



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Naujos struktūros elektroaktyvios medžiagos organiniams šviestukams**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Dovydas Blaževičius**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Saulius Grigalevičius**

Vadovas

---

**Kaunas, 2020**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos universitetas

# **Naujos struktūros elektroaktyvios medžiagos organiniams šviestukams**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Dovydas Blaževičius**

Projekto autorius

**Prof. Dr. Saulius Grigalevičius**

Vadovas

**Dr. Rasa Keruckienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2020**





**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03  
2020 m. balandžio mėn. 22 d.

2020 m. balandžio mėn. 22 d.

**Baigiamojo magistro projekto užduotis**

Projekto tema Naujos struktūros elektroaktyvios medžiagos organiniams šviestukams

Darbo tikslas ir uždaviniai 

Tikslas: Susintetinti naujas elektroaktyvias bipolines medžiagas su fenoksazino, karbazolo ar bikarbazolo fragmentais, ištirti jų termines bei optoelektrines savybes, parodančias potencialą medžiagoms būti panaudotoms organiniuose šviestukuose.
--

Uždaviniai: Susintetinti naujas bipolines medžiagas su fenoksazino ar substitučiuoto karbazolo fragmentais kaip potencialias matricų medžiagas fosforescuojantiems organiniams šviestukams. Susintetinti substitučiuoto karbazolo junginius kaip potencialius termiškai aktyvuojamas uždelstosios fluorescencijos efektu pasižyminčius emiterius. Ištirti naujų darinių termines ir optoelektrines savybes, o tinkamų savybių kompleksu pasižyminčias medžiagas išbandyti organiniuose šviestukuose. Sudaryti alkilsubstitučiuotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.

Reikalavimai ir sąlygos 

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

Vadovas / Vadovė Prof. Dr. Saulius Grigalevičius 2020.02.03  
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Dovydas Blaževičius 2020.02.03  
(studento vardas, pavardė) (parašas, data)

Blaževičius, Dovydas. Naujos struktūros elektroaktyvios medžiagos organiniams šviestukams. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Saulius Grigalevičius; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: Organiniai puslaidininkiai, organinis šviestukas, matrica, emiteris, termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.

Kaunas, 2020. 71 p.

## Santrauka

Nors fosforescuojantys organiniai šviestukai suteikia teorinę galimybę pasiekti iki 100% siekiantį vidinį kvantinį efektyvumą, dabartinės technologijos stipriai atsilieka nuo tokio skaičiaus. Tolimesniam technologijos plėtojimui būtina kurti naujas, vis pranašesnes medžiagas ir jas pritaikyti konstruojant efektyvesnius prietaisus. Viena iš pagrindinių šio darbo temų buvo gilinimasis į labai svarbią organinių šviestukų sudedamąją dalį – matricą. Projekto metu susintetinti ir charakterizuoti polieteriai, turintys piridinil- pakeistus karbazolo žiedus. Polimeras, pasižymėjęs geresnėmis amorfinių sluoksnių formavimo savybėmis, buvo išbandytas kaip matrica žalią šviesą skleidžiančiuose organiniuose šviestukuose. Geriausias charakteristikas demonstravęs prietaisas, esant apšvietimui reikalingam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, pasiekė 11,7 cd/A srovės efektyvumą bei 5,4 lm/W energinį efektyvumą. Taip pat naujos struktūros matricų kūrimo metu buvo pasitelktas ir kitas elektronų donoras. Susintetinti ir charakterizuoti fenoksazino junginiai, ištirtos jų terminės ir optoelektrinės savybės. Dariniai išbandyti kaip matricos žaliai fosforescuojančiuose prietaisuose. Efektyviausias įrenginys turėjo 3-[di(9-etil-3-karbazolil)metil]-10-heksilfenoksazino matricą, prietaiso išorinis kvantinis ir srovės efektyvumas atitinkamai siekė 5,9 % ir 18,3 cd/A, o maksimalus skaistis viršijo 5360 cd/m<sup>2</sup>.

