodo į skyles transportuojantį sluoksnį (STS).

Dažniausiai organiniai skyliniai puslaidininkiai sintetinami iš karbazolo, trifenilamino ir kitų aromatinių aminų bei heterociklinių junginių – elektronų donorų. Karbazolas yra vienas iš heterociklinių junginių, kurio dariniai plačiai naudojami dėl fotolaidumo ir gerų elektronų donorinių savybių. Karbazolo dariniai pasižymi geromis optoelektroninėmis savybėmis ir dideliu terminiu stabilumu dėl konjuguotos karbazolo žiedo sistemos [6]. Pastaraisiais dešimtmečiais stabilia amorfinė būseną ir geromis plėvėdaros savybėmis pasižyminčios medžiagos, į kurių sandarą įeina 3,6,9-substituotas karbazolas, vis dažniau naudojamos organinėje elektronikoje [7]. Tokio pasirinkimo priežastis yra didelis šių darinių terminis bei morfologinis stabilumas, taip pat atsparumas cheminiam ir išorės veiksnių poveikiui.

Terminės molekulinų stiklų savybės dažniausiai yra tiriamos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) būdu. Molekuliniai stiklai pagal skirtingą terminę elgseną gali būti suskirstyti į tris kategorijas. Pirmai kategorijai yra priskiriamos tokios medžiagos, kurios egzistuoja tik amorfinės būsenos. Jas šildant vyksta tik perėjimas iš stiklo į skystį. Kitoms dviem kategorijoms priklausančios molekuliniai stiklai paprastai po sintezės yra kristalinės medžiagos. Medžiagos, priklausančios antrai kategorijai, šildomos pirmą kartą išsilydo, o aušinant sudaro stikliškąją būseną. Šioms dviem kategorijoms priklausančios molekuliniai stiklai laikomi morfologiškai stabiliais. Molekulinų stiklų, priklausančių trečiai kategorijai, terminis elgesys yra sudėtingesnis. Pirmojo šildymo metu medžiagos lydosi, o aušinant susidaro amorfinė medžiaga. Antrojo šildymo metu įvyksta trys virsmai: perėjimas iš stiklo į skystį, kristalizacija ir lydymasis.

Kitos labai svarbios aromatinės karbazolilgrupės savybės yra lengva azoto atomo oksidacija ir teigiamųjų krūvininkų pernaša susidarančiuose katijonradikaluose. Tokias charakteristikas demonstruojančios struktūros panaudojamos kaip puslaidininkiai lauko tranzistoriams [8], fotorefrakcinėms sistemoms [9] ir organiniams šviestukams [10].

Naudojant karbazolą sukuriamos medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūros gali būti keičiamos naudojant skirtingus alkilpakaitus dėl lengvo 9-ojoje karbazolilfragmento padėtyje esančio vandenilio atomo pakeitimo alkilgrandinėmis. Paminėtas heterociklinis junginys yra aktyviai reakcingas 3 ir 6 padėtyse, į kurias prijungus aromatinės arba aromatinių aminų grupes ne tik pagerina krūvininkų transporto savybes, bet ir suteikia kitas teigiamas savybes, reikalingas

elektroaktyviesiems dariniams. Netrukus po pirmojo organinio šviestuko paskelbimo [11], 3,6,9-substituoti karbazolai buvo išbandyti prietaisuose kaip teigiamuosius krūvininkus pernešančios medžiagos, o vėliau – ir kaip multifunkciniai komponentai.

Trifenilamino dariniai yra bene intensyviausiai tyrinėjama organinių skylinių puslaidininkių grupė [12, 13, 14, 15, 16]. Mažamolekuliniai ir polimeriniai šių junginių dariniai dėl savo unikalių elektrinių, elektrocheminių ir optinių savybių tyrinėjami jau keletą dešimtmečių. Susidomėjimą šiomis medžiagomis pirmiausia lėmė jų technologinio pritaikymo galimybės, tinkamos elektroninės charakteristikos, maža kaina, palankios struktūros modifikavimo galimybės ir sąlygiškai nesudėtinga sintezė.

Pakeisto karbazolo ar trifenilamino dariniai naudojami kaip skyles transportuojantis sluoksnis organiniuose šviestukuose ir kituose prietaisuose. Pastaruoju metu nustatyta, kad skyles transportuojančios medžiagos su elektronškai izoliuotais chromoforais yra efektyvios elektrofosforescuojančių organinių šviestukų emisinių sluoksnių matricos.

Naujos kartos plokščiakraniuose monitoriuose įtaisyti fosforescuojantys organiniai šviesos diodai, kuriuose naudojami tripletiniai emiteriai, dažniausiai organiniai sunkiųjų metalų kompleksai. Už fluorescuojančius organinius šviestukus jie pranašesni kur kas didesniu efektyvumu [17, 18, 19, 20, 21, 22]. Fosforescuojančių organinių šviestukų vidinis kvantinis efektyvumas teoriškai gali pasiekti 100 %, nes šviesos generacijai panaudojami ir singletiniai, ir tripletiniai eksitonai; o štai fluorescenciniuose prietaisuose šviesą skleidžia tik singletiniai eksitonai, todėl teoriškai pasiekiamas tik 25 % efektyvumas [23]. Tačiau kaip emiterius naudojant metalų kompleksus sluoksniuose galimas tripletinių eksitonų ir fosforescencijos savaiminis gesinimas, kai prietaise didėja srovės tankis [24]. Siekiant pašalinti šiuos trūkumus, tripletiniai emiteriai yra disperguojami pagalbinėje elektroaktyviojoje medžiagoje-matricoje.

Norint pasiekti efektyvią elektrofosforescenciją, svarbu sukurti efektyvias matricas tripletiniams emiteriams, kurie literatūroje dar vadinami dopantais. Ieškant naujų medžiagų, kurias būtų galima naudoti kaip matricas fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose, turi būti laikomasi keleto reikalavimų [25, 26, 27, 28].

1. Matricos medžiaga turi turėti didesnę tripletinę energiją nei emituojanti medžiaga (tripletinis emiteris), kad būtų išvengta atvirkštinės energijos perdavimo iš emituojančiojo junginio atgal į matricą, taip pat apribota tripletinių eksitonų emisija sluoksnyje.
2. Pagrindinės medžiagos aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės lygmenys turi sutapti su kaimyninių krūvių pernašos sluoksnių lygmenimis, siekiant sumažinti skylių ar elektronų injekcijos barjerą, tokiu būdu mažinant prietaiso veikimo įtampą.
3. Pageidautina, kad matrica pasižymėtų subalansuotomis ir skylių, ir elektronų pernašos savybėmis, taip tik emisiniame sluoksnyje apribodama eksitoninių susidarymo zoną.

4. Matricos medžiaga turi turėti gerą terminį ir morfologinį stabilumą, kuris sumažina fazių atsiskyrimo kaitinant galimybę ir padidina įrenginio veikimo trukmę. Apskritai pageidautinos didelio tūrio ir standžios molekulių konfigūracijos, siekiant padidinti T_g ir suformuoti morfologiškai stabilias bei vientisas amorfinės plėveles.

Pagal krūvininkų pernašą šviestukų matricos gali būti skirstomos į skylinės pernašos tipo, elektronų pernašos tipo ir bipolines. Skylių tipo matricos paprastai turi elektronų donorines grupes savo molekulinėse struktūrose ir pasižymi dominuojančia teigiamųjų krūvininkų pernašos savybe. Karbazolo dariniai yra plačiai naudojami fosforescuojantiems organiniams šviestukams kaip matricos dėl jų pakankamai didelės tripletinės energijos ir gero skylių transporto plonuose sluoksniuose.

Kaip ir karbazolas, trifenilaminas (TFA) turi didelę tripletinę energiją (3,04 eV) [29]. Daugelis trifenilamino darinių yra puikiai žinomi kaip geros skyles transportuojančios medžiagos. Be to, daugumos trifenilamino darinių HOMO lygmuo (apie 5,3 eV) yra didesnis nei karbazolo darinių. Toks HOMO lygmuo yra artimas indžio-alavo oksido (ITO) darbinei funkcijai, todėl efektyviai vyksta skylių injekcija į susintetintų trifenilamino junginių sluoksnius [30]. Šios TPA darinių savybės parodo, kad jie tinkami naudoti kaip elektrofosforescuojančių prietaisų matricos. Tačiau liaunoms TPA molekulėms trūksta standumo, o tai trukdo užtikrinti terminį ir morfologinį stabilumą, todėl dabar yra sintetinamos modifikuotos matricos trifenilamino junginių pagrindu [31, 32, 33, 34].

Šiuo metu ieškoma naujų organinių krūvininkus pernešančių junginių, kurie pasižymėtų minėtomis savybėmis. Literatūroje paskelbtų aromatinių aminų sluoksniuose krūvių dreifiniai judriai viršija $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, esant stipriems elektriniams laukams, todėl buvo planuota susintetinti naujos sandaros karbazolo bei trifenilamino, taip pat kitų aromatinių aminų darinius ir ištirti jų savybes. Krūvininkus pernešantys nauji susintetinti junginiai panaudojami fosforescuojantiems bei fluorescuojantiems organiniams šviestukams kaip skyles transportuojantis sluoksnis ir daugiasluoksniams elektrofosforescuojantiems organiniams šviestukams kaip emisinių sluoksnių matricos.

Darbo tikslas

Elektroaktyviųjų junginių, turinčių azolų, fenoksazino ir difenilamino darinių chromoforus, sintezė ir charakterizavimas. Geriausiomis savybėmis pasižyminčių medžiagų panaudojimas daugiasluoksniams organiniams šviestukams.

Darbo uždaviniai

1. (Di)feniletetilpakeistų azolų, fenoksazino ir difenilamino darinių sintezė. Gautų junginių terminių, optinių ir fotoelektrinių savybių tyrimas. Tinkamomis savybėmis pasižyminčių junginių panaudojimas daugiasluoksniams organiniams šviestukams.
2. Elektroniškai izoliuotus karbazolo bei trifenilamino fragmentus turinčių mažamolekulinių junginių sintezė ir jų savybių tyrimas.

3. Monomerų bei jų polimerų, turinčių elektroniskai izoliuotus feniletenilpakeisto karbazolo fragmentus, sintezė. Šių junginių terminų, optinių ir fotofizikinių savybių tyrimas.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai

1. Susintetinti nauji junginiai yra tinkamos teigiamųjų krūvių pernašos medžiagos organinių šviestukų formavimui.
2. Elektroniskai izoliuotus karbazolo ir trifenilamino fragmentus turintys mažamolekuliniai junginiai yra efektyvios skylės transportuojančios matricos, tinkamos fosforescuojančių šviestukų emitterio sluoksnių formavimui.
3. Susintetinti karbazolifragmentus turintys polimerai yra tinkami skylės pernešančių sluoksnių formavimui organiniuose šviestukuose.

Mokslinio darbo naujumas

1. Susintetinti ir ištirti nauji (di)feniletenilpakeisti azolų, fenoksazino ir difenilamino dariniai. Šios grupės junginiai, N-(2,2-difeniletenil)fenoksazinas, 3,6-difenil-9-(2,2-difeniletenil)karbazolas, 3-(4-bifenil)-9-(2,2-difeniletenil)karbazolas ir 3-(1-naftil)-9-(2-feniletenil)-karbazolas, yra efektyvios skylės transportuojančios medžiagos. Tai patvirtina jų panaudojimas fosforescuojantiems ir fluorescuojantiems organiniams šviestukams.
2. Susintetinti ir ištirti nauji, elektroniskai izoliuotus karbazolo ir trifenilamino fragmentus turintys mažamolekuliniai junginiai. 9-{4-[di(9-heksilkarbazol-3-il)metil]fenil}karbazolas, N-{[bis(9-heksil-karbazol-3-il)metil]fenil}-N,N-difenilaminas ir 3-[di(9-etilkarbazol-3-il)metil]-9-heksilkarbazolas yra efektyvios elektrofosforescuojančių šviestukų emisinių sluoksnių matricos. Šie junginiai geriausiai tinka raudonos šviesos prietaisams.

Visose mokslinėse publikacijose aprašyta naujų skylės pernešančių mažamolekulinių junginių ir polimerų su izoliuotais chromoforais sintezė bei susintetintų junginių savybės. Kai kuriose mokslinėse publikacijose taip pat aprašytas naujai susintetintų junginių, pasižyminčių tinkamu terminiu bei morfologiniu stabilumu, tinkamomis optinėmis ir fotoelektrinėmis savybėmis, panaudojimas daugiasluoksniams organiniams šviestukams. Visi mokslinėse publikacijose aprašyti nauji aromatiniai aminorai bei heterocikliniai junginiai siejami panašiomis optoelektroninėmis savybėmis bei vienodomis panaudojimo galimybėmis.

Autorės ir bendraautorių mokslinis indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino visus disertacijoje aprašytus organinius puslaidininkius. Taip pat ji atliko lydymosi temperatūrų bei infraraudonosios spektroskopijos matavimus ir išanalizavo jų rezultatus.

Prof. habil. dr. Juozas Vidas Gražulevičius ir prof. dr. Saulius Grigalevičius konsultavo sintezės ir straipsnių rengimo klausimais.

Daiva Tavgenienė, Diana Sipavičiūtė ir Urtė Baranauskaitė padėjo atlikti junginių terminių savybių bei ultravioletinės spektroskopijos eksperimentus.

Vygintas Jankauskas ir Dmytro Volyniuk atliko jonizacijos potencialų ir krūvininkų dreifinių judrių matavimus. Tyrimų rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė.

Organiniai šviesos diodai buvo sukonstruoti ir charakterizuoti Taivano Činghua universiteto prof. J. H. Jou mokslininkų grupėje, Taivano Juandzės universiteto prof. C. H. Chang mokslininkų grupėje ir Kinijos mokslų akademijos Čangčūno Taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje. Suformuotų prietaisų charakteristikų analizė ir apibūdinimas – autorės.

2. SUTIKIMAI NAUDOTI PUBLIKACIJŲ MEDŽIAGĄ

- I. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. Phenoxazine and N-phenyl-1-naphthylamine-based enamines as hole-transporting glass-forming materials // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2009, Vol. 159, iss. 11, p. 1014-1018. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier".
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677909000265?via%3Dihub>
Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. V. Jankausko sutikimai.
- II. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N,N'-Diphenyl-1,4-phenylenediamine-based enamines containing reactive functional groups as building blocks for electro-active polymers // *Designed Monomers & Polymers*. Leiden : VSP BV, Brill Academic Publishers. ISSN 1385-772X. 2009, Vol. 12, no. 6, p. 579-587. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of Taylor and Francis Group.
<https://www.tandfonline.com/doi/abs/10.1163/138577209X12519685854626>
Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Taylor and Francis Group“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. V. Jankausko sutikimai.
- III. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N-(2,2-Diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-based derivatives as hole-transporting glass-forming materials // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2009, Vol. 159, iss. 5-6, p. 487-491. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier".
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677908003755?via%3Dihub>
Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. V. Jankausko sutikimai.
- IV. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N,N'-Bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidines with reactive functional groups as hole-transporting glass-forming materials // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Bucharest-Magurele : National Institute of Research & Development for Optoelectronics. ISSN 1454-4164. 2009, Vol. 11, no. 11, p. 1605-1610. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of National Institute of Research & Development for Optoelectronics (Bucharest-Magurele).

<https://joam.inoe.ro/index.php?option=magazine&op=view&idu=2202&catid=44>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas instituto „National Institute of Research & Development for Optoelectronics (Bucharest-Magurele)“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. V. Jankausko sutikimai.

- V. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygtintas. Monomers and polymers of indole-based enamines as amorphous electro-active materials // *Reactive & Functional Polymers*. ISSN 1381-5148. 2009, Vol. 69, iss. 3, p. 183-188. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier". <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S1381514808002198?via%3Dihub>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. V. Jankausko sutikimai.

- VI. Grinienė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Tseng, K.Y.; Wang, Wei-Ben; Jou, Jwo-Huei; Grigalevičius, Saulius. Aryl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as efficient materials for hole transporting layers of OLEDs // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2011, Vol. 161, iss. 21-22, p. 2466-2470. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier". <https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677911004280>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. K.Y. Tseng, dr. W.-B. Wang, dr. J.-H. Jou sutikimai.

- VII. Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Sahoo, Snehasis; Griniene, Raimonda; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jou, Jwo-Huei. Solution-processable naphthalene and phenyl substituted carbazole core based hole transporting materials for efficient organic light-emitting diodes // *Journal of Materials Chemistry C*. ISSN 2050-7526. 2017, vol. 5, p. 9854-9864. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of The Royal Society of Chemistry. <https://pubs.rsc.org/en/Content/ArticleLanding/2017/TC/C7TC03049E#!divAbstract>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „The Royal Society of Chemistry“ ir bendraautorių dr. S. Kumar, dr. C.-C. An, dr. S. Sahoo, dr. D. Volyniuk, habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. S. Grigalevičiaus, dr. J.-H. Jou sutikimai.

- VIII. Grinienė, Raimonda; Liu, L.; Tavgenienė, Daiva; Sipavičiūtė, Diana; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B.; Grigalevičius, Saulius. Polyethers with pendent phenylvinyl substituted carbazole rings as polymers for hole transporting layers of OLEDs // *Optical materials*. ISSN 0925-3467. 2016, vol. 51, p. 148-153. [Web of Science].

Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier".
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346715301257?via%3Dihub>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių dr. L. Liu, dr. D. Tavgenienės, D. Sipavičiūtės, dr. D. Volyniuk, habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. Z.-Y. Xie, dr. B. Zhang, dr. S. Grigalevičiaus sutikimai.

- IX. Chang, Chih-Hao; Grinienė, Raimonda; Su, Yu-De; Yeh, Chia-Chi; Kao, Hao-Che; Gražulevičius, Juozas Vidas; Volyniuk, Dmytro; Grigalevičius, Saulius. Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host //Dyes and pigments. ISSN 0143-7208. 2015, vol. 122, p. 257-263. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier".
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0143720815002570?via%3Dihub>

Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių dr. C.-H. Chang, Y.-D. Su, C.-C. Yeh, H.-C. Kao, habil. dr. J.V. Gražulevičiaus, dr. D. Volyniuk, dr. S. Grigalevičiaus sutikimai.

- X. Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Baranauskytė, Urtė; Xie, Z.; Zhang, B.; Gelžinis, Adas; Grigalevičius, Saulius. New electroactive polymers with electronically isolated 3,6,9- triarylcarbazole units as efficient hole transporting materials for organic light emitting diodes //Optical materials. ISSN 0925-3467. 2017, vol. 66, p. 230-235. [Web of Science]. Copy of the publication is used in the dissertation by permission of "Elsevier".
<https://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0925346717300800?via%3Dihub>

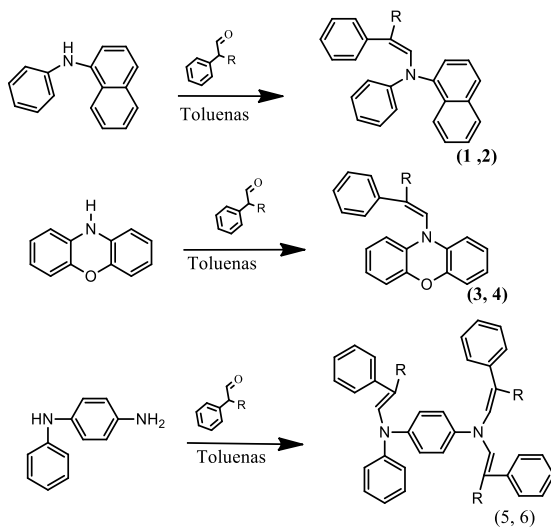
Naudoti šios publikacijos medžiagą disertacijoje, gautas leidyklos „Elsevier“ ir bendraautorių dr. D. Tavgenienės, U. Baranauskytė dr. Z.-Y. Xie, dr. B. Zhang, dr. A. Gelžinis, dr. S. Grigalevičiaus sutikimai.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1. (Di)feniletetilpakeisti aromatiniai aminai ir heterocikliniai junginiai

3.1.1. (Di)feniletetilsubstituotų N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino bei fenoksazino darinių sintezė ir savybės (Mokslinė publikacija nr. I, Q2, cituota 11 kartų)

N-(2,2-difeniletetil)-N-fenil-1-naftilaminas (**1**), N-fenil-N-(2,2-difeniletetil)-N'-di(2,2-difeniletetil)-1,4-fenilendiaminas (**5**), N-(2,2-difeniletetil)-fenoksazinas (**3**) gauti vykdant N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino ir fenoksazino kondensaciją su difenilacetaldehidu. N-(2-fenilpropenil)-N-fenil-1-naftilaminas (**2**), N-fenil-N-(2-fenilpropenil)-N'-di(2-fenilpropenil)-1,4-fenilendiaminas (**6**), N-(2-fenilpropenil)-fenoksazinas (**4**) gauti vykdant N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino ir fenoksazino kondensaciją su 2-fenilpropanaliu. Junginys **4** buvo gautas ir tyrinėtas kaip izomerų mišinys, nes adsorbcinės chromatografijos metodu izomerų išskirti nepavyko.



1 (69 %), **3** (53 %), **5** (56 %): $R = C_6H_5$
2 (16 %), **4** (16 %), **6** (11 %): $R = CH_3$

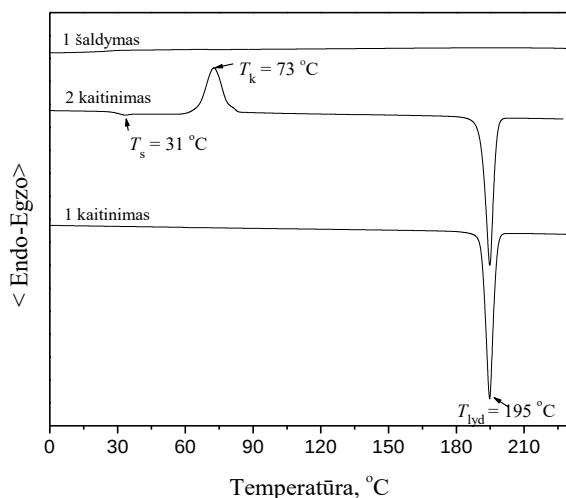
2.1 schema

Šios aminų ir heterociklinių junginių sintezės reakcijos vykdytos tolueno ir tetrahydrofurano (THF) mišinyje, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui. Susintetintų junginių struktūros įrodytos 1H BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais.

Krūvininkus transportuojančios medžiagos, naudojamos elektrofotografiniams fotoreceptoriams ir kitiems optoelektroniniams prietaisams, turi pasižymėti dideliu krūvininkų judriu. Taip pat reikalinga, kad jos sudarytų amorfinius sluoksnius, kurie pasižymėtų dideliu morfologiniu bei terminiu stabilumu. Siekiant įvertinti

susintetintų aromatinių aminių panaudojimo optoelektroniniams prietaisams galimybes, buvo ištirtos jų terminės, optinės, fotofizinės ir fotoelektrinės savybės.

Naujai gautų junginių terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Junginiai **1**, **3**, **6** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau iš DSK kreivės rezultatų nustatyta, kad jos gali būti transformuojamos į amorfinę būseną, išgarinant tirpiklį iš plono medžiagos tirpalo sluoksnio arba atšaldant lydalą, kaip tai vyksta DSK eksperimentų metu. Nustatyta, kad šios medžiagos sudaro stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros (T_s) yra nuo 31 °C iki 108 °C. Tačiau junginiai **2** ir **5** yra linkusios kristalizuotis medžiagos. Tai iliustruoja junginio **5** DSK termograma, pateikta 2.1.1 paveiksle.



2.1.1 pav. 5 junginio DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Pirmojo DSK kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis šio junginio lydymosi virsmas ties 195 °C. Šaldant bandinį, jis amorfizuojasi, t. y. tampa stiklu, todėl antrojo DSK kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis virsmas iš stiklo įskystį esant 31 °C. Todėl, toliau kaitinant bandinį, jis 73 °C temperatūroje išsikristalيزuoja, o paskui išsilydo. Tokios medžiagos nėra tinkamos didelio morfologinio stabilumo sluoksniams formuoti.