Trečioji organinių šviestukų karta, pasižyminti termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos efektu, suteikia galimybę pasiekti iki 100 % siekiantį vidinį kvantinį efektyvumą, sunkiųjų metalų kompleksus pakeičiant organiniais junginiais. Be to, šios kartos prietaisuose šviesos generavimo metu sumažinama tripletinių sužadintųjų būsenų egzistavimo trukmė, todėl išvengiama nepageidautino reiškinio, būdingo antros kartos prietaisams – tripletinių būsenų naikinimo. Šio darbo metu buvo susintetinti ir charakterizuoti nauji termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižymintys bikarbazolo junginiai, turintys benzofenono fragmentą. Ištyrus medžiagų termines ir morfologines savybes paaiškėjo, kad jie visi yra amorfiniai dariniai, pasižymintys aukštomis stiklėjimo temperatūromis. Iš pagamintų prototipų geriausiai pasirodė prietaisas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo 15 % emiterio 4,4'-di(9'-oktil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenono. Išorinis kvantinis, srovės ir energinis efektyvumas atitinkamai siekė 4,0 %, 9,1 cd/A ir 7,9 lm/W, o maksimalus skaistis viršijo 2630 cd/m<sup>2</sup>.

Magistro baigiamojo projekto metu sudaryta rekomendacinė alkil- substituotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų gamybos technologinė schema, įvertinti sintezėje naudotų medžiagų keliami pavojai, aprašyta darbų sauga.

Blaževičius, Dovydas. New Structure Electroactive Materials for Organic Light Emitting Diodes. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Saulius Grigalevičius; The Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Organic semiconductors, organic light emitting diode, host materials, emitter, thermally activated delayed fluorescence.

Kaunas, 2020. 71 p.

### Summary

In theory, phosphorescent organic light emitting diodes could reach internal quantum efficiencies of up to 100%. Despite that, technology used today lagging far behind theoretical maximum. To further develop this type of light generating appliances it is essential to design and synthesize new materials with better properties and to apply them in new structure efficient devices. In this work, new polyethers containing pyridinyl-substituted carbazole rings were synthesized and characterised. Best device showed 11.7 cd/A current efficiency and 5.4 lm/W power efficiency at 1000 cd/m<sup>2</sup> luminance, which is used for illumination purposes. During this project another electron donor was used. Phenoxazine-based derivatives were synthesized and characterized. Thermal and optoelectrical properties of objective materials were investigated and suitable materials were used as hosts in green organic light emitting devices. Peak performance was demonstrated by a device using 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexilphenoxazine host. Diode exhibited maximum luminance of over 5360 cd/m<sup>2</sup>, external quantum efficiency and current efficiency was 5.9% and 18.3 cd/A, respectively.

Third generation organic light emitting diodes could reach internal quantum efficiency of 100% using thermally activated delayed fluorescence deploying fully organic materials instead of heavy metal complexes, which were used in second generation (phosphorescent) devices. By using this mechanism of photon generation lifetime of triplet excited states typically is shorter and undesirable process of triplet-triplet annihilation could be avoided. During this project, new structure TADF materials using benzophenone base and alkyl-substituted bicarbazole were synthesized and characterized. After assessing thermal and morphological properties of new derivatives it was discovered that all objective materials were fully amorphous with high glass transition temperatures. All compounds were tested as emitters in organic light emitting devices. Best overall performance was demonstrated by device using 15 % of 4,4'-bis(9'-octyl-[3,3']-bicarbazol-9-yl)benzophenone emitter doped in a host. External quantum, current and power efficiency peaked at 4,0%, 9,1 cd/A and 7,9 lm/W, respectively.

During the master's final degree project technological scheme for the production of benzophenones with alkyl-substituted bicarbazole fragments was developed. Based on health risk factors of materials needed in the synthesis occupational safety recommendations were described.