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuoti **1–6** junginių amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai (I_p), kurių reikšmės pateiktos 2.1.1 lentelėje.

2.1.1 lentelė. Junginių **1–6** sluoksnių jonizacijos potencialai

Junginys	I_p , eV	Junginys	I_p , eV
1	5,55	4	5,4
2	5,65	5	5,4
3	5,21	6	5,48

Mažiausiu jonizacijos potencialu pasižymi N-fenil-N-(2,2-difenilvinil)-N'-di(2,2-difeniletenil)-1,4-fenilendiaminas, tačiau visų junginių I_p yra tinkami skylinei pernašai. Išmatuoti skylių dreifiniai judriai junginių **1**, **2**, **3**, **5** kietųjų tirpalų polikarbonate-Z (PC-Z) (50 %) sluoksniuose. Skylių judriai yra nuo $5 \times 10^{-5} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ iki $1 \times 10^{-6} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ stipriuose elektros laukuose.

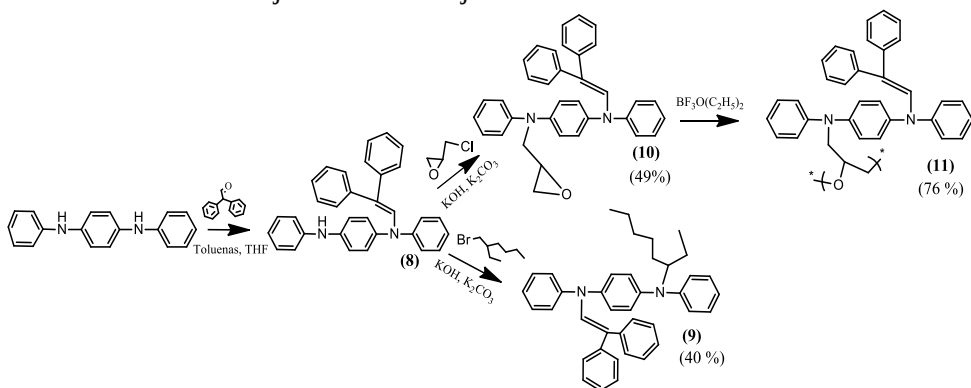
Junginys **3** buvo panaudotas organinio daugiasluoksniu fluorescuojančio šviestuko gamybai. Prietaisas buvo formuojamas ant stiklo pagrindo. Kaip anodas naudotas indžio-alavo oksidas (ITO). Medžiagos **3** sluoksnis formuojamas ant anodo ir veikia kaip teigiamuosius krūvininkus į emitterio sluoksnį pernešanti medžiaga. Kaip emitteris naudotas tris(chinolin-8-olato)aliuminis (Alq_3), o kaip katodas – aliuminis. Elektronų injekcijai iš katodo į emitterį pagerinti tarp šių sluoksnių įterptas plonas LiF sluoksnis. Prietaisas pradeda veikti esant 3 V įtampai ir pasiekia didžiausią 2090cd/m^2 skaitį esant 11 V įtampai. Didžiausias tokio šviestuko šviesos našumas yra $1,97 \text{lm/W}$.

Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino (di)feniletenilpakeistus N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino ir fenoksazino darinius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių savybių, jonizacijos potencialų ir skylių dreifinių judrių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Organinis daugiasluoksnis fluorescuojantis šviestukas buvo sukonstruotas ir apibūdintas Kinijos mokslų akademijos Čangčūno taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

3.1.2. Difeniletenilpakeisti N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino dariniai (mokslinė publikacija nr. II, Q3, cituota 3 kartus)

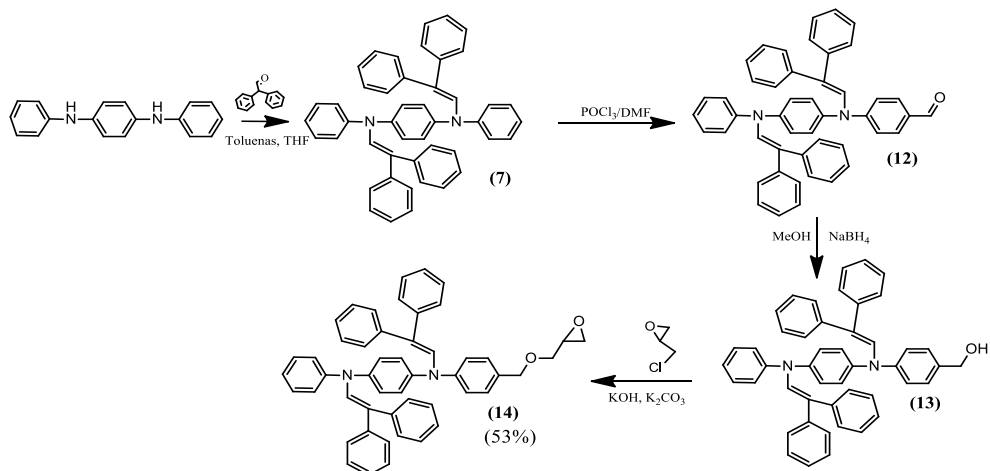
N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino fragmentus turinčių junginių sintezė pavaizduota 2.2 schemeje ir 2.3 schemeje.



2.2 schema

N-(2,2-difeniletėnil)-N'-(2-etilheksil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiaminas (**9**) ir N-(2,2-difeniletėnil)-N'-(2,3-epoksipropil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiaminas **10** buvo susintetinti dviejų pakopų sintezės metu (2.2 schema). N-(2,2-difeniletėnil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiaminas (**8**) gautas vykstant N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino arba difenilacetaldehido kondensacijai. Susidaręs junginys alkilinamas 2-etilheksilbromidu ir epichlorhidrinu, susidarant fenilendiamino dariniams **9** ir **10**. Šie junginiai identifikuoti masių, IR ir ^1H BMR spektroskopijos metodais. Atlikta N-(2,2-difeniletėnil)-N'-(2,3-epoksipropil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino katijoninė polimerizacija, kaip katalizatorių naudojant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Gauto oligomero tirpios frakcijos THF skaitinė molekulinė masė lygi 3080, o masinė molekulinė masė – 5540. Polimerizacijos laipsnis pagal skaitinę molekulinę masę lygus 6. Polidispersiškumo rodiklis lygus 1,8.



2.3 schema

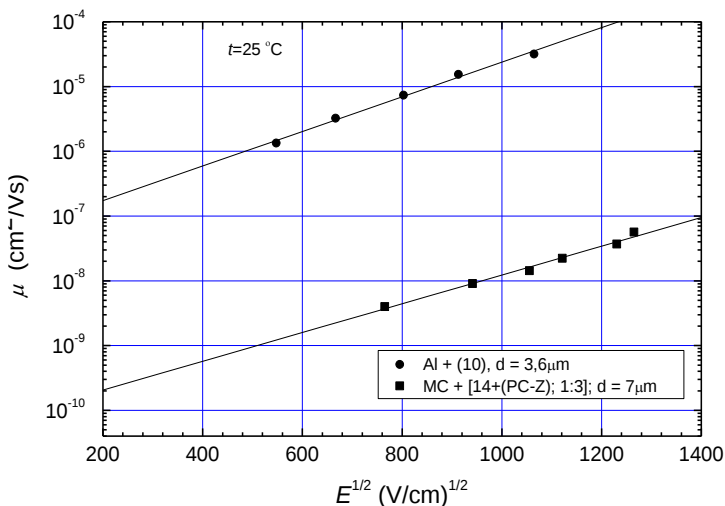
Kitas epoksigrupę turintis monomeras **14** buvo susintetintas atlikus daugiapakopę sintezę, kuri pavaizduota 2.3 schemoje. N,N'-(2,2-difeniletėnil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiaminas (**7**) gautas vykstant N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino ir difenilacetaldehido kondensacijai. Iš junginio **7** Vilsmeier formilinimo būdu [35] gautas N,N'-bis(2,2-difeniletėnil)-N-(4-formilfenil)-N'-fenil-1,4-fenilendiaminas (**12**). Iš junginio **12**, reakcijoje dalyvaujant NaBH_4 , gautas hidroksidariny **13**. Jį veikiant epichlorhidrinu šarminėje terpėje, reakcijoje dalyvaujant bevandeniam Na_2SO_4 , buvo susintetintas junginys **14**. Visi šios grupės junginiai buvo identifikuoti masių, IR ir ^1H BMR spektroskopijos metodais.

Išmatuotos N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino darinių terminės savybės. Junginiai **9**, **10**, **14** ir **11** išskirti kaip amorfinės medžiagos. Jų DSK kreivėse užfiksuotas tik virsmas iš stiklo į skystį. Didžiausia T_s (88°C) yra polimero **11**.

Išmatuotos šios grupės junginių optinės savybės. Junginių (**9**, **10**, **11**, **14**) elektromagnetinės spinduliuotės sugerties maksimumai yra 325–333 nm intervale, o fluorescencijos (FL) maksimumai yra 404–412 nm bangų ilgių intervale. Junginių **9** ir **10** struktūra skiriasi tik nekonjuguotais pakaitais prie azoto atomo, todėl šių

junginių UV ir fluorescencijos spektrų maksimumai yra artimi. Monomero **10** absorbcijos maksimumas yra prie 325 nm, o polimero **11** – 328 nm, t. y. labai artimi, todėl intramolekulinės sąveikos tarp chromoforų makromolekulėse praktiškai nėra.

Iš elektronų fotoemisijos spektrų nustatyta, kad junginių **9**, **10**, **11** ir **14** I_p yra tarp 5,28–5,34 eV. Mažiausia I_p vertė **14** junginio, nes jis iš šios grupės junginių turi didžiausią konjuguotų π elektronų sistemą. Junginių jonizacijos potencialai yra artimi ITO jonizacijos potencialui ($I_p = 4,8$ eV), todėl juos būtų galima panaudoti kaip skyles transportuojančias medžiagas optoelektriniams prietaisams [36]. Skylės taip pat būtų lengvai injektuojamos į susintetintų junginių sluoksnius iš įprastinių krūvininkus generuojančio sluoksnio medžiagų.



2.1.2 pav. Skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio **10** ir **14** junginių sluoksniuose

Lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių **10** ir **14** amorfiniuose sluoksniuose skylių dreifiniai judriai. 2.1.2 paveiksle pateiktos skylių dreifinių judrių sluoksniuose priklausomybės nuo elektros lauko stiprio. Gryno junginio **10** amorfiniame sluoksnyje skylių dreifinis judris siekia $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant elektros lauko stipriui $1,1 \times 10^{-6} \text{ V/cm}$. N,N'-bis(2,2-difeniletetil)-N-(4-oksiranilmetoksimetilfenil)-N'-fenil-1,4-fenilendiamino (**14**) kieto tirpalo PC-Z sluoksnyje skylių dreifinis judris yra mažesnis nei μ_s grynos medžiagos **10** sluoksnyje.

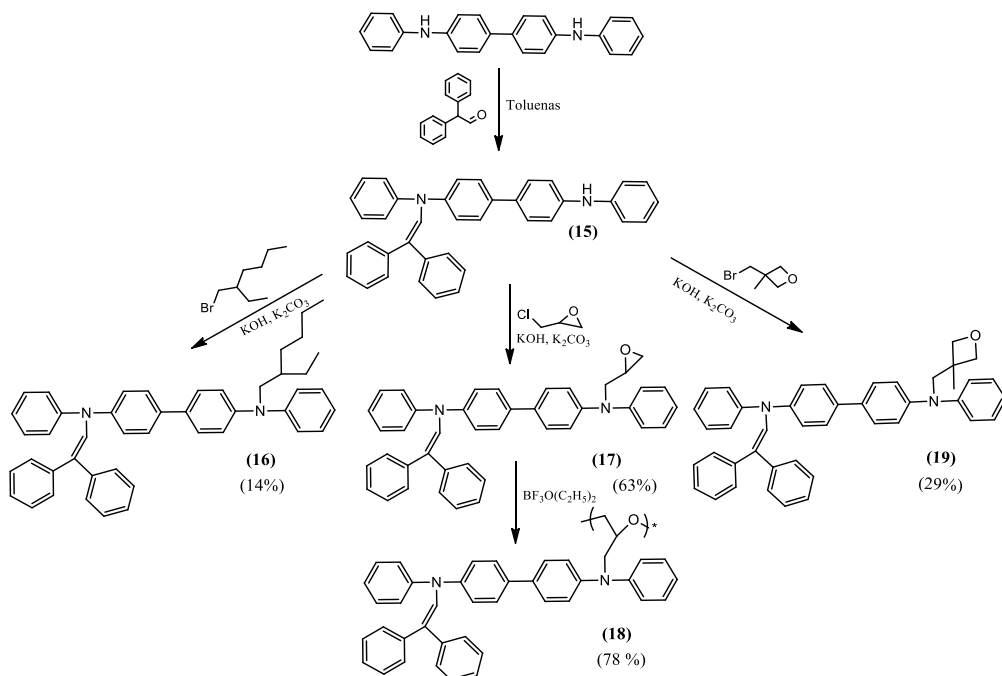
Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino difeniletetilpakeistus N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino darinius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių ir optinių savybių, jonizacijos potencialo, skylių dreifinių judrių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros bei Vilniaus universiteto

Kieto kūno elektronikos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė.

3.1.3. Difeniletetilpakeisti N,N'-difenilbenzidino dariniai (Mokslinės publikacijos nr. III ir nr. IV. Mokslinė publikacija nr. III, Q2, cituota 2 kartus, mokslinė publikacija nr. IV, Q4, necituota)

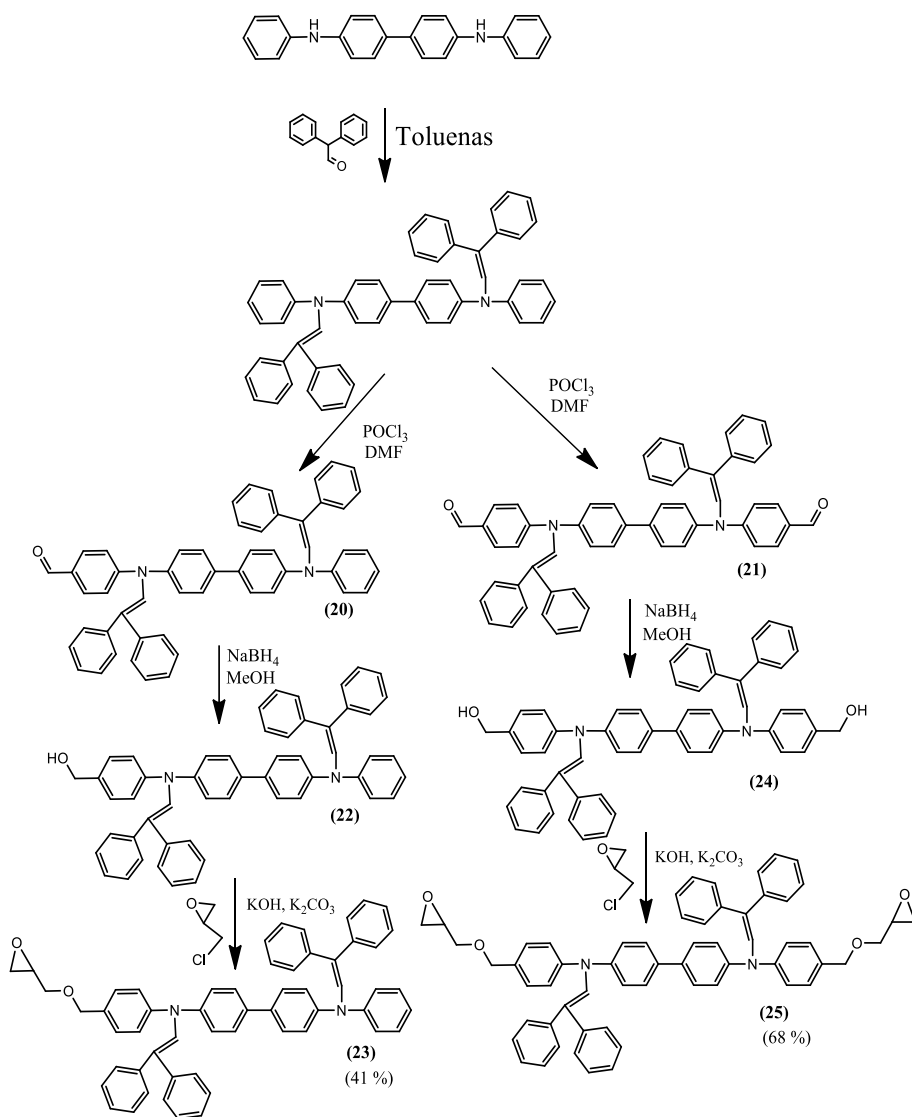
N,N'-difenilbenzidino fragmentus turinčių junginių sintezė pavaizduota 2.4 ir 2.5 schemose. Junginiai **16**, **17** ir **19** buvo susintetinti dviejų pakopų sintezės metu. N-(2,2-difeniletetil)-N,N'-difenilbenzidinas (**15**) gautas vykstant N,N'-difenilbenzidino ir difenilacetaldehido kondensacijai (2.4 schema). Gautas junginys **15** buvo alkilinamas 2-etilheksilbromidu arba prie jo prijungtos funkcinės grupės, reaguojant su epichlorhidrinu arba 3-brometil-3-metiloksetanu. Atlikta N-(2,2-difeniletetil)-N'-(2,3-epoksipropil)-N,N'-difenilbenzidino katijoninė polimerizacija, kaip katalizatorių naudojant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Visi susintetinti junginiai identifikuoti masių, IR ir ^1H BMR spektroskopijos metodais.



2.4 schema

Gauto oligomero **18** tirpios frakcijos THF skaitinė molekulinė masė lygi 3900, o masinė molekulinė masė – 7180. Polimerizacijos laipsnis pagal skaitinę molekulinę masę lygus 7. Polidispersiškumo rodiklis lygus 1,8.

Du difeniletetilfragmentus turintys junginiai **23** ir **25** buvo susintetinti keturių pakopų sintezės metu.



2.5 schema

N,N'-(2,2-difenilētilenil)-*N,N'*-difenilbenzidīns buvo susintetintas, kaip aprašyta literatūroje [37]. Iš šio junginio Vilsmeier formilinimo metu [35] gauti *N,N'*-di(2,2-difenilvinil)-*N*-(4-formilfenil)-*N'*-fenilbenzidinas (**20**) ir *N,N'*-(2,2-difenilvinil)-*N,N'*-di(4-formilfenil)benzidinas (**21**). Iš aldehydų **20** ir **21**, vykdant redukciją su NaBH_4 , gauti hidroksidariniai **22** ir **24**. Juos veikiant epichlorhidrinu, šarminėje terpėje buvo susintetinti funkciniai junginiai **23** ir **25**. Visi susintetinti dariniai buvo identifikuoti masių, IR ir ^1H BMR spektroskopijos metodais.

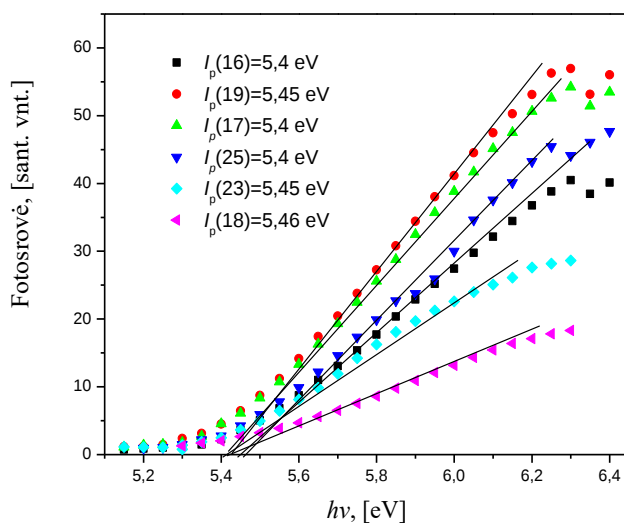
2.1.2 lentelėje pateikti visų susintetintų aromatinių aminų **16**, **17**, **18**, **21**, **23**, **25** UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumai.

2.1.2 lentelė. Aromatinių aminių (17–19, 23, 25) FL ir UV absorbcijos spektrų maksimumai

Junginys	FL spektrų maksimumai, nm	UV absorbcijos spektrų maksimumai, nm
16	410	346
17	409	341
18	400	343
19	408	342
23	420	364
25	412	360

Visų aromatinių aminių **16, 17, 18, 21, 23, 25** sugerties maksimumai yra 341–364 nm bangų ilgių intervale, o fluorescencijos maksimumai 400–420 nm bangų ilgių intervale. Junginių **16, 17, 19** struktūra skiriasi tik pakaitais prie azoto atomo, todėl šių junginių UV ir fluorescencijos spektrų maksimumai yra artimi.

Buvo tiriamos šių junginių sluoksnių fotoelektrinės savybės. Junginių **16, 17, 18, 21, 23, 25** I_p vertės buvo nustatytos iš elektronų fotoemisijos spektrų, juos ekstrapoliuojant į abscisių ašį (2.1.3 pav.).



2.1.3 pav. **16, 17, 18, 21, 23, 25** junginių amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai

Nustatyta, kad susintetintų junginių I_p yra 5,4–5,45 eV srityje. Šie jonizacijos potencialai yra artimi ITO jonizacijos potencialui ($I_p = 4,8$ eV), todėl šiuos junginius būtų galima panaudoti kaip skylių pernašos medžiagas organiniams šviestukams. Skylių injekcijos barjeras iš anodo į junginių sluoksnius siektų apie 0,6 eV. Į susintetintų junginių sluoksnius skylės taip pat būtų lengvai injektuojamos iš krūvininkus generuojančio sluoksnio medžiagų. Plačiai naudojamų elektrofotografinių receptorių gamybai krūvininkus generuojančių medžiagų,

pavyzdžiui, titanilftalocianinų [38, 39], perileno pigmentų [40] ir bisazo pigmentų [41], I_p vertės išsidėsto 5,1–5,6 eV intervale.

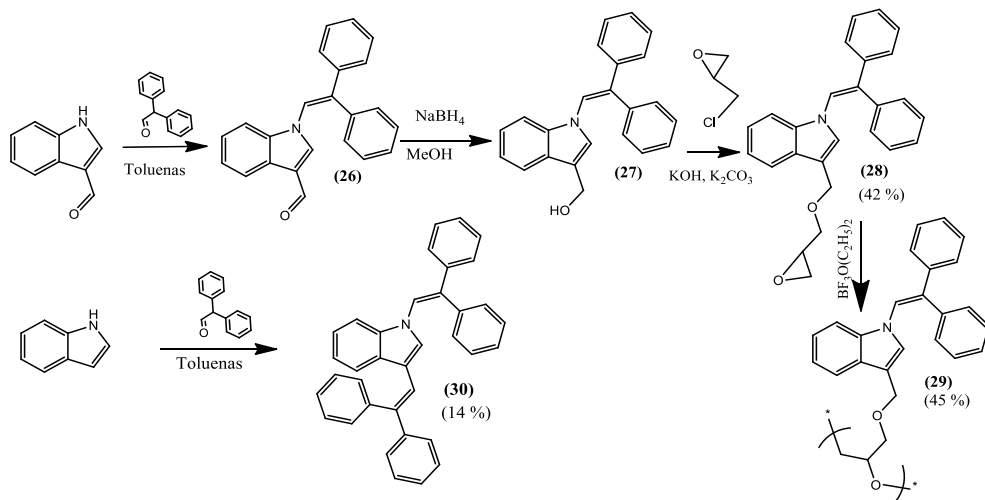
Išmatuotas junginio **17** amorfiniame sluoksnyje skylių dreifinis judris siekia $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant elektros lauko stipriui 10^6 V/cm . N-(2,2-difeniletetil)-N'-(3-metiloksetanil)-N,N'-difenilbenzidino judris sluoksnyje yra kiek mažesnis. Jis pasiekė $5,8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant elektrinio lauko stipriui 10^6 V/cm . Tokios judrių vertės prilygsta šiuo metu naudojamų geriausių komercinių amorfinių medžiagų judriams [42]. Junginių **23** ir **25** kietųjų tirpalų PC-Z (50 %) sluoksniuose skylių dreifinis judris siekia atitinkamai $1,6 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ ir $1,3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant stipriam elektriniam laukui.

Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino difeniletetilpakeistus N,N'-difenilbenzidino darinius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių ir optinių savybių, jonizacijos potencialo, skylių dreifinių judrių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros bei Vilniaus universiteto Kieto kūno elektronikos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė.

3.1.4. Difeniletetilpakeisti indolo dariniai (mokslinė publikacija nr. V, Q1, cituota 6 kartus)

Indolilfragmentus turinčių junginių sintezė pavaizduota 2.6 ir 2.7 schemose. N-(2,2-difeniletetil)-3-formilindolas (**26**) ir 1,3-di(2,2-difeniletetil)indolas (**30**) gauti vykdant indolo arba indolo-3-karbaldehido kondensacijos reakcijas su difenilacetaldehidu (2.6 schema).

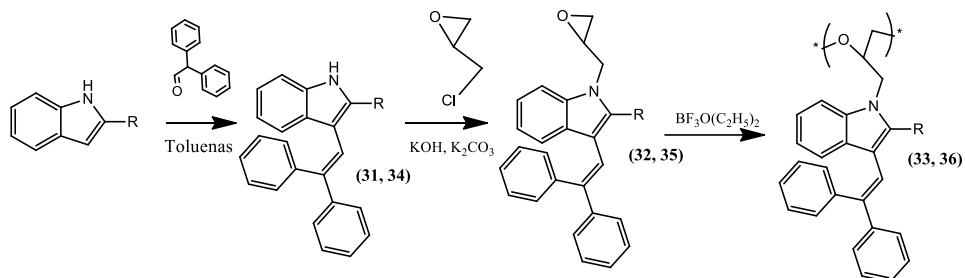


2.6 schema

Aldehydą **26** redukuojant su NaBH_4 , gautas hidroksidarinyis **27**. N-(2,2-difeniletetil)-3-hidroksimetilindolą (**27**) veikiant epichlorhidrinu šarminėje terpėje buvo susintetintas monomeras **28**. Susintetinti junginiai buvo identifikuoti masių, IR

ir ^1H BMR spektroskopijos metodais. Atlikta N-(2,2-difeniletetil)-3-oksiranilmetoksimetilindolo (**28**) katijoninė polimerizacija, kaip katalizatorių naudojant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$.

Polimerai **33** ir **36** buvo susintetinti trijų pakopų sintezės metu (2.7 schema). 3-(2,2-difeniletetil)-2-metilindolas (**31**) ir 3-(2,2-difeniletetil)-2-fenilindolas (**34**) gauti vykdant 2-fenilindolo arba 2-metilindolo kondensacijos reakcijas su difenilacetaldehidu. Junginių **31** ir **34** reakcijose su epichlorhidrinu gauti 3-(2,2-difeniletetil)-1-(2,3-epoksipropil)-2-metilindolas ir 3-(2,2-difeniletetil)-1-(2,3-epoksipropil)-2-fenilindolas. Atlikta monomerų **32** ir **35** polimerizacija, kaip katalizatorių naudojant $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$. Visi susintetinti monomerai ir polimerai identifikuoti masių, IR ir ^1H BMR spektroskopijos metodais.



31, 32 (68 %), **33** (15 %): $\text{R}=\text{CH}_3$

34, 35 (50 %), **36** (33 %): $\text{R}=\text{C}_6\text{H}_5$

2.7 schema

Molekulinių sietų chromatografijos būdu nustatytos **29**, **33** ir **36** polimerų molekulinės masės. Polimerizacijos metu gauti nedidelės molekulinės masės, bet ir nedidelio polidispersiškumo laipsnio oligomerai. Šių junginių molekulinės masės ir dispersiškumo rodikliai pateikti 2.1.3 lentelėje.

2.1.3 lentelė. Polimerų **39**, **40**, **41** M_n , M_w ir d reikšmės

Polimeras	M_n	M_w	d
29	2440	4560	1,9
33	2090	4370	2,1
36	2320	4360	1,9

Visų šios grupės junginių **28**, **29**, **30**, **32**, **33**, **35** ir **36** terminės savybės pateiktos 2.1.4 lentelėje. Šių medžiagų stiklėjimo temperatūros yra nuo $26\text{ }^\circ\text{C}$ iki $115\text{ }^\circ\text{C}$. Visi susintetinti mažamolekuliniai junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau monomerai **32**, **34** ir **36** gali būti transformuoti į amorfinės medžiagas. 1,3-di(2,2-difeniletetil)indolas gautas kaip kristalinė medžiaga, kuri išlydyta vėl kristalizuojasi.

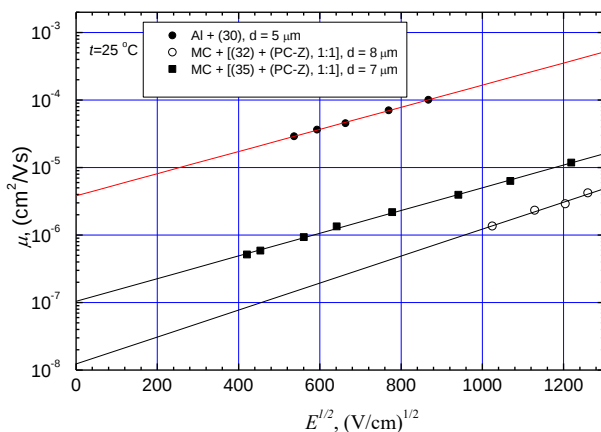
2.1.4 lentelė. Junginių 29, 32, 34, 36, 39, 40 ir 41 terminės charakteristikos

Junginys	T_s , °C	T_{lyd} , °C	T_k , °C	$T_{des-5\%}$
28	< 40	113	–	310
29	115	–	–	340
30	30	138	99	–
32	26	124	–	–
33	82	–	–	325
35	43	147	–	–
36	88	–	–	300

Susintetinti indolo dariniai (28, 29, 30, 32, 33, 35, 36) sugeria elektromagnetinę spinduliuotę 225–425 nm intervale. Šių darinių fluorescencijos maksimumai yra 309–427 nm bangų ilgių intervale. Pakeistus indolilfragmentus turinčių polimerų fluorescencijos spektrams būdingi batochrominiai poslinkiai atitinkamų monomerų spektrų atžvilgiu dėl intramolekulinės sąveikos tarp chromoforų makromolekulėse.

Iš elektronų fotoemisijos spektrų nustatyta, kad junginių 28, 29, 30, 32, 33, 35 ir 36 I_p yra 5,56–5,75 eV srityje. Kiek aukštesniais I_p pasižymi indolo dariniai, kuriuose feniletenilpakaitas prisijungtas trečioje padėtyje.

Lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių 30, 32 ir 35 sluoksniuose skylių dreifiniai judriai. 2.1.4 paveiksle pateiktos skylių dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio.



2.1.4 pav. 30 junginio amorfiniame sluoksnyje, 32 ir 35 junginių kietųjų tirpalų PC-Z sluoksniuose skylių dreifinių judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Kambario temperatūroje krūvininkų judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio yra tiesinė. Tokia priklausomybė būdinga daugeliui amorfinių elektroaktyviųjų organinių sistemų [43]. 35 junginio 50 % kietojo tirpalo PC-Z sluoksnyje skylių dreifinis judris yra didesnis nei 32 junginio 50 % kietojo tirpalo

PC-Z sluoksnyje. Taip yra tikriausiai dėl junginio **35** didesnės konjuguotų π elektronų sistemos. **30** junginio amorfinio sluoksnio skylių dreifinis judris yra $10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$, esant elektrinio lauko stipriui $5,5 \times 10^5 \text{ V/cm}$.

Medžiagos **30** sluoksniai buvo išbandyti kaip teigiamuosius krūvininkus pernešantys sluoksniai organiniams šviestukams. Prietaisai buvo formuojami ant stiklo, o jų struktūra ir emiteris buvo analogiški kaip aprašyto prietaiso su **3** medžiagos sluoksniu, kurie aprašyti 2.1.1 skyriuje. Tokios konstrukcijos prietaiso įsijungimo įtampa yra apie 3 V. Didžiausią, 3530 cd/m^2 , skaištį šviestukas pasiekia esant 10 V įtampai. Įvertinus prietaiso charakteristikas, jo didžiausias pasiekiamas šviesos našumas yra $1,6 \text{ lm/W}$.

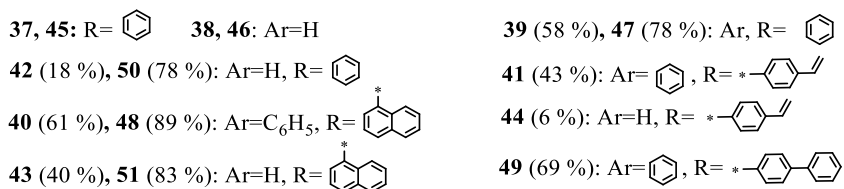
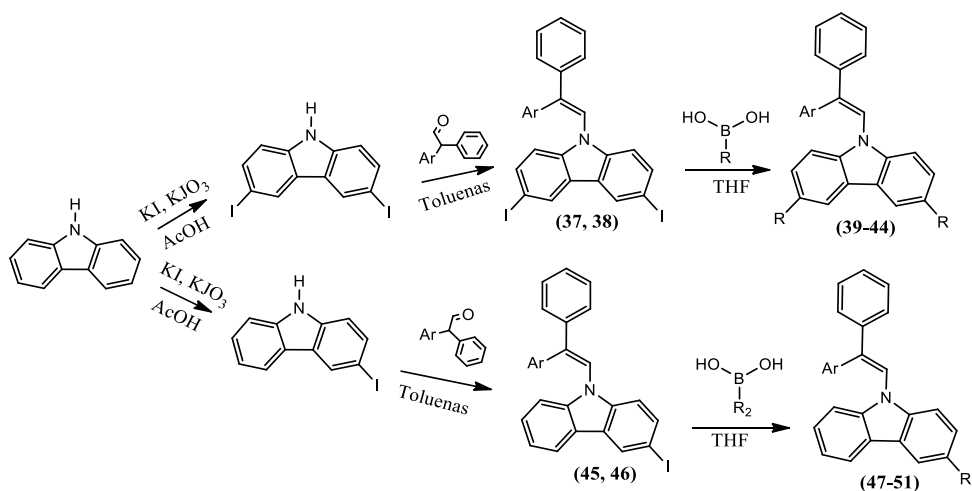
Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino difeniletetilpakeistus indolo darinius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių ir optinių savybių, jonizacijos potencialo, skylių dreifinių judrių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto, Polimerų chemijos ir technologijos katedros bei Vilniaus universiteto Kieto kūno elektronikos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Organinis šviestukas buvo sukonstruotas ir apibūdintas Kinijos mokslų akademijos Čangčūno taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

3.1.5. (Di)feniletetilpakeisto karbazolo darinių sintezė ir savybės

3.1.5.1. Mažamolekuliniai (di)feniletetilpakeisto karbazolo dariniai (Mokslinės publikacijos nr. VI ir nr. VII. Mokslinė publikacija nr. VI, Q2, cituota 11 kartų, mokslinė publikacija nr. VII, Q1, cituota 5 kartus)

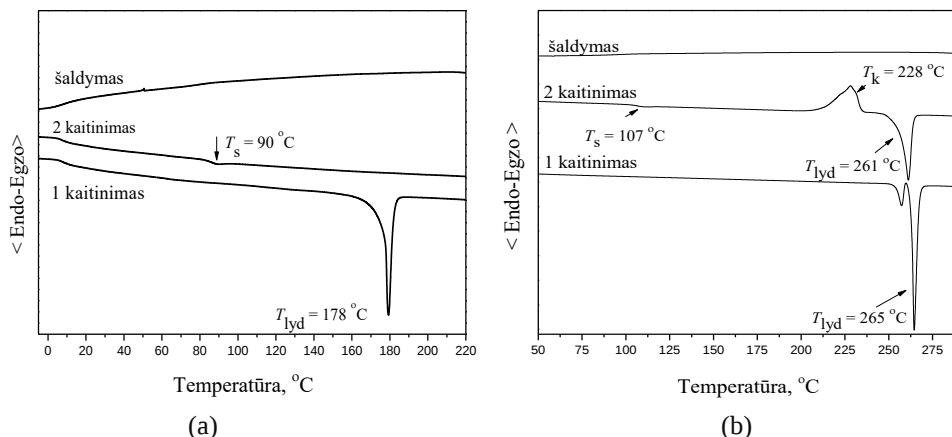
Šiame skyriuje aprašytos medžiagos, turinčios fenil-, naftil-, difenil- arba 4-vinilfenilpakaitus 9-(2,2-difeniletetil)karbazolo ir 9-(2-feniletetil)karbazolo trečioje arba trečioje ir šeštoje padėtyse. Planuojant struktūras, buvo tikimasi geresnių skylių injekcijos ir transportavimo savybių, kad jas būtų galima naudoti kaip skyles pernešančias medžiagas daugiasluoksniams organiniams šviestukams. Junginiai **39–44** ir **47–51** buvo susintetinti daugiapakopės sintezės metu (2.8 schema).



2.8 schema

3-jod-9H-karbazolas ir 3,6-dijod-9H-karbazolas buvo gauti jodinant komercinį 9H-karbazolą pagal literatūroje aprašytą Tucker metodiką [44]. Junginiai **37** ir **45** gauti vykstant jodkarbazolildarinių ir 2,2-difenilacetaldehido kondensacijai. 3-jod-9-feniletlenilkarbazolas (**38**) ir 3,6-dijod-9-feniletlenilkarbazolas (**46**) gauti vykstant reakcijai tarp fenilacetaldehido ir (di)jodkarbazolo. Galutiniai junginiai **39–44** ir **47–51** gauti pagal Suzuki reakcijos metodą [45] reaguojant fenilboro rūgšties, 1-naftilboro rūgšties arba 4-vinilfenilboro rūgšties pertekliui su pagamintais junginiais **37, 38, 45, 46**.

Susintetinti dariniai buvo identifikuoti masių, IR ir ¹H BMR spektroskopijos metodais. Buvo nustatyta, kad šios medžiagos yra tirpios daugumoje organinių tirpiklių. Šių medžiagų skaidrios plonos plėvelės taip pat gali būti gautos vakuuminio garinimo būdu.



2.1.5 pav. 48 junginio (a) ir 51 junginio (b) DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C /min

Šių junginių terminės savybės buvo tiriamos DSK ir TGA metodu azoto atmosferoje. Junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Junginio **48** termograma parodyta 2.1.5 (a) paveiksle. Kai kristalinė medžiaga buvo kaitinama, stebima endoterminė lydymosi smailė 178 °C temperatūroje. Išlydytas mėginys atšaldomas, ir antro kaitinimo metu stebimas virsmas iš stiklo į skystį 90 °C temperatūroje. Junginį toliau kaitinant nei kristalizacijos, nei lydymo smailių nepastebėta. Todėl galima teigti, kad 3-(1-naftil)-9-(2,2-difeniletetil)karbazolas gali būti naudojamas amorfinių elektroaktyviųjų sluoksnių formavimui.

Junginio **51** DSK termograma parodyta 2.1.5 (b) paveiksle. Kai kristalinė medžiaga buvo kaitinama, stebima endoterminė lydymosi smailė 265 °C temperatūroje. Išlydytas mėginys atšaldomas ir antro kaitinimo metu stebimas virsmas iš stiklo į skystį 107 °C temperatūroje. Junginį toliau kaitinant, jis kristalizuojasi 107 °C temperatūroje ir vėl išsilydo. Tokie junginiai nėra tinkami homogeniškų sluoksnių formavimui, nes sluoksnyje medžiaga gali kristalintis, o tai nepageidautina savybė planuojant prietaisų formavimą.

Šios grupės medžiagų stiklėjimo temperatūros yra nuo 24 °C iki 154 °C. Didžiausiu morfologiniu stabilumu pasižymi junginys **41**, kurio T_s yra 154 °C. 3,6-difenil-9-(2-feniletetil)karbazolo ir 3,6-difenil-9-(2-feniletetil)karbazolo DSK termogramose stebimi egzoterminiai terminės polimerizacijos pikai, atitinkamai esant 234 °C ir 196 °C. Šio proceso metu susidaro tinkliniai polimerai. Galima pastebėti, kad difeniletetilpakaitus turintys junginiai pasižymi didesnėmis T_s , todėl jie sudarytų morfologiškai stabilesnius sluoksnius prietaisuose. Esant 5 % masės nuostoliams, susintetintų karbazolo darinių destrukcijos temperatūros ($T_{des-5\%}$) yra nuo 324 °C iki 490 °C, kurios nustatomos iš TGA termogramų.

2.1.5 lentelėje pateikti karbazolo darinių **39–44** ir **47–51** FL ir UV spektrų maksimumai. Lyginant fluorescencijos spektrų maksimumus matyti, kad labiausiai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę maksimumai tų junginių, kurių vinilfenilpakaitai prijungti trečioje ir šeštoje padėtyse. Jų molekulėse yra didžiausia konjugacija.

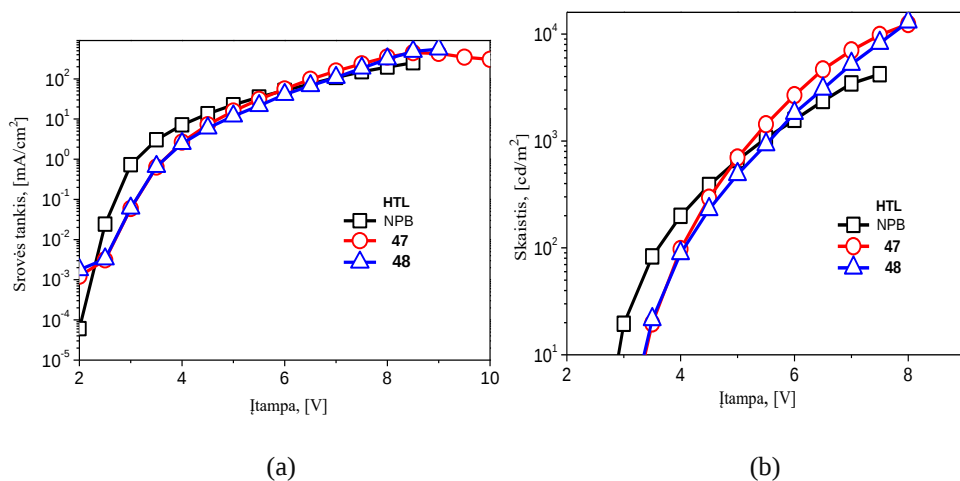
2.1.5 lentelė. Darinių 39–44 ir 47–51 FL ir UV absorbcijos spektrų maksimumai

Junginys	FL spektrų maksimumai, nm	UV absorbcijos spektrų maksimumai, nm
39	388	257, 299, 336, 362
40	386	221, 249, 303, 325
41	403	221, 252, 298, 327
42	399	255, 302, 330
43	393	222, 256, 305, 326
44	405	242, 271, 335
47	392	239, 250, 283, 334, 354
48	387	222, 242, 298, 332, 351
49	387	223, 242, 299, 334, 351
50	390	237, 252, 288, 237
51	390	221, 252, 298, 237

Elektronų fotoemisijos metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių **47** ir **48** sluoksnių jonizacijos potencialai. Iš elektronų fotoemisijos spektrų nustatyta, kad šių dviejų junginių plonų amorfinių sluoksnių I_p vertės yra labai artimos 5,8 eV. Pastebėta, kad naujai susintetintų junginių I_p vertės yra mažesnės už 9-(2,2-difenilvinil)karbazolo ($I_p = 5,94$ eV) [46] bei junginių, turinčių nepakeistus karbazolo žiedus ($I_p > 5,9$ eV) [47, 48].

Lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių **42**, **43** ir **51** sluoksniuose skylių dreifiniai judriai. Junginių **43** ir **51**, turinčių savo sudėtyje naftilpakaitus, sluoksniuose skylių dreifinis judris yra didesnis nei **42** junginio sluoksnyje. Visų šių junginių dreifiniai judriai yra dideli, siekia 10^{-2} cm²/(V·s) stipriuose elektriniuose laukuose. 3-Fenil-9-(2-feniletetil)karbazolo amorfinio sluoksnių skylių dreifinis judris yra aukščiausias ir yra 10^{-2} cm²/(V·s), esant elektrinio lauko stipriui 5×10^5 V/cm.

Junginiai **47** ir **48** buvo išbandyti žalią šviesą skleidžiančiuose organiniuose šviestukuose kaip skyles transportuojančių sluoksnių (STS) medžiagos. Prietaiso savybių palyginimui taip pat buvo pagamintas prietaisas su N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)benzidino (NPB) sluoksniu. Dvisluoksniuose prietaisuose buvo naudojamas Alq₃ kaip elektroliuminescencinis/elektronų pernašos sluoksnis. Kaip katodas naudojamas aliuminis su plonu LiF elektronų injekciniu sluoksniu. Įjungus prietaisui teigiamą įtampą, elektroliuminescencinis Alq₃ sluoksnis išspinduliavo ryškiai žalią šviesą, kurios emisijos maksimumas maždaug 520 nm. Tai reiškia, kad teigiamųjų krūvininkų visiškai pakanka veiksmingai krūvininkų rekombinacijai Alq₃ sluoksnyje.



2.1.6 pav. Organinio šviestuko su skyles transportuojančių medžiagų **47** ir **48** sluoksniais charakteristikos

Abiejų prietaisų su **47** ir **48** junginių sluoksniais srovės tankis yra didesnis nei prietaiso su NPB, kai įtampa viršija 7 V. Šių prietaisų įsijungimo įtampa 3,3 V, didžiausias skaitis 12 400–13 100 cd/m², esant 8 V įtampai. Didžiausias fotometrinis efektyvumas organiniuose šviestukuose yra 4,85 cd/A ir 4,8 cd/A, kai naudojami medžiagų **47** ir **48** sluoksniai.

Mažamolekulinių feniletlenilpakeisto karbazolo darinių **42**, **43** ir **51** sluoksniai buvo išbandyti taip pat žaliai šviečiančiuose fluorescuojančių daugiasluoksnių šviestukuose kaip skyles transportuojantis sluoksnis. Suformuotų prietaisų struktūra: ITO/PEDOT:PSS/STS (**42**, **43**, **51**) / Alq₃/Al. Čia polietilendioksitiofenas: polistireno sulfonatas (PEDOT:PSS) naudojamas kaip papildomas sluoksnis, pagerinantis skylių injekciją iš anodo į STS. Didžiausiu maksimaliu skaisčiu pasižymėjo prietaisai su 3-(1-naftil)-9-(2-feniletlenil)karbazolo sluoksniu. Skaistis siekia 10360 cd/m².