## Turinys

<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Ižanga.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros apžvalga .....</b>	<b>12</b>
1.1. Medžiagos fosforescuojančių organinių šviestukų matricoms.....	12
1.2. Termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos technologijos emiteriai .....	21
<b>2. Eksperimentinė dalis .....</b>	<b>26</b>
2.1. Medžiagos ir metodai .....	26
2.1.1. Naudota aparatūra.....	26
2.1.2. Naudotos medžiagos.....	26
2.1.3. Eksperimentų aprašymas .....	27
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	40
2.2.1. Matricų, turinčių piridinil- pakeistus karbazolo žiedus, sintezė ir charakterizavimas	40
2.2.2. Fenoksazino su elektronų akceptoriniais ar donoriniais fragmentais matricų sintezė ir	
charakterizavimas .....	43
2.2.3. Alkil- substituotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų, skirtų TADF technologijos	
emiteriams, sintezė ir charakterizavimas.....	50
<b>3. Rekomendacijos.....</b>	<b>58</b>
3.1. Alkil- substituotais bikarbazolo fragmentais pakeistų benzofenonų gamybos technologinė	
schema .....	58
<b>4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....</b>	<b>61</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>65</b>
<b>Autoriaus mokslinių publikacijų sąrašas .....</b>	<b>66</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>68</b>
<b>Priedai.....</b>	<b>72</b>
<b>Su darbu susijusių mokslinių publikacijų kopijos.....</b>	<b>72</b>

## Santrumpų sąrašas

- $\Delta E_{ST}$  – skirtumas tarp singletinių ir tripletinių sužadintųjų būsenų energijų;
- Ar – aromatiniai protonai;
- BMR – branduolių magnetinis rezonansas;
- CBP – 4,4'-di(N-karbazolil)-1,1'-bifenilas;
- $CDCl_3$  – deuteriuotas chloroformas;
- d – dubletas;
- dd – dubletų dubletas;
- DMF – N,N-dimetilformamidas;
- DMSO – dimetilsulfoksidai;
- DPEPO – di[2-(difenilfosfin)fenil]eterio oksidas;
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
- $E_T$  – tripletinės būsenos energija;
- EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;
- FIrpic – di[2-(4,6-difluorfenil)piridinato- $C^2,N$ ](pikolinato)iridis(III);
- IR – infraraudonųjų spindulių spektroskopija;
- Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac) – di(2-metildibenzo[f,h-]chinoksalino)(acetilacetonato)iridis(III);
- $I_p$  – jonizacijos potencialas;
- Ir(piq)<sub>2</sub>(acac) – di[2-(1-izochinolinil-N)fenil-C](2,4-pentandionato- $O^2,O^4$ )iridis(III);
- Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) – di[2-(2-piridinil-N)fenil-C](2,4-pentandionato- $O^2,O^4$ )iridis(III);
- Ir(ppy)<sub>3</sub> – tri[2-fenilpiridinato- $C^2,N$ ]iridis(III);
- ITO – indžio-alavo oksidas;
- $K_{RISC}$  – atvirkštinis tarpsisteminio perėjimo koeficientas;
- LiF – ličio fluoridas;
- m – multipletas;
- mCBP – 3,3'-di(9-karbazolil)-1,1'-bifenilas;
- m.d. – milijoninės dalys;
- $M_n$  – vidutinė skaitinė molekulinė masė;



MS – masių spektrometrija;

$M_w$  – vidutinė masinė molekulinė masė;

OLED – organinis šviesos diodas;

PE – energinis efektyvumas;

PEDOT:PSS – poli(3,4-etilendioksitiofen):poli(stirensulfonatas);

PDI – polidisperiškumo indeksas;

PHOLED – fosforescuojantis organinis šviesos diodas;

RISC – atvirkštinis tarpsisteminis perėjimas;

s – singletas;

t – tripletas;

TADF – termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija;

TAPC – 4-(di-(N,N-ditolilamino)fenil)cikloheksanas;

$T_D$  – destrukcijos temperatūra;

TGA – termogravimetrinė analizė;

THF – tetrahidrofuranas;

$T_{lyd}$  – lydymosi temperatūra;

TmPyPb – 1,3,5-tri(m-3-piridinilfenil)benzenas;

$T_S$  – stiklėjimo temperatūra;