3,6-difenil-9-(2,2-difeniletlenil)karbazolo ir 3-(4-bifenil)-9-(2,2-difeniletlenil)karbazolo medžiagų sluoksniai buvo išbandyti raudonai fosforescuojančiuose šviestukuose. Fosforescuojantys šviestukai turėtų pasižymėti geresnėmis savybėmis už fluorescuojančius todėl, kad šviesą skleidžia ir singletiniai, ir tripletiniai eksitonai [49]. Buvo pagaminti tokios struktūros fosforescuojantys šviestukai ITO/STS (**47**, **49**) / CBP:Ir(piq)₃ 8 masės %/BP₄mPy/LiF/Al. Junginių **47** ir **49** sluoksniai veikia kaip skyles transportuojantis sluoksnis. Šviestukų struktūrose raudonos spalvos tripletinį emiterį sudaro tri-(2-fenilpiridino)iridis (Ir(ppy)₃) ir matrica ir 4,4'-bis(N-karbazolil)bifenilas (CBP). 3,5,3',5'-tetra(m-pirid-3-il)fenil[1,1']bifenilas (BP₄mPy) naudojamas kaip elektronų transportuojantis sluoksnis. Esant 100 cd/m² skaisčiui, abiejų pagamintų prietaisų įsijungimo įtampa 4,9 V, fotometrinis efektyvumas – 5,1 cd/A. Išorinis kvantinis efektyvumas yra didesnis prietaiso, kuriame STS naudotas junginys **47**, ir lygus 8,2 %. Didžiausias skaitis prietaiso su **47** junginio sluoksniu yra 10 950 cd/m², o su **49** junginio

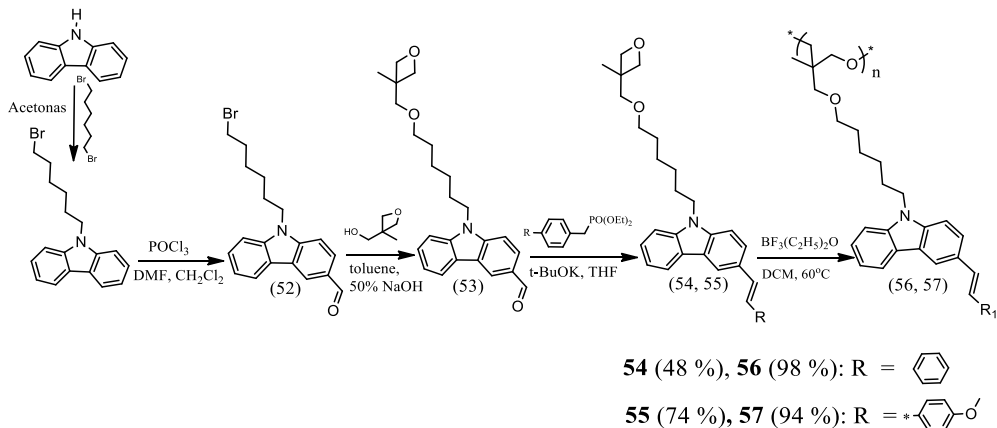
sluoksniu – 10 740 cd/m². Galime daryti išvadą, kad fosforescuojantis organinis šviestukas, kuriame STS naudotas junginys **47**, pasižymi geresnėmis savybėmis.

Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino mažamolekulinius (di)fenilenilpakeisto karbazolo darinius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių savybių, jonizacijos potencialo, skylių dreifinių judrių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros bei Vilniaus universiteto Kieto kūno elektronikos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Žalią šviesą skleidžiantys organiniai šviestukai buvo sukonstruoti ir apibūdinti Taivano Činghua universiteto prof. J. H. Jou mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

3.1.5.2. Monomerai ir polimerai, turintys elektroniškai izoliuotus fenilenilpakeisto karbazolo fragmentus (mokslinė publikacija nr. VIII, Q2, cituota 1 kartą)

Naujų monomerų ir polimerų, turinčių elektroniškai izoliuotus fenilenilpakeisto karbazolo fragmentus, sintezė pavaizduota 2.9 schemeje. Sintezės metu iš komercinio 9H-karbazolo ir 1,6-dibromheksano buvo gautas 9-(6-bromheksil)karbazolas. Jis susidarė naudojant 1,6-dibromheksano perteklių, reakciją vykdant acetone, šarminėje terpėje, ir pridėdant tarpfazinį katalizatorių. Aldehidas **52** buvo gautas Vilsmeier reakcijos metu [35]. 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-formilkarbazolas buvo gautas prie aldehido **52** jungiant 3-metil-3-oksetanmetanolį. Reakcija vykdyta tolueno ir 50 % vandeninio NaOH tirpalo mišinyje. Monomerai **54** ir **55** susintetinti Wittig metodu [50].



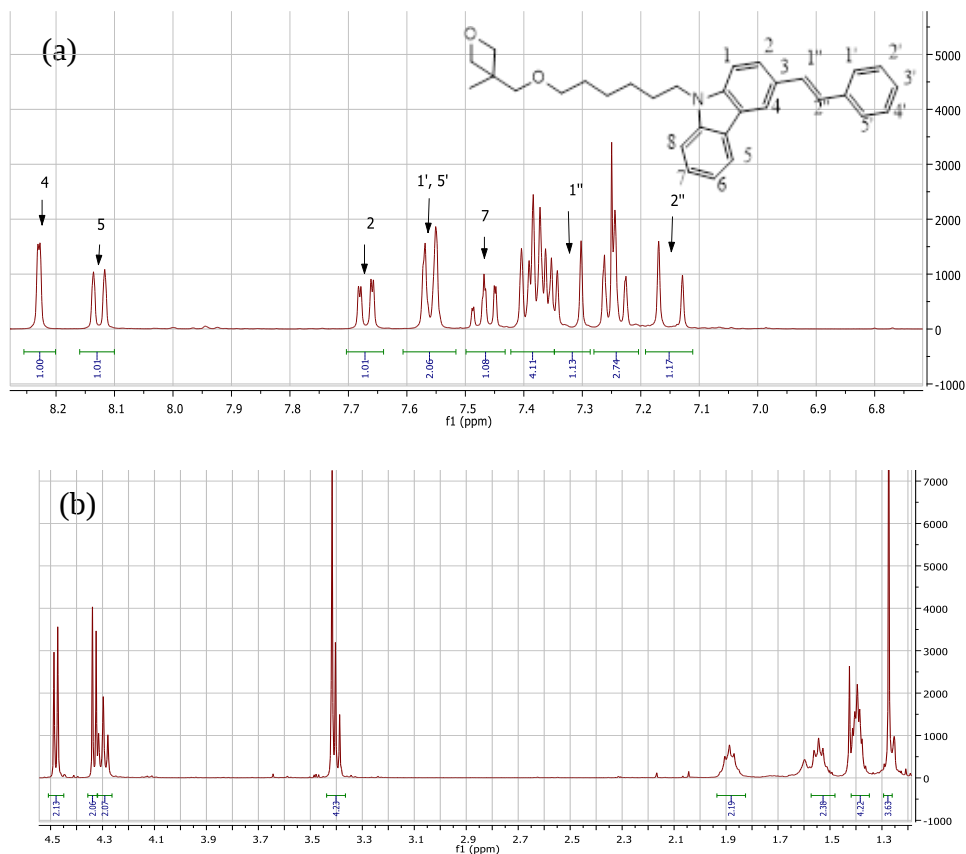
2.9 schema

Atlikta 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-fenilenil)karbazolo ir 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-[2-(4-metoksifenil)etenil]karbazolo katijoninė polimerizacija, kaip katalizatorių naudojant BF₃·(C₂H₅)₂O. Polimerų **56** ir **57** tirpios frakcijos THF skaitinės molekulinės masės lygios 43 800 ir 7220, o masinė

molekulinė masė – 245 200 ir 67 000, polimerizacijos laipsnis pagal skaitinę molekulinę masę lygus 96 ir 15. Susintetintų monomerų ir polimerų struktūros patvirtintos ^1H BMR ir IR spektroskopijos metodais.

Vykdamt pakeistų etenų sintezę Wittig'o metodu, dažniausiai gaunamas *cis* ir *trans* izomerų mišinys. ^1H BMR spektruose $-\text{CH}=\text{CH}-$ grupės *cis*-stilbenų protonų cheminis poslinkis yra $\sim 6,58$ m. d., o *trans*-stilbenų spektruose, riboje $\delta = 6\text{--}7$ m. d., nėra jokio signalo [51].

Užrašius ir išstudijavus ^1H BMR ar IR spektrus matyti, kad junginiai **54–57** gauti *trans* konfigūracijos.



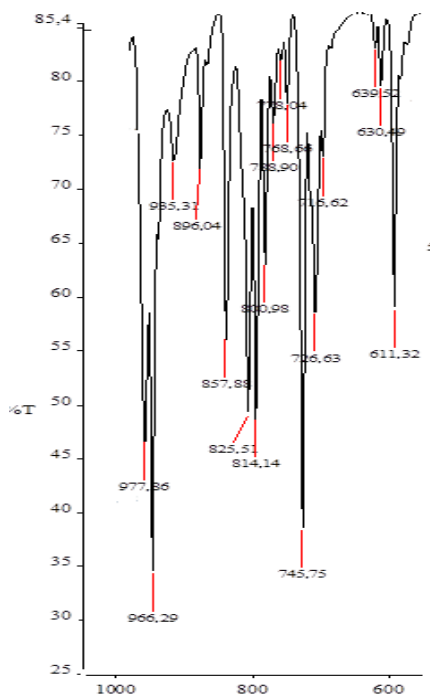
2.1.7 pav. 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-feniletetil)karbazolo (**54**) ^1H BMR spektras: (a) aromatinė dalis; (b) alifatinė dalis

^1H BMR spektre (2.1.7 (a) pav.) matyti, kad srityje 6–7 m. d. nėra protono signalo. Ties 7,15 ir 7,32 m. d. matomi dubletai, kurie priskiriami vandenilio atomams, esantiems prie susidariusio dvigubąjo ryšio. Atstumas tarp signalų yra 16,4 Hz, t. y. daugiau nei 16 Hz, todėl galima teigti, kad susintetintas junginys *trans*-izomeras.

^1H BMR spektre gerai matomi ir kiti signalai, įrodantys 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-feniletetil)karbazolo struktūrą. Aromatinėje dalyje dubletai ties 8,23 m. d. ir 8,13 m. d. priskiriami karbazolo 4, 5 pozicijos vandenilio atomams.

Karbazolo 2 pozicijos vandenilio atomui priskiriamas dubletų dubletas, esantis ties 7,67 m. d., nes jį veikia ne tik gretimas protonas, bet ir vinilgrupės protonas. Ties 7,56 m. d. matomas fenilpakaito ortopadėčių vandenilio protonų signalas.

2.1.7 (b) paveiksle pateiktas junginio **54** alifatinės dalies ^1H BMR spektras. Iš BMR spektro matyti, kad ties 4,88 m. d. esantis dubletas priskiriamas oksietanilfragmento CH_2 grupės signalui. Ties 4,3 m. d. persimynę kitos oksietanilfragmento CH_2 grupės dubletas ir CH_2 grupės, esančios prie azoto atomo, tripletas. CH_2 grupių, esančių prie alkilinės grandinės deguonies atomo, singletas ir tripletas yra ties 3,41 m. d. Multipletai, esantys 1,95–1,36 m. d. srityje, priskiriami likusiems alkilinės grandinės CH_2 grupių protonų signalams. Ties 1,27 m. d. matomas singletas priskiriamas CH_3 grupės protonų signalui.



2.1.8 pav. 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-feniletetil)karbazolo (**54**) IR spektras

IR spektruose yra būdingos atskirų izomerų absorbcijos juostos. *Trans*-izomerams būdinga absorbcijos juosta ties 962–965 cm^{-1} ir *cis*-izomerams – prie 668–699 cm^{-1} . Junginio **55** IR spektras pateiktas 2.1.8 paveiksle. Kaip matyti, ties 966 cm^{-1} yra absorbcijos juosta, o prie 668–699 cm^{-1} absorbcijos juostos nėra. Iš šio spektro matoma, kad junginys **55** yra *trans* konfigūracijos. **55** junginio ^1H BMR spektras taip pat patvirtina, kad susidaręs junginys yra *trans*-izomeras.

DSK metodu nustatyti susintetintų monomerų ir polimerų faziniai virsmai, o TGA metodu įvertintas junginių terminis stabilumas. Junginių **55–57** terminės charakteristikos pateiktos 2.1.6 lentelėje. 9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-feniletetil)karbazolo terminės savybės nematuotos. Jis kambario temperatūroje buvo dervos pavidalo medžiaga.

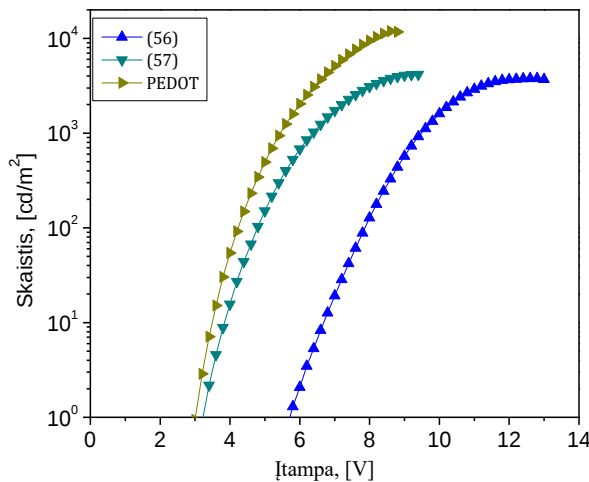
2.1.6 lentelė. Junginių 55–57 terminės charakteristikos

Junginys	T_s , °C	T_{lyd} , °C	T_k , °C	T_{des-5} %
55	18	91	60	360
56	56	–	–	420
57	65	–	–	400

Monomeras **55** buvo gautas kaip kristalinė medžiaga. Jo virsmas iš stiklo į skystį yra 18 °C temperatūroje. DSK pirmojo kaitinimo metu kristalinė medžiaga išsilydo 91 °C temperatūroje, antrojo kaitinimo metu junginys vėl kristalizuojasi 60 °C temperatūroje. Galima teigti, kad šis monomeras nėra labai tinkamas formuoti sluoksnius, nes medžiaga sluoksnyje gali išsikristalizuoti dėl žemos stiklėjimo temperatūros. Polimerų **56** ir **57** T_s yra kur kas aukštesnės nei atitinkamų monomerų. Polimerų amorfiniai sluoksniai yra tinkami naudoti organinėje elektronikoje. Visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, jų T_{des-5} % yra didesnė nei 360 °C.

Išmatuoti susintetintų polimerų jonizacijos potencialai. Abiejų polimerų I_p vertės yra 5,6 eV, todėl sluoksniai yra tinkami naudoti formuojant organinį šviestuką skylių pernašai pagerinti.

Polimerai **56** ir **57** buvo panaudoti konstruojant organinius šviestukus kaip skyles transportuojantis sluoksnis. Pagaminto prietaiso struktūra tokia: ITO/STS/Alq₃/LiF/Al. Kaip anodas naudojamas ITO, skyles transportuojantis sluoksnis lietas ant pagrindo sukamojo liejimo būdu. Alq₃ veikia kaip emiteris, išspinduliuojantis žalią šviesą. Kaip katodas naudotas aluminis su plonu LiF elektronų pernašos sluoksniu. Rezultatai buvo lyginami su prietaisu, kuriame kaip STS sluoksnis naudotas komercinis junginys PEDOT.



2.1.9 pav. Organinio šviestuko su skyles transportuojančių medžiagų **57** ir **58** sluoksniais charakteristikos

2.1.9 paveiksle matyti, kad prietaiso, kuriame kaip skyles transportuojantis sluoksnis naudojamas junginys **57**, įsijungimo įtampa yra artima prietaiso, kuriame kaip skyles transportuojantis sluoksnis naudojamas komercinis junginys PEDOT, įsijungimo įtampai ir yra 3,3 V. Prietaiso su polimeru **56** įsijungimo įtampa yra 5,8 V. Tačiau prietaisas su **56** junginio sluoksniu pasiekia didesnę šviesumą (4160 cd/m²), nei prietaisas, kuriame STS yra polimeras **57** (3780 cd/m²).

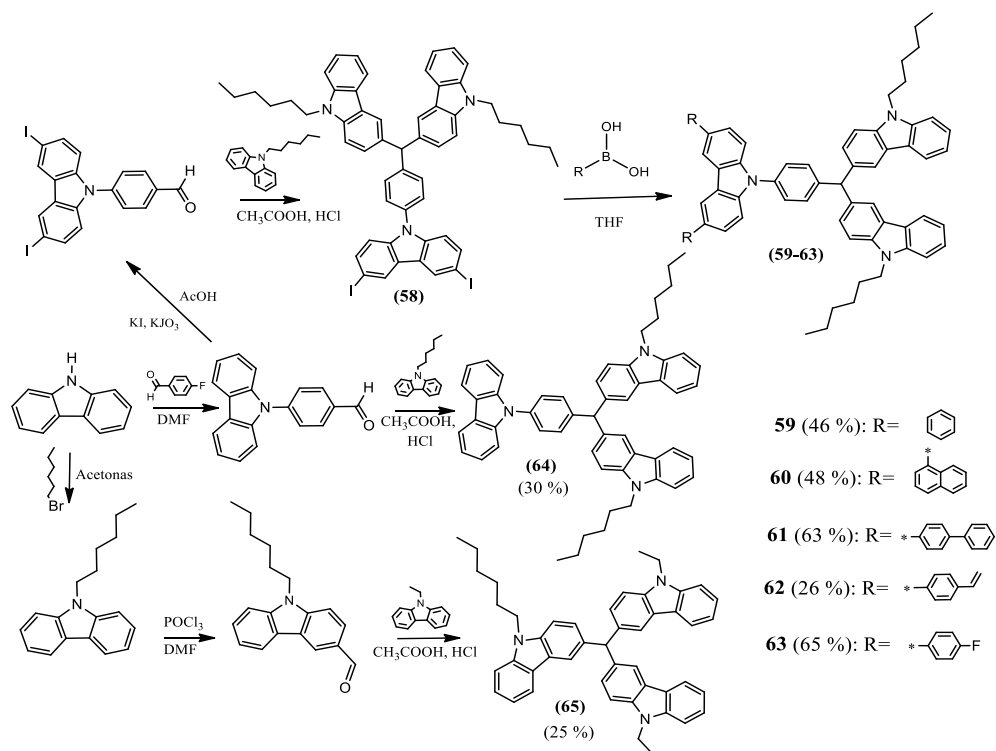
Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino monomerus bei polimerus, turinčius elektronškai izoliuotus feniletetilpakeisto karbazolo fragmentus. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių savybių ir jonizacijos potencialų matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Organiniai šviestukai buvo sukonstruoti Kinijos mokslų akademijos Čangčūno taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

3.2. Elektronškai izoliuotų karbazolo ir trifenilamino fragmentų turinčių mažamolekulinių junginių sintezė ir savybės (mokslinė publikacija nr. IX, Q1, cituota 17 kartų)

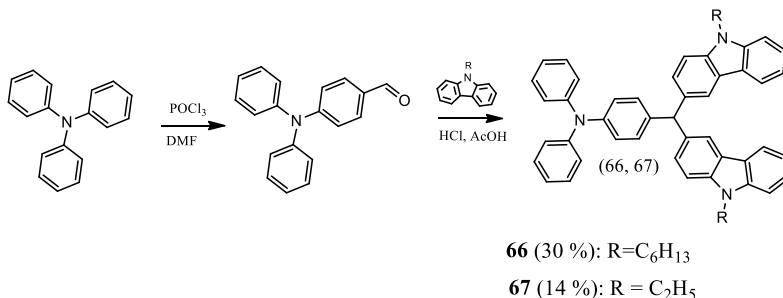
Karbazolo junginių struktūros yra chemiškai stabilios, jas lengva modifikuoti keičiant optoelektronines savybes, todėl jų sluoksniai yra tinkami krūvio pernašai fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose [52]. Pakankamai didelis oksidacinis potencialas ir didelė tripletinė energija karbazolilfragmentą turinčius junginius daro perspektyviais, naudojant juos kaip matricą fosforescuojantiems šviestukams.

Elektronškai izoliuotus karbazolilfragmentus turinčių mažamolekulinių junginių sintezė pavaizduota 2.10 scheme. Reaguojant komerciniams 9H-karbazolui ir 4-fluorbenzaldehydai šarminėje terpėje, susidaro 4-(9-karbazolil)benzaldehydas [53]. Šį junginį jodinant KI ir KIO₃ mišiniu acto rūgštyje, gautas 4-(3,6-dijodkarbazol-9-il)benzaldehydas [54]. Kitoje stadijoje aldehido grupės buvo pakeičiamos 9-heksilkarbazol-3-ilfragmentais, reakciją vykdant ledinės acto rūgšties ir druskos rūgšties mišinyje, susidarant **58** junginiui. Junginiai **59–63** gauti pagal Suzuki reakcijos metodiką [45] reaguojant 9-{4-[bis(9-heksilkarbazolil-3-il)metil]fenil}-3,6-dijodkarbazolui su atitinkamomis boro rūgštimis.



2.10 schema

Junginys **64** gaunamas vykstant reakcijai tarp 4-(9-karbazolil)benzaldehido ir 9-heksilkarbazolo acto bei druskos rūgščių mišinyje. 3-[bis(9-etilkarbazol-3-il)metil]-9-heksilkarbazolo **65** sintezė vyksta daugiapakopės sintezės metu. Pirmoje reakcijos stadijoje iš komercinių 9H-karbazolo ir 1-bromheksano, acetone 60 °C buvo gautas 9-heksilkarbazolas [55]. 9-heksil-3-formilkarbazolas buvo gautas Vilsmeier reakcijos metu [35]. Formilgrupę turinčiam karbazolo dariniui reaguojant su 9-etilkarbazolu, susidaro **65** junginys.



2.11 schema

Trifenilamino fragmentą turintys nauji karbazolo dariniai **66** ir **67** buvo gauti, atlikus dviejų stadijų sintezę. Pirmoje stadijoje trifenilaminas paverčiamas

formildariniu. Tada, 4-(difenilamino)benzaldehydai reaguojant su 9-heksilkarbazolu arba 9-etilkarbazolu, gauti **66** ir **67** trifenilamino-karbazolo dariniai.

Junginių **59–67** terminės savybės buvo ištirtos TGA ir DSK analizės metodais. 2.2.1 lentelėje pateiktos junginių **59–67** terminės charakteristikos. Atlikus TGA buvo pastebėta, kad šios grupės medžiagos turi labai didelį terminį stabilumą.

2.2.1 lentelė. Junginių **59–67** terminės charakteristikos

Junginys	T_s , °C	T_{lyd} , °C	T_{pol} , °C	$T_{des-5\%}$
59	74	–	–	455
60	76	–	–	490
61	120	–	–	455
62	76	–	169	500
P62	133	–	–	–
63	92	167	–	520
64	73	–	–	417
65	136	99	–	411
66	45	–	–	413
67	79	–	–	–

9-{4-[bis(9-heksilkarbazolil-3-il)metil]fenil}-3,6-di(4-fluorfenil)karbazolas ir 3-[bis(9-etilkarbazol-3-il)metil]-9-heksilkarbazolas po sintezės buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, kiti junginiai – kaip amorfinės medžiagos. Tiriant junginių **59–61**, **64**, **66** ir **67** bandinius DSK metodu, pastebėti tik virsmai iš stiklo į skystį temperatūrų intervale 73–120 °C, o kristalizacijos ar lydymosi virsmai nebuvo užfiksuoti. Atvėsinus ir pakartotinai kaitinant junginių pavyzdžius buvo gauti analogiški rezultatai. Tiriant 9-{4-[bis(9-heksilkarbazolil-3-il)metil]fenil}-3,6-di(4-vinilfenil)karbazolo terminės savybės, pastebėta jo terminė polimerizacija. Pirmojo kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis T_s signalas esant 76 °C temperatūrai ir egzoterminis polimerizacijos virsmas esant 169 °C temperatūrai. Bandinį atvėsinus, antro kaitinimo metu nustatoma susidariusio polimero T_s . Ji yra daug aukštesnė už pradinio junginio stiklėjimo temperatūrą ir siekia 133 °C.

Junginių **64–66** plonų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai buvo nustatyti iš elektronų fotoemisijos spektrų. Nustatyta, kad medžiagų I_p beveik nepriklauso nuo junginių cheminės struktūros ir yra 5,38–5,5 eV srityje. Mažiausia I_p reikšmė pasižymi trifenilamino fragmentą turintis junginio sluoksnis (5,38 eV) dėl trifenilo fragmento įtakos. Akivaizdu, kad naujai susintetintų karbazolo darinių I_p vertės yra mažesnės nei polimerų, turinčių elektriškai izoliuotus karbazolo žiedus [48]. Susintetintų darinių **64–66** fotoelektrinės charakteristikos rodo, kad jie tinka formuojant ir skyles transportuojančius sluoksnius, ir matricas fosforescuojantiems šviestukams.

Susintetintos medžiagos **64–66** buvo naudojamos kaip matricos raudonos šviesos fosforescuojantiems šviestukams. Dėl skylių transporto savybių ir tinkamo I_p lygmens, kaip STS formuojant raudonus elektroluminescencinius prietaisus buvo pasirinktas įprastai naudojamas N,N'-bis(naftalen-1-il)-N,N'-bis(fenil)-benzidinas

(NPB) [56]. Daugiasluoksniame prietaise pirmą emiterio sluoksnį sudaro matrica ir emituojanti medžiaga Ir(piq)₃, kuri šviestukui suteikia raudoną spalvą ir pasižymi tinkama tripletine energija [57]. Siekiant užtikrinti efektyvų egzoterminės energijos perdavimą ir eksitonų izoliavimą, prietaise buvo suformuotas ir elektronus transportuojantis sluoksnis naudojant 3,5,3',5'-tetra(m-pirid-3-il)fenil[1,1']bifenilą (BP4mPy) [58]. Kad būtų galima palyginti sukonstruotų prietaisų charakteristikas, palyginimui buvo pagamintas prietaisas su TCTA matrica [59]. Pagaminto prietaiso struktūra yra tokia ITO/NPB/TCTA, (**64–66**) su 8 % Ir(piq)₃/BP4mPy su 8 % Ir(piq)₃/BP4mPy/ LiF/Al.

2.2.2 lentelė. Karbazolo darinių **64–46** organinio šviestuko charakteristikos

Prietaisas		A	B	C	D
EML1		TCTA	64	66	65
Išorinis kvantinis efektyvumas (%)	[a]	7,0	6,9	7,1	8,4
	[b]	5,0	5,2	6,3	7,0
Srovės efektyvumas (cd/A)	[a]	3,4	3,2	4,2	5,3
	[b]	1,1	1,1	2,0	2,2
Šviesos našumas (lm/W)	[a]	4,4	4,5	4,9	5,5
	[b]	3,1	3,4	4,3	4,5
Įsijungimo įtampa (V)	[c]	4,9	5,3	3,5	3,5
$J_{1/2}$ (mA/cm ²)		46,0	54,2	67,9	118,7
Didž. skaitis (cd/m ²) [Įtampa]		4259 [16,0 V]	3898 [17,6 V]	3610 [14,0 V]	8843 [13,2 V]
Spalvotumo koordinatės	[b]	(0,682; 0,316)	(0,681; 0,317)	(0,681; 0,318)	(0,681; 0,315)
	[d]	(0,682; 0,316)	(0,681; 0,317)	(0,679; 0,318)	(0,681; 0,317)

[a] – didžiausias efektyvumas; [b] – užfiksuota ties 10² cd/m²; [c] – išmatuota prie 1 cd/m²; [d] – išmatuota ties 10³ cd/m²

Prietaisų A, B, C ir D charakteristikos yra pateiktos 2.2.2 lentelėje. Jų įsijungimo įtampos atitinkamai lygios 4,9 V, 5,3 V, 3,5 V ir 3,5 V.

Junginiai **64** ir **66** yra panašios struktūros. Heksilkarbazolo fragmentai per CH tiltelį yra prijungti prie fenilo žiedo, todėl jų prietaisuose srovės tankis ir skaitis yra panašūs (2.2.2 lentelė). Junginys **65** glaustai jungia tris karbazolo grupes trečioje padėtyje, dėl efektyvesnės krūvininkų pernašos padidėja prietaiso D srovės tankis, o didžiausias skaitis siekia 8843 cd/m², kuris yra dvigubai didesnis nei kitų šiame skyriuje aprašytų raudonai šviečiančių fosforescuojančių organinių šviestukų. Tai rodo šio prietaiso didžiausią elektrinį stabilumą.

Autorės indėlis

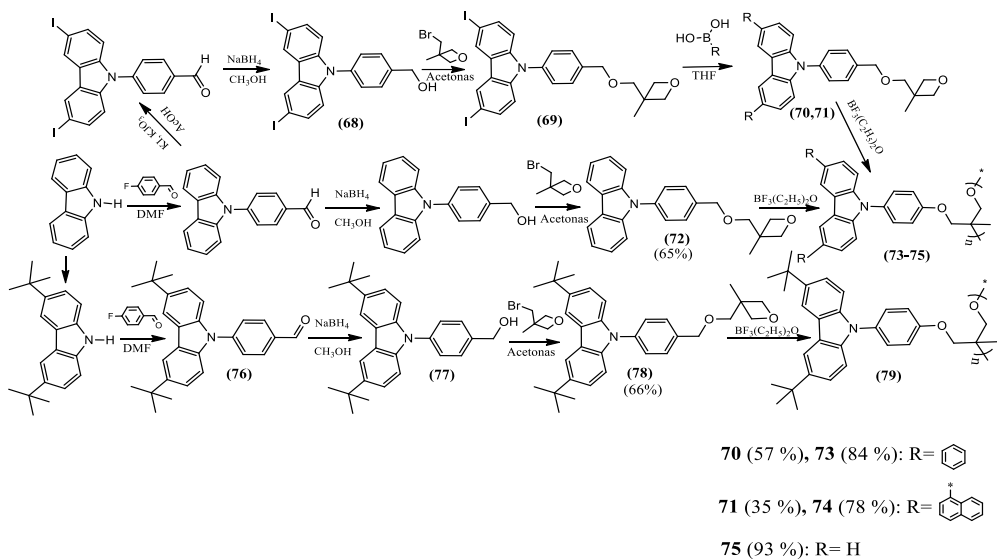
Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino elektronškai izoliuotus karbazolo ir trifenilamino fragmentus turinčius mažamolekulinius junginius. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių savybių ir jonizacijos potencialų matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Raudonos šviesos fosforescuojantys organiniai šviestukai buvo

sukonstruoti ir apibūdinti Taivano Juandzės universiteto prof. C. H. Chang mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

3.3. Monomerai ir polimerai, turintys 9-fenilkarbazolo fragmentus (mokslinė publikacija nr. X, Q2, cituota 3 kartus)

Polimerinės elektroaktyviosios medžiagos yra lengviau formuojamos į elektroaktyvius sluoksnius negu mažamolekuliniai dariniai. Polimerai dažniausiai pasižymi geresnėmis plėvėdaros savybėmis, o jų sluoksnius šviestukuose galima formuoti žymiai pigesniu liejimo iš tirpalų būdu. Šio darbo metu susintetinti įvairūs 9-fenilkarbazolo fragmentus turintys monomerai ir jų polimerai.

Monomerai **70–72** ir **78** susintetinti kelių stadijų metu, kaip parodyta 2.12 schemeje. Reakcijai vykstant tarp 9H-karbazolo arba 3,6-di-tert-butil-9H-karbazolo ir 4-fluorbenzaldehido susidaro atitinkamai 4-(9-karbazolil)benzaldehydas ir 4-(3,6-di-tert-butilkarbazol-9-il)benzaldehydas [60]. 4-(3,6-dijodkarbazol-9-il)benzaldehydas [44], gautas Tucker metodu jodinant 4-(9-karbazolil)benzaldehydą KI ir KIO₃ mišiniu. Formildarinius redukuojant su NaBH₄, gauti hidroksimetilpakeisti dariniai. Hidroksidariniams reaguojant su 3-(brommetil)-3-metiloksetanu, gauti funkciniai junginiai **69**, **72** ir **78**. Monomerai **70** ir **71** gauti pagal Suzuki reakcijos [45] metodą reaguojant atitinkamai fenilboro rūgšties arba 1-naftilboro rūgšties pertekliui su 9-[4-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)metil]fenil-3,6-dijodkarbazolu (**69**).



2.12 schema

Oksetanai yra vieni reakcingiausių monomerų katijoninėje polimerizacijoje, todėl monomerai **70–72** ir **78** buvo polimerinami katijoninės polimerizacijos būdu, dalyvaujant BF₃·(C₂H₅)₂O iniciatoriui. Vykdam polimerizaciją, buvo gauti polimerai **73–75** ir **79**. Susintetinti monomerų ir polimerų struktūros patvirtinti masių, IR ir ¹H BMR spektroskopijos metodais.

Polimerų molekulinės masės nustatytos molekulinų sietų chromatografijos metodu. Gautos molekulinų masių vertės pateiktos 2.3.1 lentelėje.

2.3.1 lentelė. Polimerų 73–75 molekulinų masių charakteristikos

Polimeras	M_n	M_w	Polidispersiškumo rodiklis	P
73	18 700	20 300	1,08	37
74	20 100	21 200	1,06	34
75	22 800	26 400	1,16	64

Galima pastebėti, kad polimerų molekulinės masės ir polimerizacijos laipsniai priklauso nuo monomerų cheminės sandaros, t. y. pakaitų, esančių prie karbazolo žiedo. Kai prie žiedo nėra pakaitų, susidarė didžiausios molekulinės masės polimeras 75. Jo polimerizacijos laipsnis yra 64. Visų polimerų polidispersiškumo rodikliai yra artimi vienetui; tai rodo, kad susidariusių polimerų grandinės yra panašaus ilgio.

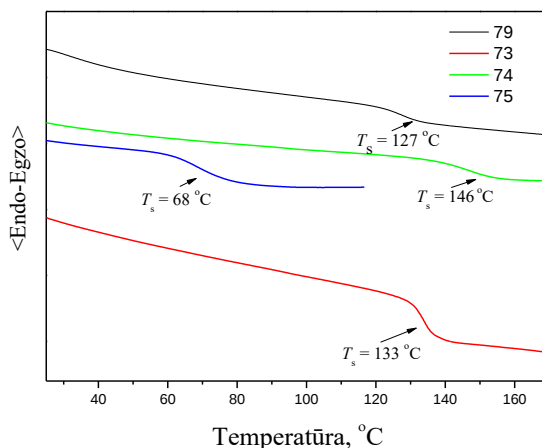
DSK metodu ištirti terminiai virsmai kaitinant monomerus 70–72 ir 78. 2.3.2 lentelėje pateiktos šių medžiagų terminės charakteristikos. Monomerai 70, 72 ir 78 po sintezės ir gryninimo buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, kurių T_{lyd} išsidėsto režyje nuo 95 °C iki 136 °C ir priklauso nuo junginių cheminės sandaros, t. y. pakaitų, esančių prie karbazolo žiedo. DSK metu buvo nustatyta, kad šias medžiagas išlydžius ir lydalą atšaldžius susiformuoja amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo –2 °C iki 60 °C.

2.3.2 lentelė. Monomerų 70–72 ir 78 terminės charakteristikos

Junginys	T_s , °C	T_{lyd} , °C	$T_{des-5\%}$
70	60	136	380
71	12	–	410
72	–2	95	280
78	22	128	300

Monomeras 71 buvo išskirtas kaip amorfinė medžiaga, todėl jo DSK kreivėje užfiksuotas tik endoterminis virsmas iš stiklo į skystį 12 °C temperatūroje. Kiti monomerai išskirti kaip kristalinės medžiagos, bet jas išlydžius transformuojasi į amorfines. TGA metodu išmatuotos monomerų destrukcijos temperatūros. Jų $T_{des-5\%}$ pasiskirsto intervale 280–410 °C. Mažiausiu terminiu stabilumu pasižymi monomeras 72, kurio trečioje ir šeštoje karbazolo padėtyje nėra pakaitų.

DSK metodu taip pat ištirti terminiai kitimai, kaitinant polimerizacijos produktus 73–75 ir 79. Nustatyta, kad visi polimerai yra amorfinės medžiagos, todėl jų DSK kreivėse užfiksuotas tik virsmas iš stiklo į skystį. Šių polimerų termogramos pateiktos 2.3.1 paveiksle.



2.3.1 pav. 73–75, 79 polimerų DSK pirmo kaitinimo kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min

Nors susintetintų polimerų molekulinės masės yra panašios, bet T_g polimero **75**, kuriame karbazolo žiedai neturi pakaitų, yra daug mažesnė. Galima daryti išvadą, kad polimerai turintys 3,6-diarilpakeistus 9-fenilkarbazolo fragmentus pasižymi kur kas didesne stiklėjimo temperatūra. Iš TGA termogramų nustatytos polimerų destrukcijos temperatūros su 5 % masės nuostoliais, kurios pasiskirsto intervale 310–380 °C. Mažiausia destrukcijos temperatūra pasižymi polimeras **75** (310 °C), kaip ir jo monomeras **72**, t. y. dariniai, turintys nepakeistus karbazolo žiedus.

Dėl savo didelės destrukcijos temperatūros šie polimerai yra termiškai stabilūs, o jų T_g yra pakankamai didelės, kad iš šių polimerų būtų galima formuoti homogeniškus plonus sluoksnius centrifuginiu liejimo būdu, kuris yra paprastesnis ir pigesnis už garinimą vakuumu.

2.3.3 lentelėje pateikti **70–75** junginių praskiestų tirpalų THF UV absorbcijos spektrai. Matome, kad junginių **70** ir **73** spektrų maksimumai pasislinkę ilgesnių bangų kryptimi lyginant su kitų šios grupės junginių UV spektrų maksimumais.

2.3.3 lentelė. Junginių **70–75** FL ir UV absorbcijos spektrų maksimumai

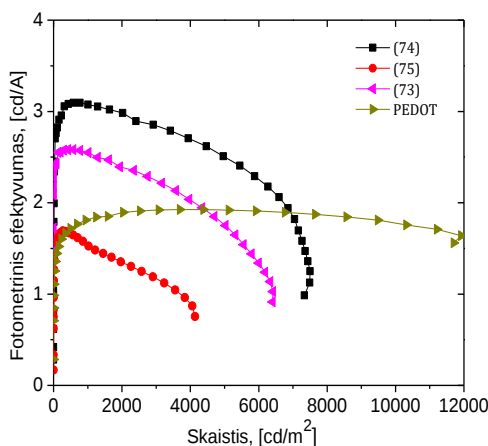
Junginys	FL spektrų maksimumai, nm	UV absorbcijos spektrų maksimumai, nm
70	389	260, 297, 360
71	382	221, 245, 302, 354
72	370	240, 260, 285, 293, 328, 341
73	390	260, 297, 360
74	382	221, 245, 302, 354
75	367	241, 260, 286, 293, 328, 341

Nagrinėjamų junginių **70–75** tirpalų emisijos smailių maksimumai yra 370–390 nm bangų ilgių intervale. Fenil- bei naftilgrupių prijungimas karbazolilfragmento trečioje ir šeštoje padėtyse sukelia batochrominį poslinkį.

Didesnis batochrominis poslinkis pastebimas esant fenilpakaitui ir lygus 19 nm. Polimerų fluorescencijos spektrų maksimumai nėra pasislinkę atitinkamų monomerų spektrų atžvilgiu, intramolekulinė sąveika šiose molekulėse nevyksta.

Susintetintų polimerų jonizacijos potencialų vertės pasiskirsto 5,52–5,76 eV intervale. Mažiausia I_p vertė pasižymi poli{9-[4-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)metil]fenil-3,6-difenilkarbazolo} (**73**) sluoksnis. Šio polimero ir UV bei FL spektrų maksimumai taip pat yra labiausiai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę. Galima daryti išvadą, kad šio polimero chromoforuose didžiausia π konjuguotų elektronų sistema. Įvertinus I_p vertes, šie polimerai yra tinkami daugiasluoksnio organinio šviestuko STS formavimui.

Polimerai **73–75** buvo panaudoti organinio šviestuko gamybai kaip skyles transportuojantis sluoksnis. Suformuoti prietaisai, kuriuose kaip anodas naudojamas ITO, skyles transportuojantis sluoksnis liejamas ant pagrindo su anodu sukamojo liejimo būdu. Ant STS formuojamas emiterio Alq₃ sluoksnis. Kaip katodas naudojamas aliuminis su plonu LiF elektronų injekciniu sluoksniu. Prie suformuotų prietaisų prijungus teigiamą įtampą, jie pradeda skleisti žalią šviesą iš emiterio sluoksnio.



2.3.2 pav. Organinių šviestukų su skyles transportuojančių polimerų **73–75** sluoksniais efektyvumai

2.3.2 paveiksle parodytos organinių šviestukų su skyles transportuojančių medžiagų **73–75** sluoksniais fotometriniai efektyvumai, esant skirtingam prietaiso skaisčiui. Rezultatai lyginami su prietaisu, kuriame kaip ST sluoksnis naudojamas komercinis junginys PEDOT. Kaip matyti, prietaisų, kuriuose naudojami polimerų **73** ir **74** sluoksniai skylių transportui, efektyvumai tam tikrose skaisčio zonose yra didesni už prietaiso su PEDOT sluoksniu. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo šviestukas su polimero **74** sluoksniu. Šio prietaiso įsijungimo įtampa – 3,4 V, maksimalus skaistis – 7500 cd/m², o fotometrinis efektyvumas siekia 3,1 cd/A.

Autorės indėlis

Autorė sukūrė, susintetino, išgrynino ir apibūdino monomerus bei polimerus, turinčius 9-fenilkarbazolo fragmentus. Taip pat ji išanalizavo BMR ir IR spektroskopijos matavimų rezultatus. Junginių terminių ir optinių savybių, jonizacijos potencialų ir molekulinų masių matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai. Šiuos rezultatus išanalizavo ir aprašė autorė. Organiniai šviestukai buvo sukonstruoti ir apibūdinti Kinijos mokslų akademijos Čangčūno taikomosios chemijos instituto prof. B. Zhang mokslininkų grupėje. Prietaiso rezultatų analizė ir apibūdinimas – autorės.

4. PAGRINDINIAI REZULTATAI IR IŠVADOS

1. Susintetinti nauji (di)feniletetilpakeisti N-fenil-1-naftilamino, 4-amino-difenilamino ir fenoksazino fragmentus turintys junginiai, kurių struktūra įrodyta IR, BMR ir masių spektroskopijos metodais. Nustatyta, kad šios medžiagos sudaro stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo 31 °C iki 108 °C. Nustatyta, kad N-fenil-N-(2,2-difenilvinil)-N'-di(2,2-difenilvinil)-1,4-fenilendiaminas pasižymi mažiausiu jonizacijos potencialu, kuris yra 5,2 eV.
2. Susintetinti difeniletetilpakeisti N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino dariniai, kurie yra termiškai stabilūs ir sudaro amorfinius sluoksnius. Iširtos susintetintų aromatinųjų aminų terminės, optinės, fotofizinės ir fotoelektrinės savybės. Susintetintų junginių amorfinių plėvelių jonizacijos potencialų vertės yra apie 5,3 eV. Visi šios grupės aminai yra skyliniai puslaidininkiai. Didžiausias skylių dreifinis judris, $3,3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant elektrinio lauko stipriui $1,1 \times 10^6 \text{ V/cm}$, yra N-(2,2-difenilvinil)-N'-(2,3-epoksipropil)-N,N'-difenil-1,4-fenilendiamino amorfiniame sluoksnyje.
3. Susintetinti difeniletetilpakeisti N,N'-difenilbenzidino dariniai, kurių struktūra įrodyta ^1H NMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Šių junginių UV spinduliuotės absorbcijos maksimumai pasiskirstę 341–364 nm srityje, o fluorescencijos maksimumai 400–420 nm bangų ilgių intervale. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatyti susintetintų aminų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai, kurių reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,4 eV iki 5,45 eV. Lėkio trukmės metodu išmatuoti junginių amorfinių sluoksnių ir molekulinį dispersijų bisfenolio Z polikarbonato sluoksniuose skylių dreifiniai judriai. Nustatyta, kad N-(2,2-difenilvinil)-N'-(2,3-epoksipropil)-N,N'-difenilbenzidino amorfiniame sluoksnyje skylių dreifinis judris yra didžiausias ir siekia $1,3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant elektrinio lauko stipriui 10^6 V/cm .
4. Susintetinti nauji difeniletetilpakeisti indolo dariniai. Iširtos jų terminės, optinės ir fotoelektrinės savybės. Jie sudaro amorfinės medžiagas, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo 26 °C iki 115 °C. Jų terminio skilimo pradžios temperatūros kinta nuo 300 °C iki 340 °C. Susintetintų junginių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės išsidėsto intervale nuo 5,56 eV iki 5,75 eV. Indolo aminų kietų tirpalų bisfenolio Z polikarbonate ir amorfinių sluoksnių skylių judrių vertės išsidėsto intervale nuo 10^{-4} iki $3 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$, esant stipriems elektriniams laukams.
5. Susintetinti ir charakterizuoti nauji mažamolekuliniai (di)feniletetilpakeisto karbazolo dariniai. Nustatytos šių junginių stiklėjimo temperatūros yra 24–154 °C intervale, o terminės destrukcijos pradžios temperatūros užfiksuotos 324–490 °C intervale. 3,6-Difenil-9-(2-feniletetil)karbazolo, 3,6-di(1-naftil)-9-(2-feniletetil)karbazolo ir 3-fenil-9-(2-feniletetil)karbazolo skylių dreifiniai judriai siekia $10^{-2} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ stipriuose elektriniuose laukuose. Fluorescuojančiuose dvisluoksniuose organiniuose šviestukuose buvo išbandyti 3-fenil-9-(2,2-difeniletetil)karbazolo ir 3-(1-naftil)-9-(2,2-difeniletetil)karbazolo sluoksniai skylių pernašai. Šių prietaisų maksimalus skaitis 12 400–13 100 cd/m^2 . 3,6-difenil-9-(2-feniletetil)karbazolo, sluoksniai

buvo išbandyti daugiasluoksniuose šviestukuose kaip skyles transportuojantis sluoksnis. 3,6-difenil-9-(2,2-difeniletetil)karbazolo ir 3-(4-bifenil)-9-(2,2-difeniletetil) karbazolo medžiagų sluoksniai buvo išbandyti raudonai fosforescuojančiuose šviestukuose, kurių maksimalus skaistis yra $10\,950\text{ cd/m}^2$ ir $10\,740\text{ cd/m}^2$.

6. Susintetinti ir charakterizuoti monomerai bei polimerai, turintys elektroniskai izoliuotus feniletetilpakeisto karbazolo fragmentus. Poli[9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-(2-feniletetil)karbazolo] ir poli[9-(3-metiloksetan-3-ilmetoksiheksil)-3-[2-(4-metoksifenil)etenil]karbazolo] polimerizacijos laipsniai pagal skaitinę molekulinę masę lygūs 96 ir 15. Visi šios grupės susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, jų $T_{\text{des-5}}\%$ yra didesnė nei $360\text{ }^\circ\text{C}$. Polimerai buvo panaudoti organinių šviestukų gamybai kaip skyles transportuojantis sluoksnis.
7. Susintetinti nauji elektroniskai izoliuotus karbazolo bei trifenilamino fragmentus turintys mažamolekuliniai junginiai ir ištirtos jų savybės. Šie junginiai yra termiškai stabilūs ir sudaro amorfinius sluoksnius. Jų stiklėjimo temperatūros yra intervale nuo $45\text{ }^\circ\text{C}$ iki $136\text{ }^\circ\text{C}$. Destrukcijos temperatūros su 5% masės nuostoliais yra nuo $411\text{ }^\circ\text{C}$ iki $420\text{ }^\circ\text{C}$. Elektronų fotoemisijos metodu buvo išmatuoti 9-{4-[bis(9-heksilkarbazolil-3-il)metil]fenil}karbazolo, 3-[bis(9-etilkarbazol-3-il)metil]-9-heksilkarbazolo ir N-{[bis(9-etilkarbazol-3-il)metil]fenil}-N,N-difenilamino sluoksnių jonizacijos potencialai, kurie yra srityje 5,38–5,5 eV, ir beveik nepriklauso nuo junginių cheminės struktūros. Šių trijų paminėtų junginių sluoksniai buvo naudojami kaip matricos raudonai fosforescuojantiems šviestukams.
8. Monomerai, turintys pakeistus 9-fenilkarbazolo fragmentus, buvo susintetinti daugiapakopės sintezės metu. Jie panaudoti polimerų gavimui katijoninės polimerizacijos būdu. Monomerai ir polimerai yra termiškai stabilūs ir sudaro amorfinės plėvelės. Išmatuotos šių junginių optinės savybės. Polimerų UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumai nėra pasislinkę monomerų spektrų atžvilgiu, intramolekulinė sąveika šiose makromolekulėse nevyksta. Polimerai buvo panaudoti organinių šviestukų gamybai kaip skyles transportuojantys sluoksniai. Geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo šviestukas su poli{9-[4-(3-metiloksetan-3-ilmetoksi)metil]fenil-3,6-di(1-naftil)karbazolo} sluoksniu. Žalią šviesą skleidžiančio prietaiso įsijungimo įtampa – 4,4 V, maksimalus skaistis – 7500 cd/m^2 , o fotometrinis efektyvumas siekia $3,1\text{ cd/A}$.

5. SUMMARY

5.1. Introduction

The use of charge transporting materials in optoelectronics has increased significantly over the past years. Organic semiconductors and other electroactive materials are superior to their inorganic analogues because of their high diversity, low cost and the possibility of forming their layers using the cheap spin coating method. By connecting various functional fragments to already known compounds, new compounds with better chemical and physical properties can be obtained. These materials are used in many areas: electro-photographic photoreceptors, organic light-emitting diodes (OLEDs), organic transistors, solar cells, etc. Materials used in these areas should be characterized by a high level of charge drift mobility in their layers, good film-making properties, morphological and thermal stability. However, there is still a lack of organic semiconductors that are characterized by the optimal combination of the afore-mentioned properties. Additionally, different application areas and individual devices require materials that are characterized by a combination of certain individual properties.

Macromolecular and low-molar-mass organic materials, which are used in optoelectronic devices, are the semiconductors of p-type (hole transmitting), n-type (electron transmitting) or bipolar (capable of transmitting both electrons and holes). Generally, organic hole-transporting semiconductors are synthesized from carbazole, triphenylamine and other aromatic amines or heterocyclic compounds – electron donors. Derivatives of these compounds have been researched for several decades for their unique electrical, electrochemical and optical properties. The interest in these materials has increased due to the technological feasibility of these materials, their suitable electronic characteristics, low cost, favourable modification options of their structure and relatively easy synthesis. The substituted carbazole or triphenylamine derivatives are used as hole-transporting layers in OLEDs and other devices. Recently, it has been also found that hole-transporting materials with electronically isolated chromophores are effective hosts for emitting layers of electro-phosphorescent OLEDs.

Currently, new organic charge-transporting compounds that would be characterized by the above-mentioned properties have been synthesized and investigated. Hole drift mobility in the layers of some published aromatic amines exceed $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ at high electric fields, therefore the research synthesizes carbazole, triphenylamine and other aromatic amines-based derivatives, and investigates their properties. The new synthesized charge-transporting compounds are used in phosphorescent and fluorescent OLEDs as hole-transporting layer materials as well as host materials for triplet emitters.

The objectives of the research are:

Synthesis and characterization of electroactive compounds containing chromophores of azoles, phenoxazine and diphenylamine. The application of

materials having the best thermal and optoelectronic properties for multilayer light emitting diodes.

The tasks of the research are:

1. To synthesize (di)phenylethenyl-substituted derivatives of azoles, phenoxazine and diphenylamine. To investigate the thermal, optical and photoelectric properties of the prepared compounds. To apply the compounds with suitable properties in multilayer organic light emitting diodes.
2. To synthesize compounds of low molecular weight having electronically isolated carbazole or triphenylamine fragments and investigate their properties.
3. To synthesize monomers containing electronically isolated phenylethenyl-substituted carbazole fragments and their polymers. To investigate the thermal, optical and photophysical properties of these derivatives.

The main statements of the doctoral dissertation:

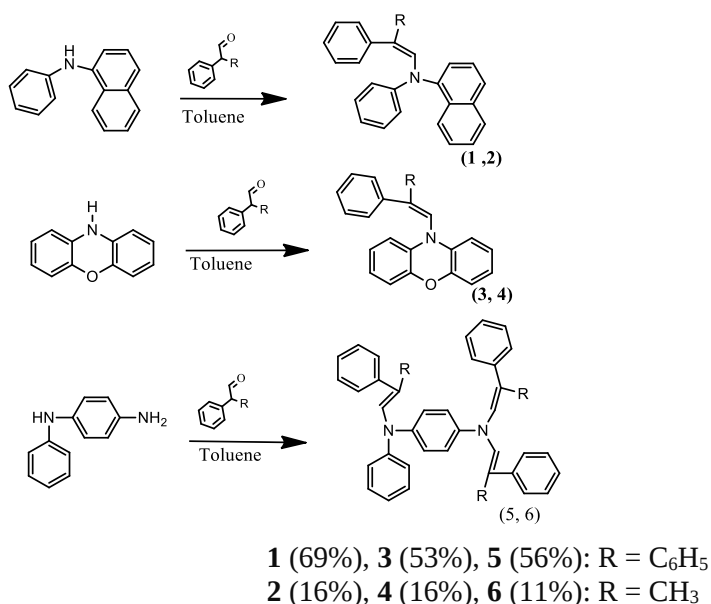
1. Synthesized new compounds are proper positive charge-transporting materials for the formation of organic light emitting diodes.
2. Low-molar-mass compounds containing electronically isolated carbazole and triphenylamine fragments are efficient hole-transporting host materials and could be used to form the emitting layers of phosphorescent organic light emitting diodes.
3. Synthesized carbazolyl fragments containing polymers are suitable for the formation of hole-transporting layers in organic light emitting diodes.

The novelty this work:

1. New (di)phenylethenyl-substituted derivatives of azoles, phenoxazine and diphenylamine have been synthesized and characterized. N-(2,2-diphenylethenyl)phenoxazine, 3,6-diphenyl-9-(2,2-diphenylethenyl)-carbazole, 3-(4-biphenyl-9-(2,2-diphenylethenyl)carbazole and 3-(1-naphthyl)-9-(2,2-diphenylethenyl)carbazole are effective hole-transporting materials. This is confirmed by their application in phosphorescent or fluorescent organic light emitting diodes.
2. New low-molar-mass compounds, containing electronically isolated carbazole or triphenylamine fragments, have been synthesized and characterized. 9-{4-[bis(9-hexylcarbazol-3-yl)methyl]phenyl}carbazole, N-[[bis(9-hexylcarbazol-3-yl)methyl]phenyl]-N,N-diphenylamine and 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-9-hexylcarbazole are effective host materials for emitting layers of electrophosphorescent organic light emitting diodes. These hosts are the most suited for red light emitting devices.

5.2. The main results

The synthetic route towards the *N*-phenyl-1-naphthylamine and phenoxazine-based enamines is shown in Scheme 1. The *N*-phenyl-1-naphthylamine, 4-amine-diphenylamine and phenoxazine-based amines were prepared using a one-step procedure from the commercially available *N*-phenyl-1-naphthylamine, 4-amine-diphenylamine or phenoxazine, which were condensed with 2,2-diphenylacetaldehyde or 2-phenylpropionaldehyde. The newly synthesized compounds were identified by mass spectrometry, infrared (IR) spectroscopy and ^1H NMR spectroscopy. The data were found to be in good agreement with the proposed structures. The materials **1–6** all are soluble in common organic solvents at room temperature. They form thin amorphous films by spin coating or casting from solutions.

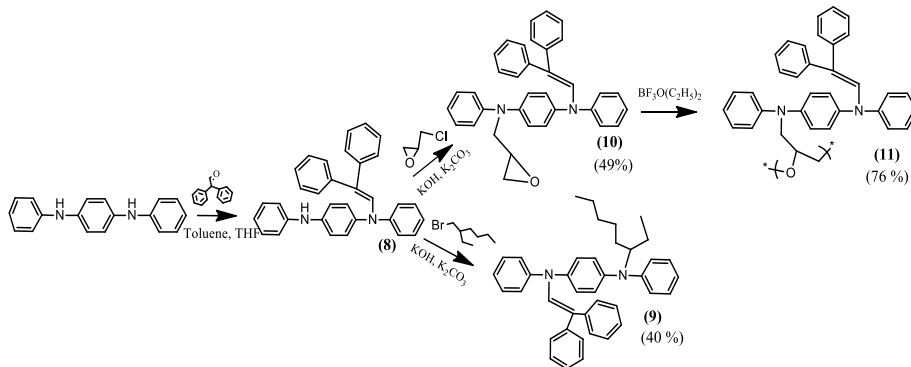


Scheme 1

The compounds form glasses with glass transition temperatures (T_g) ranging from 31 to 82°C. UV absorption and FL spectra of dilute solutions of the synthesized compounds were recorded. The wavelengths of absorption maxima are in the range of 314–325 nm and FL maxima appear in the region of wavelengths from 419 to 458 nm. Transparent and stable thin amorphous films of the synthesized materials can be prepared by casting or spin coating from their solutions. The values of ionization potentials of the layers range from 5.21 to 5.65 eV. The layers of solid solutions of the synthesized materials in bisphenol Z polycarbonate show hole drift mobilities exceeding $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at high electric fields as it was demonstrated by time-of-flight method. The suitable values of ionization potentials and the moderate charge transport properties of the synthesized derivatives confirm that they

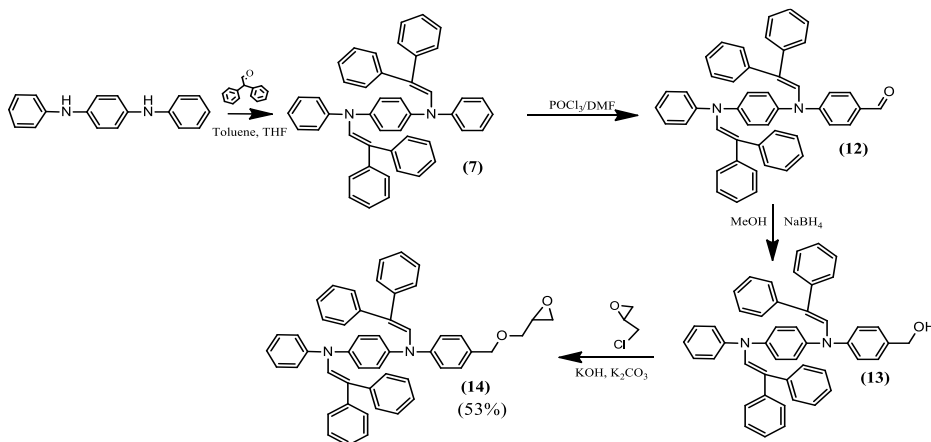
are potential hole-transporting materials to be applied in organic optoelectronic devices.

New N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine-based derivatives having diphenylethenyl fragments were synthesized and characterized. The synthetic route is shown in Scheme 2 and Scheme 3.



Scheme 2

The key starting materials containing diphenylvinyl fragments (**8** and **7**) were prepared from the commercially available N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine and 2,2-diphenylacetaldehyde in the presence of a catalytic amount of ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid. Compound **8**, containing the secondary amino group, was converted to an epoxy derivative **10** and ethylhexyl substituted compound **9** by reactions with an excess of epichlorohydrin or ethylhexyl bromide, correspondingly. The monomer **10** was then used for preparation of polymer **11**.



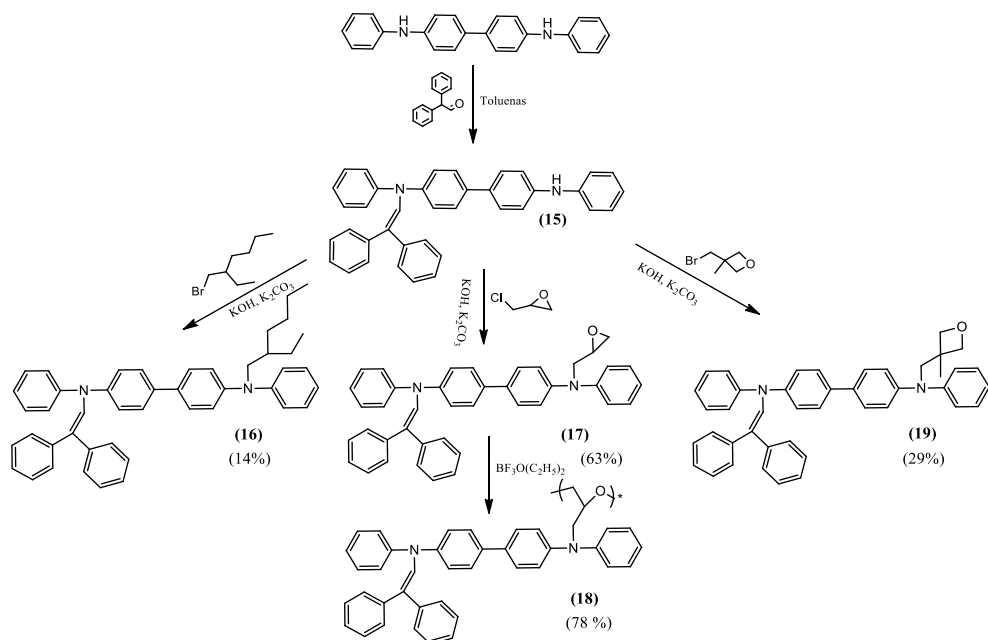
Scheme 3

N,N'-Bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine (**7**) was used to prepare epoxy-functionalized bis-amine **14** using a three-step procedure. Compound **7** was at first converted to a formyl derivative **12** using the Vilsmeier procedure [35]. The hydroxymethyl group containing compound **13** was obtained by

the reduction of the aldehyde **12** with sodium borohydride in methanol. Compound **13** was converted to epoxy derivative **14** by a reaction with an excess of epichlorohydrin under basic conditions.

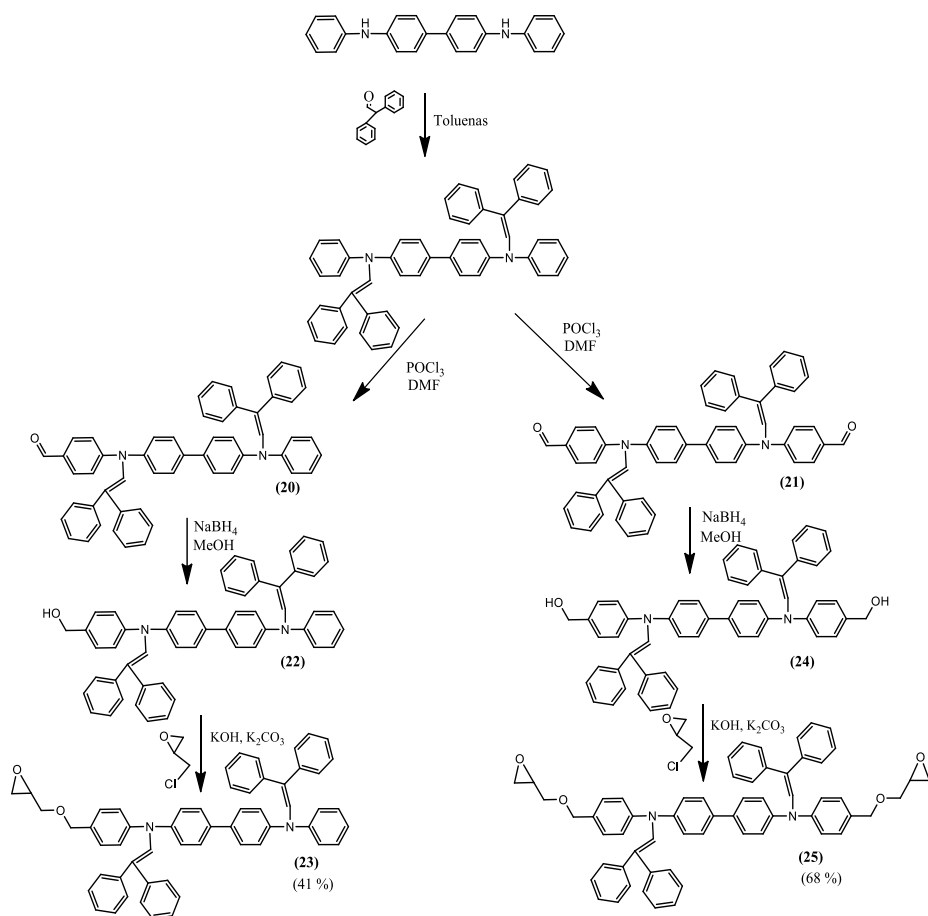
The compounds were identified by mass spectrometry, IR and by ^1H -NMR spectroscopy. The behaviour of the materials under heating was studied using DSC and TGA under a nitrogen atmosphere. They demonstrate rather high thermal stability. The UV absorption and FL spectra of dilute THF solutions of the compounds were recorded. The electronic absorption energies of the N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine-based derivatives are comparable, and the wavelengths of absorption maxima are in the range of 325–333 nm. The wavelengths of FL maxima of the derivatives are also close and appear in the range of 404–412 nm. The ionization potentials' (I_p) values of the layers of the synthesized materials are ca. 5.3 eV. The amorphous layers show hole drift mobilities reaching $3.2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ at high electric fields. Low values of I_p and moderate charge transport properties of the synthesized materials show that they have potential in the preparation of low-molar-mass and polymeric electroactive layers of optoelectronic devices.

The synthetic route towards the N-(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-based derivatives (**16–19**) is shown in Scheme 4. N-(2,2-diphenyletenyl)-N,N'-diphenylbenzidine was prepared from the commercially available N,N'-diphenylbenzidine and 2,2-diphenylacetaldehyde in the presence of a catalytic amount of ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid. The N-(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine (**15**) was alkylated with the reaction with 2-ethylhexylbromide under basic conditions using TBAS as phase transfer catalyst to obtain compound **16**. Similar reactions were used to prepare the functionalized derivatives **17** and **19**. The oxetanyl or epoxy group-containing compounds were obtained from the reactions of **15** with 3-bromomethyl-3-methyloxetane or epichlorohydrin, respectively. N-(2,2-Diphenylvinyl)-N-(2,3-epoxypropyl)-N,N'-diphenylbenzidine (**17**) was used for the synthesis of polymer **18** by using cationic ring-opening polymerization. Monomer **17** was polymerized in 1,2-dichloroethane solution using $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as an initiator. Low-molecular-weight fractions were removed with Soxhlet extraction of the raw polymer with methanol.



Scheme 4

The synthetic route towards the N,N'-bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-based derivatives is shown in Scheme 5. The key starting compound N,N'-bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine was prepared from the commercially available N,N'-diphenylbenzidine and 2,2-diphenylacetaldehyde in the presence of a catalytic amount of ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid by using a similar procedure as described in literature [37]. N,N'-bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine was converted to mono- and diformyl derivatives **20** and **21**, respectively, using the Vilsmeier formylation procedure [35]. Hydroxymethyl-substituted derivatives **22** and **24** were obtained from the reduction of aldehydes (**20** and **21**) with sodium borohydride in methanol. Compound **22** was converted into epoxy derivative **23** by reacting with an excess of epichlorohydrin under basic conditions. Two functional oxyranyl groups containing cross-linkable compound **25** were prepared from dihydroxy derivative **24** and epichlorohydrin by using a similar procedure.

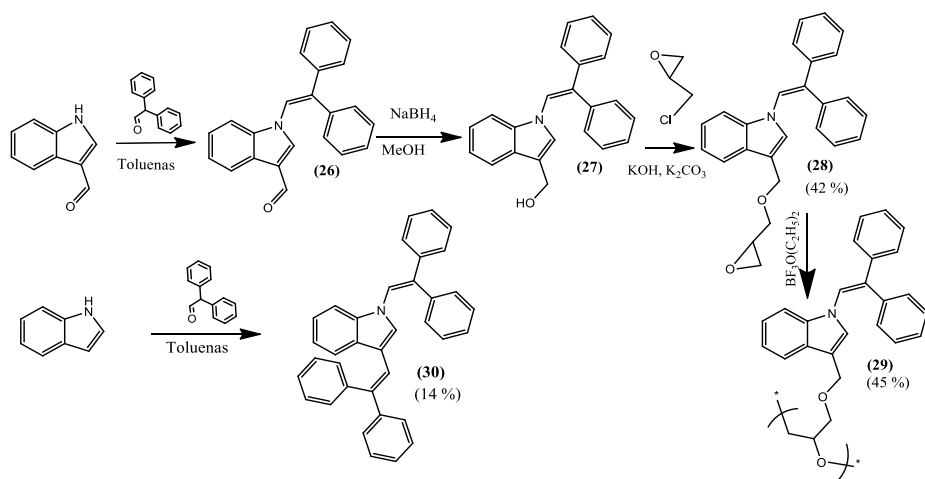


Scheme 5

The newly synthesized compounds were identified by using mass spectrometry, IR and ^1H NMR spectroscopy. The data were found to be in good agreement with the proposed structures. The number-average and weight-average molecular weights of polymer **18** were estimated with GPC using polystyrene standards. It demonstrates a broad bimodal molecular weight distribution with a weight-average of 7180 and with a number-average of 3900.

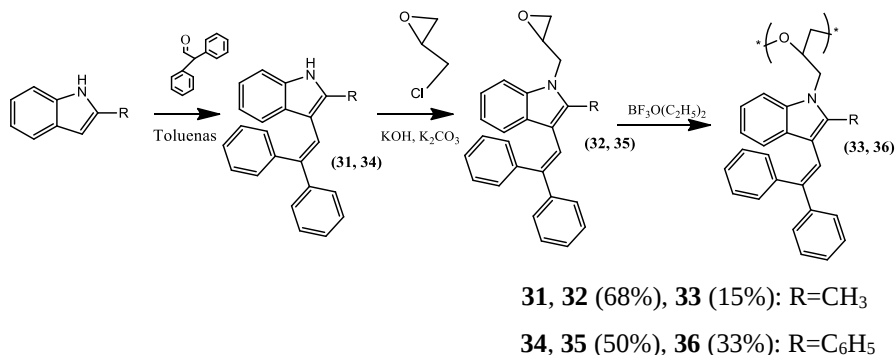
The materials were examined by employing various techniques including differential scanning calorimetry, UV and fluorescence spectrometry, electron photoemission and time-of-flight techniques. The values of ionization potentials of layers of the derivatives are ca. 5.35 eV. Hole drift mobilities in the layers of bisphenol Z polycarbonate containing 33–50% of the prepared derivatives range from 1.6×10^{-5} to $1.3 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at high electric fields. The low values of ionization potentials and the moderate charge transport properties of the synthesized materials show that they are potential hole-transporting materials to be applied in organic optoelectronic devices.

Indole-based aromatic amines were prepared with a multi-step synthetic procedure. The synthetic route towards the indole-based enamines is shown in Scheme 6 and Scheme 7. N-(2,2-diphenyletenyl)-3-formylindole (**26**) and 1,3-di(2,2-diphenyletenyl)indole (**30**) was prepared from indole-3-carbaldehyde with 2,2-diphenylacetaldehyde. Hydroxymethyl-substituted compound **27** was obtained from the reduction of aldehyde **26** with sodium borohydride in methanol. Compound **27** was converted into a polymerizable derivative (**28**) by its reaction with an excess of epichlorohydrin under basic conditions. Compound **27** was converted into a polymerizable derivative (**28**) by its reaction with an excess of epichlorohydrin under basic conditions.



Sche 6

The monomers containing 2,3-epoxypropyl groups at the nitrogen atom of the indole core (**32** and **35**) were synthesized with a two-step procedure. At first, the commercially available 2-methylindole or 2-phenylindole were treated with 2,2-diphenylacetaldehyde to yield 3-(2,2-diphenyletenyl)-2-methylindole (**31**) and 3-(2,2-diphenyletenyl)-2-phenylindole (**34**), respectively, having the free amine function. Derivatives **31** and **34** were substituted with reactive 2,3-epoxypropyl groups by reacting them with epichlorohydrin under basic conditions using TBAS as the phase-transfer catalyst to produce monomers **32** and **35**.

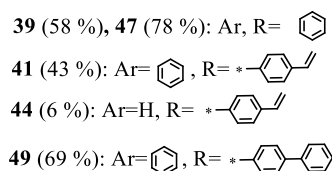
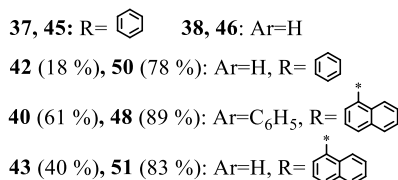
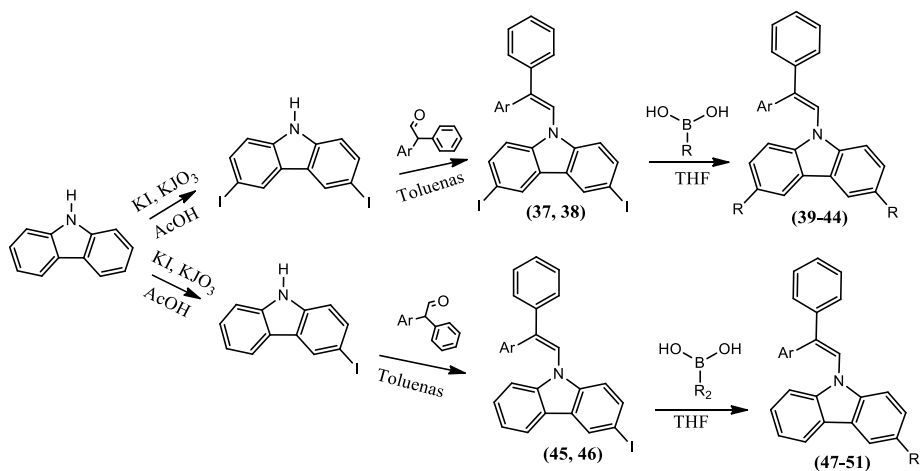


Scheme 7

The oxyranyl-functionalized compounds were used to prepare polymers using cationic ring-opening polymerization. The monomers were subjected to polymerization in 1,2-dichloroethane solutions using $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ as the initiator. The synthesized monomers and polymer were identified by using mass spectrometry, IR and ^1H NMR spectroscopy.

All materials demonstrate a rather high thermal stability. The mass loss occurs in the region of temperatures from 300°C to 340°C as confirmed by TGA. The polymers form amorphous films with T_g in the range of $83\text{--}115^\circ\text{C}$. The values of I_p (5.56–5.75 eV) of amorphous layers of the indole-based derivatives and the hole drift mobility studies show that the synthesized materials could be used as hole-transporting materials in optoelectronic devices.

The synthesis of naphthyl, phenyl or phenylvinyl, diphenyl-substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles and 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles was carried out in multi-step synthetic routes shown in Scheme 8. The key starting materials 3-iodo-9H-carbazole and 3,6-diiodo-9H-carbazole were synthesized from the commercially available 9H-carbazole by using Tucker iodination with KI/KIO_3 in acetic acid [44]. Compounds (37, 38, 45, 46) were prepared with the reaction of the (di)iododerivative with an excess of 2,2-diphenylacetaldehyde and 2-phenylacetaldehyde under acidic conditions in the presence of ($\pm$)-camphor-10-sulfonic acid. Phenyl-, diphenyl-, vinylphenyl- and naphthyl-substituted derivatives 39–44 and 47–51 were prepared by employing the Suzuki reaction [45].

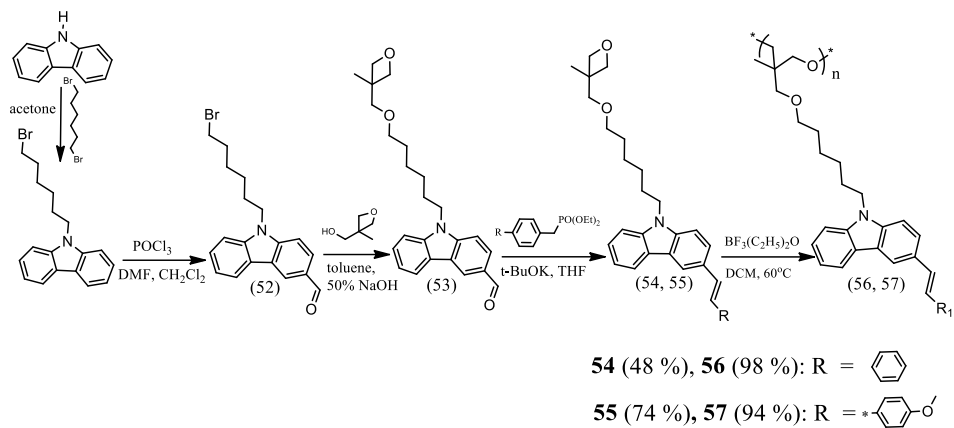


Scheme 8

The synthesized derivatives were identified by using mass spectrometry, elemental analysis and ^1H NMR spectroscopy. The behaviour of the compounds under heating was studied with DSC and TGA under a nitrogen atmosphere. The compounds demonstrated a high thermal stability. The onsets of mass loss were from 324°C to 407°C as confirmed by TGA. Melting temperatures (T_m) of the compounds ranged from 120°C to 265°C, and T_g from 24°C to 154°C. The electron photoemission spectra of their layers show the ionization potentials of about 5.8 eV. 3-(1-Naphthyl)-9-(2,2-diphenylvinyl)carbazole and 3-phenyl-9-(2,2-diphenylvinyl)carbazole were tested as hole-transporting materials in bilayer OLEDs with tris(quinolin-8-olato)aluminium (Alq_3) as the emitter. The devices exhibited good overall performance (turn-on voltage: 3.2 V; maximum photometric efficiency: ~ 4.8 cd/A; maximum brightness: 2,400–13,100 cd/m²). These properties of OLEDs are rather promising among Alq_3 -based two-layer devices.

A series of naphthalene and phenyl-substituted carbazole core-based hole-transporting materials, 3-(1-naphthyl)-9-(2-phenylvinyl)carbazole, 3,6-di-(1-naphthyl)-9-phenylvinylcarbazole and 3,6-diphenyl-9-(2-phenylvinyl)carbazole were successfully synthesized and characterized. By using a fluorescent tris(8-hydroxyquinolinato)aluminium emitter, an enhancement of 135% was noticed, from 1.7 to 4.5 cd/A, in the current efficiency of an OLED by replacing the conventional hole-transporting material (HTM), N,N'-di(1-naphthyl)-N,N'-diphenyl-(1,1'-biphenyl)-4,4'-diamine (NPB), with the 3-(1-naphthyl)-9-(2-phenylvinyl)carbazole. Moreover, the current efficiency of a conventional tris[2phenylpyridinato-C₂,N]iridium(III)-based phosphorescent green OLED device was increased from 46.4 to 66.2 cd/A by substituting the NPB with 3-(1-naphthyl)-9-(2-phenylvinyl)carbazole. These findings suggest that this type of solution processable molecular HTM is a promising contender for high- efficiency OLED devices.

The synthesis of monomers and polymers containing electronically isolated 2-phenylethenyl-substituted carbazole rings was carried out by using the multi-step synthetic route shown in Scheme 9. 9H-Carbazole was firstly used for the preparation of 9-(6-bromohexyl)carbazole.



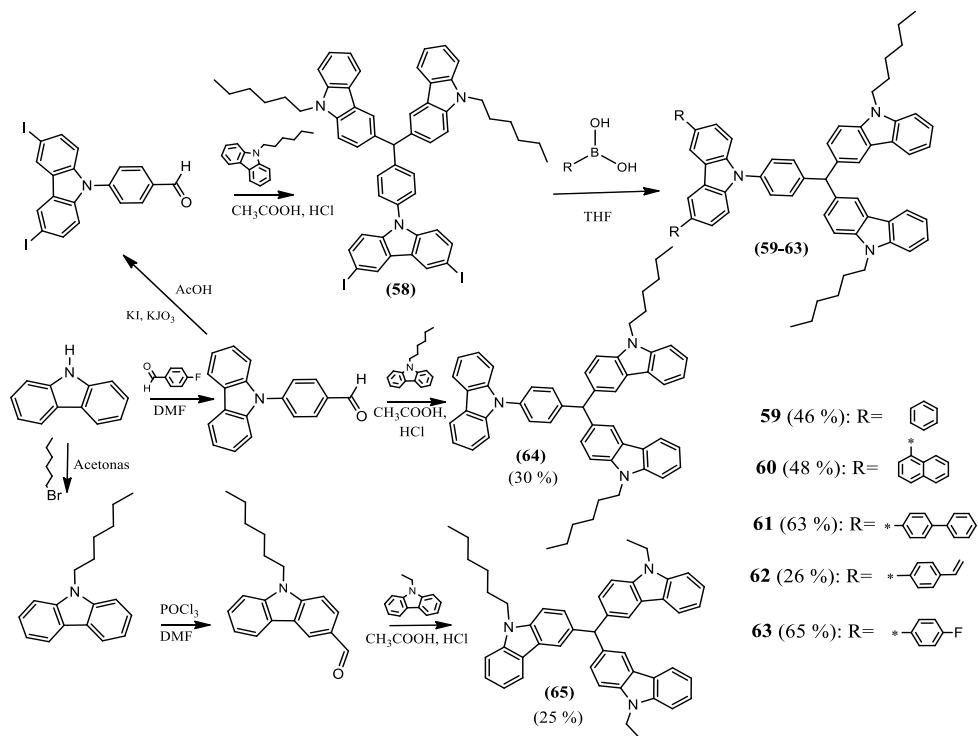
Scheme 9

An aldehyde, i.e. 9-(6-bromohexyl)-3-formylcarbazole (**52**) was then synthesized from 9-(6-bromohexyl)carbazole by using the Vilsmeier formylation reaction as described in literature [35]. Compound **52** was then treated with 3-(hydroxymethyl)-3-methyloxetane in a two-phase system of aqueous 50% NaOH and toluene using TBAB as a catalyst to yield oxetanyl-functionalized derivative **53**. The oxetane **53** was converted into monomers **54** and **55** via a reaction of the formylcarbazol-9-yl-containing compound with an excess of diethyl benzylphosphonate or diethyl 4-methoxybenzylphosphonate, correspondingly.

The electro-active polymers were synthesized by using cationic polymerization of the corresponding oxetane monomers. The newly synthesized derivatives were identified by mass spectrometry, ^1H NMR spectroscopy and elemental analysis. The polymers show a very high thermal stability and form morphologically stable amorphous thin films. The electron photoemission spectra of thin layers of the polymers reveal the values of I_p of about 5.6 eV. Analyses of HOMO-LUMO energy levels of the hole-transporting polymers, commercially available PEDOT-PSS and the Alq_3 emitter demonstrate that the synthesized polymers are promising hole-transporting materials to be applied in electroluminescent devices. The polymeric materials were tested as hole-transporting layers in bilayered OLEDs with Alq_3 as the emitter and electron-transporting layer. The devices with polymer containing the electro-active 3-(2-phenylvinyl)carbazole units exhibit the best overall performance with maximum brightness of about 6430 cd/m^2 and current efficiency of 4.0 cd. These OLED properties are rather promising among Alq_3 -based two-layer devices.

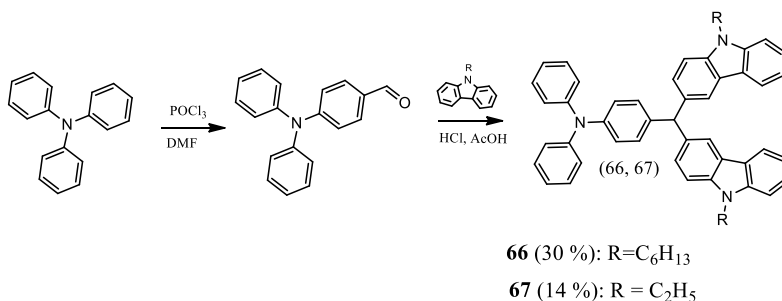
A new series of electro-active carbazole-based host materials was synthesized and characterized. The synthesis of compounds (**59–65**) containing electronically isolated carbazolyl fragments is outlined in Scheme 10. The key starting materials, 4-(9-carbazolyl)benzaldehyde and 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-9-hexylcarbazole were prepared using the procedures well described in literature [54, 55]. 4-(3,6-dijodcarbazolyl-9-yl)benzaldehyde was synthesized from 4-(9-carbazolyl)benzaldehyde by using the Tucker iodination with KI/KIO_3 in acetic

acid [44]. The aldehydes were then reacted with an excess of 9-hexylcarbazole or 9-ethylcarbazole to, respectively, produce 9-{4-[bis(9-hexylcarbazol-3-yl)methyl]phenyl}carbazole (**64**), 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-9-hexylcarbazole (**65**) and compound (**58**). Phenyl-, diphenyl-, vinylphenyl-, fluorophenyl- and naphthyl-substituted derivatives **59–63** were prepared by using the Suzuki reaction [45].



Scheme 10

The new carbazol derivative with triphenylamine fragments **66** and **67** were synthesized by two step procedure (Scheme 11).



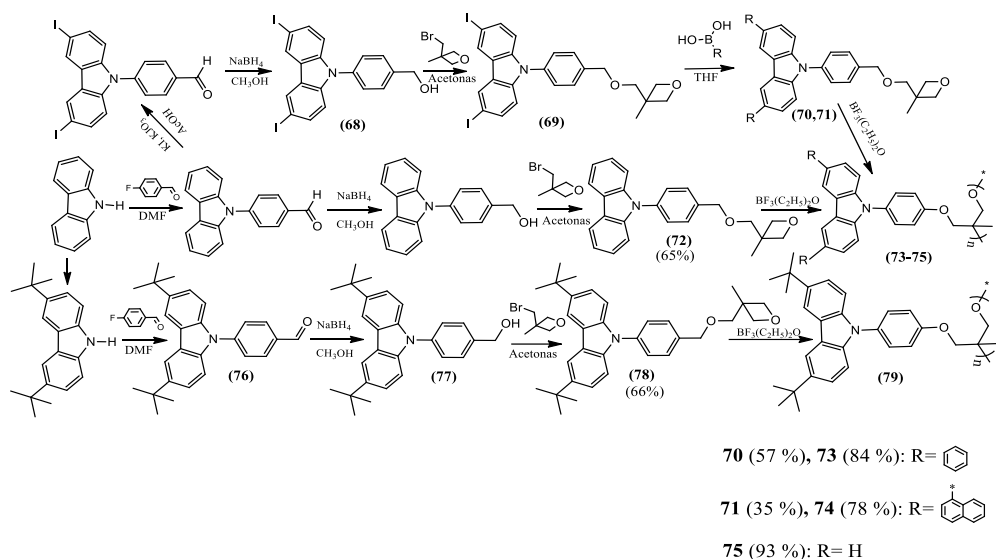
Scheme 11

The key starting compound 4-(diphenylamine)benzaldehyde was prepared from the commercially available triphenylamine with the Vilsmeier formylation procedure

[35]. The aldehydes were then reacted with an excess of 9-hexylcarbazole or 9-ethylcarbazole to respectively produce compounds **66** and **67**.

The derivatives were thermally stable amorphous materials with glass transition temperatures in the range of 54–93°C. Electron photoemission spectra of thin layers of the materials show ionization potentials in the range of 5.4–5.5 eV. All the developed materials and commonly-used tris(4-carbazoyl-9-ylphenyl)amine (TCTA) were used as hosts in red phosphorescent OLEDs. The obtained results indicate that a device with 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-9-hexylcarbazole exhibited superior performance with peak efficiencies of 8.4%, 5.3 cd/A and 5.5 lm/W.

Polymeric hole-transporting materials containing electronically isolated 3,6,9-triaryl-substituted carbazole rings as electro-active moieties were prepared and characterized. The synthetic route is shown in Scheme 12.



Scheme 12

Firstly, 4-(9-carbazolyl)benzaldehyde and 4-(3,6-di-tert-butylcarbazol-9-yl)benzaldehyde were prepared from 9H-carbazole or 3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole and 4-fluorobenzaldehyde. The aldehyde was then used to prepare 4-(3,6-diiodocarbazol-9-yl)benzaldehyde using the Tucker [44] iodination method. The aldehydes were converted to hydroxy group-containing compounds which were used to prepare oxetanes **69**, **72** and **78**. Monomers **70** and **71** were then obtained from the Suzuki reactions of the iodo-compound **69** with an excess of phenyl boronic acid or 1-naphthyl boronic acid, respectively.

The polymers with triaryl-substituted carbazole chromophores were synthesized by using cationic polymerization of corresponding oxetane monomers. The newly synthesized derivatives were identified with IR, ¹H NMR spectroscopy and elemental analysis. The amorphous polymers show a high thermal stability (310–380°C), high glass transition temperatures (68–146°C) as well as a high morphological stability of their thin films. The electron photoemission spectra of

thin layers of the new materials show that the ionization potentials of the polymers (5.52 eV–5.60 eV) are lower than those of derivatives containing electronically isolated carbazole rings (5.77–5.90 eV) and that thin films of the new materials have better hole-injecting/transporting properties. The polymeric materials were tested as hole-transporting layers in bilayer OLEDs with Alq₃ as an emitter. The most efficient OLED device with polymer-containing electro-active 3,6-di(1-naphthyl)-phenylcarbazole units exhibit low turn-on voltage of 3.4 V, maximum brightness of about 7500 cd/m² and luminous efficiency of 3.1 cd. These OLED properties are rather promising among Alq₃-based two-layer devices.

5.3. Conclusions

1. New compounds containing (di)phenylethenyl-substituted phenyl-1-naphthylamine, 4-amino-diphenylamine or phenoxazine fragments have been synthesized and characterized. It has been determined that these materials form glasses with glass transition temperatures ranging from 31 to 108°C. N-phenyl-N-(2,2-diphenylvinyl)-N'-di(2,2-diphenylvinyl)-1,4-phenylenediamine has been determined to have the lowest ionization potential of 5.2 eV; it is the most suitable material for forming hole-transporting layers.
2. The thermally stable and amorphous layer-forming derivatives of diphenylethenyl-substituted N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine have been synthesized. The thermal, optical, photophysical and photoelectric properties of the synthesized aromatic amines have been studied. The ionization potential values of amorphous films of the synthesized compounds are about 5.3 eV. All amines have been established to be hole-transporting semiconductors. The maximum hole drift mobility has been measured in the amorphous layer of N-(2,2-diphenylvinyl)-N'-(2,3-epoxopropyl)-N,N'-diphenyl-1,4-phenylenediamine and reached $3.3 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at an electric field of $1.1 \times 10^6 \text{ V/cm}$.
3. Diphenylethenyl-substituted N, N'-diphenylbenzidine derivatives have been synthesized and investigated. The maxima of UV radiation absorbance of these compounds are distributed in the range of 341–364 nm, and the maxima fluorescence ranges from 400 to 420 nm. The ionization potentials of amorphous layers of the synthesized materials with values ranging from 5.4 to 5.45 eV have been determined with the electron photoemission method. Hole drift mobility has been measured in the amorphous layers of the compounds as well as in layers of molecular dispersions with bisphenol Z polycarbonate. It has been determined that hole drift mobility is the largest in the amorphous layer of N-(2,2-diphenylvinyl)-N'-(2,3-epoxypropyl)-N,N'-diphenylbenzidine and reaches $1.3 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ at an electric field of 10^6 V/cm .
4. New diphenylethenyl-substituted indole derivatives have been synthesized and their thermal, optical and photoelectric properties have been studied. The derivatives form amorphous materials with glass transition temperatures from 26 to 115°C. Their thermal decomposition temperatures vary from 300 to 340°C. The ionization potential values of layers of the synthesized compounds range from 5.56 to 5.75 eV. The hole drift mobility values in the layers of solid solutions of the prepared materials in bisphenol Z polycarbonate or in their

amorphous layers are in the range from 10^{-4} to 3×10^{-6} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ at high electric fields.

5. New low-molar-mass (di)phenylethenyl-substituted carbazole derivatives have been synthesized and characterized. The glass transition temperatures of these compounds have been determined to be in the range from 24°C to 154°C , and the temperatures of initial thermal decomposition have been recorded in the range of 324 – 490°C . The hole drift mobility values in amorphous layers of some derivatives reach 10^{-2} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ at high electric fields. Hole-transporting properties of layers of 3-phenyl-9-(2,2-diphenylethanyl)carbazole and 3-(1-naphthyl)-9-(2,2-diphenylethanyl)carbazole have been tested in fluorescent two-layer organic light emitting diodes. The maximum luminance of these devices is 12400 – 13100 cd/m^2 . The layers of 3,6-diphenyl-9-(2,2-diphenylethenyl)carbazole and 3-(4-biphenyl)-9-(2,2-diphenylethenyl)carbazole have been also tested in red phosphorescent organic light emitting diodes, which demonstrate a maximum luminance of 10950 cd/m^2 and 10740 cd/m^2 , respectively.
6. Monomers and polymers containing electronically isolated phenylethenyl-substituted carbazole fragments have been synthesized and characterised. According to number molecular weights, polymerization degrees of poly[9-(3-methyloxetan-3-ylmethoxyhexyl)-3-(2-phenylethanyl)carbazole] and of poly[9-(3-methyloxetan-3-ylmethoxyhexyl)-3-[2-(4-methoxyphenyl)ethenyl]carbazole] are 96 and 15, correspondingly. All compounds of this group have been thermally stable and their temperatures at initial decomposition exceeded 360°C . The polymers are suitable as hole-transporting layer materials for forming organic light emitting diodes.
7. New low molecular weight compounds containing electronically isolated carbazole or triphenylamine fragments have been synthesized and their properties have been investigated. These compounds are thermally stable and form amorphous layers. Their glass transition temperatures range from 45 to 136°C . Temperatures of thermal degradation with a 5 % weight loss are from 411°C to 420°C . The ionization potentials of layers of 9-[4-bis(9-hexylcarbazolyl-3-yl)methyl]phenyl}carbazole, 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-9-hexylcarbazole and N-{[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]phenyl}-N,N'-diphenylamine have been measured by the electron photoemission method and are in the range of 5.38 – 5.5 eV. The derivatives have been demonstrated to be efficient host materials for red phosphorescent organic light emitting diodes.
8. Monomers bearing the substituted 9-phenylcarbazole fragments, have been synthesized during a multi-step synthesis. The monomers have been used to synthesize polymers by using cationic polymerization. The monomers and the polymers are thermally stable and form amorphous films. The optical properties of these compounds have been established. UV absorption spectra and fluorescence spectra of the polymers are not shifted in relation to the spectra of the corresponding monomers, i.e. intramolecular interaction does not occur in these macromolecules. The polymers have been used as hole-transporting layers for the formation of fluorescent organic light emitting diodes. The device with a

layer of poly{9-[4-(3-methyloxetan-3-ylmethoxy)methyl]phenyl-3,6-di(1-naphthyl)carbazole} has been characterized as having the best characteristics. The turn-on voltage of the green light emitting device was 4.4 V, maximum luminance was 7500 cd/m² and photometric efficiency reached 3.1 cd/A. These properties are rather promising among tris(8-hydroxyquinolato)aluminium-based two-layer devices.

LITERATŪRA

1. STOLKA, M., Special Polymers for Electronics and Optoelectronics (J.A. Chilton, M.T. Goosey, eds), Chapman&Hall, London, 1995, 284.
2. SHIROTA, Y., et al Starburst Molecules for Amorphous Molecular Materials. 4,4',4''-Tris(N,N-diphenylamino)triphenylamine and 4,4',4''-Tris[N-(3-methylphenyl)-N-phenylamino]triphenylamine. *Chemistry Letters*, 1989, 18 (7), 1145-1148, ISSN: 1348-0714;
3. ISHIKAWA, W., et al., Methyl-substituted Derivatives of 1,3,5-Tris(diphenylamino)benzene as a Novel Class of Amorphous Molecular Materials, *Chemistry Letters*, 1991, 20 (10), 1731-1734, ISSN: 1348-0714;
4. INADA, H., et al., 1,3,5-Tris[4-(diphenylamino)phenyl]benzene and its methyl-substituted derivatives as a novel class of amorphous molecular materials, *Journal of Materials Chemistry*. 1993, 3, 319-320, ISSN: 0959-9428;
5. BRAUN, D., LANGENDORF, R., Vitrigens. I. Synthesis and Characterization of Low Molecular Weight Organic Glasses, *Journal für praktische Chemie*. 1999, 341(2), 128-137;
6. GRAŽULEVIČIUS, J.V, et al., Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications, *Progress in Polymer Science*. 2003, 28 (9), 1297-1353, ISSN: 0079-6700.
7. MORIN, J-F., et al., Polycarbazoles: 25 Years of Progress, *Macromolecular Rapid Communication*. 2005, 26 (10), 761-778, ISSN: 1022-1336.
8. LAW, K. Y., Organic photoconductive materials: recent trends and developments, *Chemical Reviews*. 1993, 93 (1), 449-486, ISSN: 1520-6890.
9. DIMITRAKOPOULOS, C. D. and MALENFANT, R. L., Organic Thin Film Transistors for Large Area Electronics, *Advanced Materials*. 2002, 14 (2), 99-117, ISSN: 0935-9648.
10. SHIROTA, Y., Organic materials for electronic and optoelectronic devices, *Journal of Materials Chemistry*. 2000, 10, 1-25, ISSN: 0959-9428.
11. TANG, C. W. and VANSLYKE, S. A., Organic electroluminescent diodes, *Applied Physics Letters*. 1987, 51(12), 913.
12. FANG, Z., et al. Bridged-triarylamine starburst oligomers as hole transporting materials for electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22, 15397-15404.
13. FUJII, A., et al. The roles of polarizabilities and dipole moments in hole transport processes in molecularly-doped polymers. *Journal of Imaging Science and Technology*. 1999, 43(5), 430-436.
14. HSIAO, S.-H., et al. Redox-stable and visible/near-infrared electrochromic aramids with main-chain triphenylamine and pendent 3,6-di-tert-butylcarbazole units. *Polymer Chemistry*. 2014, 5, 2473-2483.
15. QUINTON, C., et al. Redox-controlled fluorescence modulation (electrofluorochromism) in triphenylamine Derivatives. *RSC Advances*. 2014, 4, 34332-34342.
16. SEK, D., et al., Optical and electrochemical properties of three-dimensional conjugated triphenylamineazomethine molecules, *Synthetic Metals*. 2012, 162, 1046-1051.
17. BALDO, M.A., et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*. 1998, 395, 151-154.

-
18. ADACHI, A., et al., High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris (2-phenylpyridine) iridium doped into electron-transporting materials. *Applied Physics Letters*. 2000, 77, 904-906.
 19. BALDO, M.A., et al., Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*. 1999, 75, 4-6.
 20. LAMSKY, S., et al. Highly phosphorescent bis-cyclometalated iridium complexes: synthesis, photophysical characterization, and use in organic light emitting diodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2001, 123, 4304-4312.
 21. SUN, Y., et al. Management of singlet and triplet excitons for efficient white organic light-emitting devices. *Nature*. 2006, 440, 908-912.
 22. REINEKE, S., et al. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*. 2009, 459, 234-238..
 23. BALDO, M. A., et al. Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film. *Physical Review B*. 1999, 60, 14422-14428.
 24. YEH, S.-J., et al., New Dopant and Host Materials for Blue - Light - Emitting Phosphorescent Organic Electroluminescent Devices, Chen, *Advanced Materials*. 2005, 17(3), 285-289, ISSN: 0935-9648.
 25. LYU, Y.-Y., et al., Highly Efficient Red Phosphorescent OLEDs based on Non - Conjugated Silicon - Cored Spirobifluorene Derivative Doped with Ir - Complexes, *Advanced Functional Materials*. 2009, 19(3), 420-427, ISSN: 1616-301X..
 26. TAO, Y., et al., Morphologically and electrochemically stable bipolar host for efficient green electrophosphorescence, *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2010,12, 2438-2442, ISSN 1463-9076.
 27. SHIH, P.-I, et al., J. Novel host material for highly efficient blue phosphorescent OLEDs, *Journal of Materials Chemistry*. 2007, 17, 1692-1698, ISSN: 0959-9428.
 28. HSU, F.-M., et al., A Bipolar Host Material Containing Triphenylamine and Diphenylphosphoryl - Substituted Fluorene Units for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence, *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(17), 2834-2843, ISSN: 1616-301X..
 29. SHIH, P.-I., et al., A Novel Fluorene - Triphenylamine Hybrid That is a Highly Efficient Host Material for Blue - , Green - , and Red - Light - Emitting Electrophosphorescent Devices, *Advanced Functional Materials*. 2007, 17 (17), 3514-3520, ISSN: 1616-301X.
 30. TAO, L., et al., Bipolar Molecule as an Excellent Hole-Transporter for Organic-Light Emitting Devices. *Chemistry of Materials*, 2009, 21 (7), 1284-1287, ISSN: 0897-4756.
 31. WU, C.-H., et al., Highly efficient red organic light-emitting devices based on a fluorene-triphenylamine host doped with an Os(II) phosphor, *Applied Physics Letters*, 2008, 92 (23), 233303, ISSN: 0003-6951.
 32. JIANG, Z., et al., A Fully Diarylmethylene-Bridged Triphenylamine Derivative as Novel Host for Highly Efficient Green Phosphorescent OLEDs, *Organic Letters* 2009 11 (7), 1503-1506, ISSN: 1523-7060.
 33. JIANG, Z., et al., Bridged triphenylamines as novel host materials for highly efficient blue and green phosphorescent OLEDs , *Chemical Communications*. 2009,0, 3398-3400.

-
34. FAN, C., et al., Diarylmethylene-bridged triphenylamine derivatives encapsulated with fluorene: very high T_g host materials for efficient blue and green phosphorescent OLEDs, *Journal of Materials Chemistry*. 2010, 20, 3232-3237 ISSN: 0959-9428.
35. VILSMEIER, A., and HAACK, A., Über die Einwirkung von Halogenphosphor auf Alkyl-formanilide. Eine neue Methode zur Darstellung sekundärer und tertiärer p-Alkylamino-benzaldehyde. *Chemische Berichte*. 1927, 60, 119-122. ISSN: 0009-2940.
36. TAO, X.T. ir kiti., Hyperbranched Polymers for Electroluminescence Applications. *Advanced Materials*. 1998, 10(3), 226-230. ISSN: 1521-4095
37. VISSER S. A., et al. Hole transport in enamine doped polymers. *Xerographic Photoreceptors and Organic Photorefractive Materials II*. 1997, 3144, 111.
38. ODA Y., et al. Near-infrared sensitive photoreceptors incorporating a new polymorph of oxotitanium phthalocyanine. *Electrophotography*. 1990, vol. 29, 250-258.
39. Chigono Y., Kitamura T., *Electrophotography*. 32, 1993, 7-12.
40. NAKAZAWA T., et al. Photoconduction mechanism for monolayer organic photoreceptor for positive charging xerography using perylene pigment. *Electrophotography*. 33, 1994, 127-134.
41. AOKI D., et al. Organic Photosensor in Elgraphy (II): Photoinduced Current Amplifying Layer. *Journal of Imaging Science and Technology*. 2000, 44(3), 179-187; ISSN 1062-3701
42. STROGHRIED, D. and GRAZULEVICIUS, J.V., *Adv. Mater*, 14, 2002, 1439 – 1451;
43. BORSENBARGER M., et al. Organic Photoreceptors for imaging systems. *Marcel Dekker, New York*, 1993, 8 - 9.
44. TUCKER, S. H. Iodination in the carbazole series *Journal of the Chemical Society*. 1926, 1, 548.
45. SUZUKI, A. Recent advances in the cross-coupling reactions of organoboron derivatives with organic electrophiles, 1995–1998. *Journal of Organometallic Chemistry*. 1999, 576(1-2), 147-168. ISSN: 0022-328X
46. MATOLIUSKYTE, A., et al. Carbazole-containing enamines as charge transport materials for electrophotography. *Synthetic Metals*. 2008, 158(11), 462-467. ISSN: 0379-6779
47. GRAZULEVICIUS J. et al. V, Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science*. 2003, 28(9) 1297-1353. ISSN: 0079-6700
48. STANIONYTĖ, R., et al. Synthesis and properties of oxetane monomers and oligomers with electro-active pendent groups. *Polymer International*. 2008, 57(9), 1036-1041. ISSN: 1097-0126
49. GRIGALEVIČIUS, S., Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos. VPU leidykla, Vilnius, 2008.
50. LI, H., et al. A modified Wittig polycondensation–to high-trans- and high-molecular weight PPVs. *Tetrahedron Letters*. 2004, 45(19), 3823-3826. ISSN: 0040-4039
51. POUCHERT, C., The Aldrich Library of NMR Spectra, Volume I, New York 1983, 752.
52. LIN, M.-S., et al., A diarylborane-substituted carbazole as a universal bipolar host material for highly efficient electrophosphorescence devices. *Journal of Materials Chemistry*. 22 (2012) 870-876. ISSN: 0959-9428

-
53. WANG, H. Y., et al., Spectral studies of multi-branched fluorescence dyes based on triphenylpyridine core. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*. 2014, 121, 355-365. ISSN: 1386-1425.
54. XU, T., et al., Synthesis and Characterization of Subporphyrins with Dendritic Carbazole Arms. *European Journal of Organic Chemistry*. 2008, 6, 1065-1071. ISSN: 1099-0690.
55. HELLER, J., et al., The synthesis and polymerization studies of some higher homologues of 9-vinylcarbazole. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 1964, 73(1) 48-59. ISSN: 1521-3935
56. LINDLA, F., Employing exciton transfer molecules to increase the lifetime of phosphorescent red organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*. 2011, 98, 173304.
57. SU, S.-J., A host material with a small singlet–triplet exchange energy for phosphorescent organic light-emitting diodes: Guest, host, and exciplex emission. *Organic Electronics*. 2012, 13(10), 1937-1947. ISSN: 1566-1199.
58. LIN, C.-H, Phosphorescent OLEDs assembled using Os(II) phosphors and a bipolar host material consisting of both carbazole and dibenzophosphole oxide. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, 22(21), 10684-10694. ISSN: 0959-9428
59. M. Y. Zhang, F. F. Wang, N. Wei, P. C. Zhou, K. J. Peng, J. N. Yu, Z. X. Wang, B. Wei, High color rendering index and high-efficiency white organic light-emitting diodes based on the control of red phosphorescent dye-doped hole transport layer. *Optics Express*. 2013, 21(S1), A173-A178.
60. GRIGALEVICIUS, S., 3,6(2,7),9-Substituted carbazoles as electroactive amorphous materials for optoelectronics. *Synth. Met.*, 2006, 156(1), 1-12. ISSN: 0379-6779.

CURRICULUM VITAE

Vardas: Raimonda
Pavardė: Grinienė
El. paštas: Raim.griniene@gmail.com

Išsilavinimas

Metai	Lygis	Institucija
1990–2002	Vidurinis	Raudonės vidurinė mokykla
2002–2006	Chemijos bakalauro kvalifikacinis laipsnis	Kauno technologijos universitetas
2006–2008	Chemijos magistro kvalifikacinis laipsnis	Kauno technologijos universitetas
2009–2015	Chemijos krypties doktorantūra	Kauno technologijos universitetas

Mokslinių tyrimų sritys

Elektroaktyviųjų darinių, turinčių įvairius aromatinių aminų bei heterociklinių junginių fragmentus, sintezė ir apibūdinimas.

Darbinė veikla

Metai	Pareigos	Institucija
2009–2011	Laborantė chromatografijai	AB „Achema“
2013–2015	Projekto jaunesnioji mokslo darbuotoja	Kauno technologijos universitetas
2014–dabar	Inžinierė gamybos kontrolei	AB „Achema“

Stażuotės

Metai	Institucija, šalis	Tipas	Trukmė (savaitės)
2007	Bairoito universitetas, Vokietija	Erasmus praktika	18

Publikacijos (iki 5 svarbiausių)

1. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. Phenoxazine and N-phenyl-1-naphthylamine-based enamines as hole-transporting glass-forming materials // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2009, Vol. 159, iss. 11, p. 1014-1018. [ISI Web of Science].
2. Grinienė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Tseng, K.Y.; Wang, Wei-Ben; Jou, Jwo-Huei; Grigalevičius, Saulius. Aryl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as efficient materials for hole transporting layers of OLEDs // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2011, Vol. 161, iss. 21-22, p. 2466-2470. [ISI Web of Science].
3. Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Sahoo, Snehasis; Griniene, Raimonda; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jou, Jwo-Huei. Solution-processable naphthalene and phenyl substituted carbazole core based hole transporting materials for efficient organic light-emitting diodes // *Journal of Materials Chemistry C*. ISSN 2050-7526. 2017, vol. 5, p. 9854-9864. [ISI Web of Science].
4. Chang, Chih-Hao; Grinienė, Raimonda; Su, Yu-De; Yeh, Chia-Chi; Kao, Hao-Che; Gražulevičius, Juozas Vidas; Volyniuk, Dmytro; Grigalevičius, Saulius. Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host // *Dyes and pigments*. ISSN 0143-7208. 2015, vol. 122, p. 257-263. [ISI Web of Science].
5. Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Baranauskytė, Urtė; Xie, Z.; Zhang, B.; Gelžinis, A.; Grigalevičius, Saulius. New electroactive polymers with electronically isolated 3,6,9- triarylcarbazole units as efficient hole transporting materials for organic light emitting diodes // *Optical materials*. ISSN 0925-3467. 2017, vol. 66. p. 230-235. [ISI Web of Science].

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės sąrašo leidiniuose

- I. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. Phenoxazine and N-phenyl-1-naphthylamine-based enamines as hole-transporting glass-forming materials // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2009, Vol. 159, iss. 11, p. 1014-1018. [Web of Science].
- II. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N,N'-Diphenyl-1,4-phenylenediamine-based enamines containing reactive functional groups as building blocks for electro-active polymers // *Designed Monomers & Polymers*. Leiden : VSP BV, Brill Academic Publishers. ISSN 1385-772X. 2009, Vol. 12, no. 6, p. 579-587. [Web of Science].
- III. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N-(2,2-Diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-based derivatives as hole-transporting glass-forming materials // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2009, Vol. 159, iss. 5-6, p. 487-491. [Web of Science].
- IV. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. N,N'-Bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidines with reactive functional groups as hole-transporting glass-forming materials // *Journal of Optoelectronics and Advanced Materials*. Bucharest-Magurele : National Institute of Research & Development for Optoelectronics. ISSN 1454-4164. 2009, Vol. 11, no. 11, p. 1605-1610. [Web of Science].
- V. Paspirgėlytė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas. Monomers and polymers of indole-based enamines as amorphous electro-active materials // *Reactive & Functional Polymers*. ISSN 1381-5148. 2009, Vol. 69, iss. 3, p. 183-188. [Web of Science].
- VI. Grinienė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Tseng, K.Y.; Wang, Wei-Ben; Jou, Jwo-Huei; Grigalevičius, Saulius. Aryl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as efficient materials for hole transporting layers of OLEDs // *Synthetic Metals*. Lausanne : Elsevier B.V. ISSN 0379-6779. 2011, Vol. 161, iss. 21-22, p. 2466-2470. [Web of Science].
- VII. Kumar, Sudhir; An, Chih-Chia; Sahoo, Snehasis; Griniene, Raimonda; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jou, Jwo-Huei. Solution-processable naphthalene and phenyl substituted carbazole core based hole transporting materials for efficient organic light-emitting diodes // *Journal of Materials*

Chemistry C. ISSN 2050-7526. 2017, vol. 5, p. 9854-9864. [Web of Science].

- VIII. Grinienė, Raimonda; Liu, L.; Tavgenienė, Daiva; Sipavičiūtė, Diana; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, B.; Grigalevičius, Saulius. Polyethers with pendent phenylvinyl substituted carbazole rings as polymers for hole transporting layers of OLEDs // Optical materials. ISSN 0925-3467. 2016, vol. 51, p. 148-153. [Web of Science].
- IX. Chang, Chih-Hao; Grinienė, Raimonda; Su, Yu-De; Yeh, Chia-Chi; Kao, Hao-Che; Gražulevičius, Juozas Vidas; Volyniuk, Dmytro; Grigalevičius, Saulius. Efficient red phosphorescent OLEDs employing carbazole-based materials as the emitting host //Dyes and pigments. ISSN 0143-7208. 2015, vol. 122, p. 257-263. [Web of Science].
- X. Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Baranauskytė, Urtė; Xie, Z.; Zhang, B.; Gelžinis, A.; Grigalevičius, Saulius. New electroactive polymers with electronically isolated 3,6,9- triarylcarbazole units as efficient hole transporting materials for organic light emitting diodes //Optical materials. ISSN 0925-3467. 2017, vol. 66. p. 230-235. [Web of Science].

Konferencijų pranešimų medžiagoje

1. Grinienė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Wang, Wei-Ben; Lai, Y-Ming; Jou, Jwo-Huei. Indole and phenylenediamine based enamines as hole transporting materials for oleds // Baltic Polymer Symposium 2010: Palanga, September 8-11, 2010: programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University. Kaunas: Technologija, 2010, ISBN 9789955258384. p. 120.
2. Grinienė, Raimonda; Sipavičiūtė, Diana; Grigalevičius, Saulius. New carbazole-based oligomers as electroactive materials for oleds // Baltic polymer symposium 2014: Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014: program and abstracts / Tallinn University of Technology. Tallinn : Tallinn University of Technology, 2014. p. 87.
3. Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Grigalevičius, Saulius. Polymers containing isolated phenylvinyl substituted carbazole rings as electroactive materials for OLEDs//8th International Conference on Times of Polymers (TOP) and Composites Location: Naples, Italy, Jun 19-23, 2016: AIP Conference proceedings/ Melville, NY: AIP Publishing, 2016, ISSN 0094-243X , vol. 1736, article 020137.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ NESUSIJUSIŲ SU DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazės sąrašo leidiniuose

1. Grigalevičius, Saulius; Tavgeniene, Daiva; Krucaite, Gintare; Griniene, Raimonda; Wang, Yen-Po; Tsai, Shang-Ru; Chang, Chih-Hao. (Bi)phenyl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as low cost hole transporting materials for efficient red PhOLEDs // *Dyes and pigments*. Oxford : Elsevier. ISSN 0143-7208. eISSN 1873-3743. 2018, vol. 159, p. 173-178.
2. Grigalevičius, Saulius; Tavgeniene, Daiva; Krucaite, Gintarė; Blazelevičius, Dovydas; Griniene, Raimonda; Lai, Yi-Ning; Chiu, Hao-Hsuan; Chang, Chih-Hao. Efficient blue and green phosphorescent OLEDs with host material containing electronically isolated carbazolyl fragments // *Optical materials*. Amsterdam : Elsevier. ISSN 0925-3467. eISSN 1873-1252. 2018, vol. 79, p. 446-449.
3. Grigalevičius, Saulius; Tavgenienė, Daiva; Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Li, Wei-Cheng; Luo, Dian; Chang, Chih-Hao. 9,9'-bis(2,2-diphenylvinyl)[3,3']bicarbazole as low cost efficient hole transporting material for application in red PhOLEDs // *Dyes and Pigments*. Oxford : Elsevier. ISSN 0143-7208. eISSN 1873-3743. 2018, Vol. 152, p. 100-104.
4. Woon, Kai Lin; Hasan, Zainal A.; Ong, Bee Kian; Ariffin, Azhar; Grinienė, Raimonda; Grigalevičius, Saulius; Chen, Show-An. Triplet states and energy back transfer of carbazole derivatives // *RSC advances*. Cambridge : Royal Society of Chemistry. ISSN 2046-2069. 2015, vol. 5, iss. 74, p. 59960-59969.
5. Zaleckas, Ernestas; Grinienė, Raimonda; Stulpinaitė, Beatričė; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Xie, Zhi-Yuan; Schab-Balcerzak, E; Kamarauskas, Egidijus; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. Electroactive polymers containing pendant harmene, phenoxazine or carbazole rings as host materials for OLEDs // *Dyes and pigments*. Oxford : Elsevier Science. ISSN 0143-7208. 2014, Vol. 108, p. 121-125.
6. Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Tomkevičienė, Aušra; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Zhang, Baohua; Xie, Zhi-Yuan; Grigalevičius, Saulius. Twin derivatives containing two 9-alkylcarbazol-3-yl fragments as new electro-active materials for organic light-emitting diodes // *Optical materials*. Amsterdam : Elsevier Science. ISSN 0925-3467. 2013, vol. 36, iss. 2, p. 444-448.
7. Rasmaitė, Donata; Grinienė, Raimonda; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Zhang, Baohua; Xie, Zhi-Yuan; Grigalevičius, Saulius. Syntheses and characterization of 6,6'-diaryl-9,9'-dialkyl[3,3']bicarbazoles as materials for electroluminescent devices // *Optical materials*. Amsterdam : Elsevier Science. ISSN 0925-3467. 2013, Vol. 35, iss. 12, p. 2072-2076.

-
8. Grinienė, Raimonda; Kručaitė, Gintarė; Gražulevičius, Juozas Vidas; Liu, L.; Xie, Zhi-Yuan; Zhang, Baohua; Grigalevičius, Saulius. Twin derivatives of 3-arylcarbazoles as efficient hole transporting amorphous materials // Optical materials. Amsterdam : Elsevier Science. ISSN 0925-3467. 2013, vol. 35, no. 3, p. 553-557.
 9. Kručaitė, Gintarė; Grinienė, Raimonda; Tavgenienė, Daiva; Pučkytė, Gabija; Gražulevičius, Juozas Vidas; Hsieh, Y.C.; Chen, Y.L.; Jou, Jwo-Huei; Grigalevičius, Saulius. 3-Aryl substituted 9-alkylcarbazoles as tailored building blocks for hole transporting materials of OLEDs // Synthetic metals. Lausanne : Elsevier. ISSN 0379-6779. 2012, Vol. 162, iss. 13-14, p. 1079-1083.
 10. Paspirgelytė, Raimonda; Žostautienė, Rasa; Buika, Gintaras; Gražulevičius, Juozas Vidas; Grigalevičius, Saulius; Jankauskas, Vygintas; Chen, C.C.; Chung, Y.C.; Wang, W.B.; Jou, J.H. Indole and phenylenediamine based enamines as amorphous hole-transporting materials // Synthetic metals. Lausanne : Elsevier Science SA. ISSN 0379-6779. 2010, vol. 160, no. 1-2, p. 162-168.
 11. Paspirgelytė, Raimonda; Vaitkevičienė, Violeta; Grigalevičius, Saulius; Gražulevičius, Juozas Vidas; Jankauskas, Vygintas; Linonis, Vitas. [3,3']Bicarbazolyl-based enamines as hole-transporting materials // Journal of Optoelectronics and Advanced Materials. Bucharest-Magurele : National Institute of Research & Development for Optoelectronics. ISSN 1454-4164. 2008, Vol. 10, no. 10, p. 2782-2786.

Acknowledgement

The author is thankful to the Royal Society of Chemistry, "Elsevier", National Institute of Research & Development for Optoelectronics (Bucharest-Magurele) and Taylor and Francis Group for permissions to use copies of the published papers in the dissertation.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ KOPIJOS