## Ižanga

Organiniai šviesos šaltiniai, kaip pamaina neorganiniams prietaisams, gauna vis daugiau dėmesio iš mokslininkų bei stambių įmonių dėl jų teikiamų privalumų kaip kompaktiškumas, energinis ekonomiškas, pigi gamyba, ypač platus skleidžiamos spalvos spektras ar lankstumas. Be to, keičiant organinių šviestukų sluoksnių sudėtį juos galima pritaikyti įvairioms panaudojimo sritims. Nors organinių puslaidininkų vaizduokliai bei telefonų ekranai jau yra plačiai komercializuoti, didelio ploto apšvietimo prietaisų masinė gamyba dar tik planuojama. Pirmieji, fluorescuojantys, organiniai šviestukai šviesos emisijai naudojo tik singletinius eksitonus, todėl teorinis maksimalus vidinis kvantinis efektyvumas siekė tik 25 %, o realūs prietaisai buvo nepajėgūs konkuruoti su komerciniais įrenginiais. Proveržis organinių šviestukų srityje įvyko atsiradus fosforescuojantiems antros kartos prietaisams, kurie suteikė galimybę pasiekti iki 100 % vidinį kvantinį efektyvumą, šviesos emisijai panaudojant tiek singletinius, tiek tripletinius sužadintuosius būvius. Deja, realiomis sąlygomis tokie efektyvumai nėra lengvai pasiekiami. Charakteristikos labai pagerėjo sukūrus naujus tripletinius emiterius, gebančius efektyviai konvertuoti elektros srovę į fotonus. Visgi, šie naujieji prietaisai kenčia nuo nesubalansuotos krūvininkų pernašos, sukeliančios tripletinių būsenų naikinimą bei nespindulinę eksitonų rekombinaciją. Siekiant efektyvumą kuo labiau priartinti prie teorinio maksimumo, emiterius būtina disperguoti matricose, kurios pasižymėtų bipoline krūvininkų pernaša, aukštesne nei emiterio tripletinės sužadintosios būsenos verte, gebėjimu sudaryti stabilus amorfinius sluoksnius, aukštomis stiklėjimo temperatūromis bei geru terminiu atsparumu. Ypač perspektyvios yra matricos su karbazolo ar fenoksazino fragmentais dėl jų aukštų tripletinių būsenų verčių, mažų konjuguotų sistemų, terminio bei cheminio atsparumo. Šiuos puikiomis elektrondonorinimės sąvybėmis pasižyminčius fragmentus vienoje molekulėje kombinuojant su elektronų akceptorinėmis grupėmis galima sukurti perspektyvias medžiagas matricoms, kurios smarkiai prisidėtų prie tolimesnio technologijos tobulinimo.

Tobulėjant antros kartos prietaisams buvo susirūpinta dėl kelių sunkiai išsprendžiamų fosforescuojančių organinių šviestukų problemų. Pirmoji yra ilgai egzistuojančios tripletinės sužadintosios būsenos, kurios sukelia nepageidaujamą, bendrą prietaiso efektyvumą bei ilgaamžiškumą mažinantį tripletinių būsenų naikinimą. Antroji – retųjų metalų naudojimas emiterių struktūroje. Žaliava tokių junginių gamybai yra brangi, jos resursas žemėje ypač ribotas, o emiterių utilizavimas gali būti gana taršus. Negana to, griežta kompleksio geometrija smarkai riboja naujų fosforescuojančių emiterių sintezės galimybes. Vilties išspręsti abejas minėtas problemas suteikė trečioji organinių šviestukų karta, naudojanti termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos fotonų generavimo mechanizmą. Šie prietaisai taip pat įgalina iki 100 % siekiantį vidinį kvantinį efektyvumą sugerdami aplinkos šilumą, kuri suteikia energijos fotonų negeneruojantiems tripletinės sužadintosios būsenos elektronams peršokti į šiek tiek aukštesnės energijos singletinį sužadintąjį būvį ir tik tada rekombinuoti išspinduliuojant fotoną. Norint, kad trečiosios kartos prietaisų efektyvumas pralenktų antrosios kartos prietaisus, būtina kurti naujus organinius emiterius, kurie pasižymėtų mažu energetiniu skirtumu tarp singletinių ir tripletinių sužadintųjų būsenų energetinių lygmenų, terminiu ir cheminiu atsparumu bei gebėjimu sudaryti stabilus amorfinius sluoksnius su aukštomis stiklėjimo temperatūromis. Dažniausiai termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižymintys emiteriai sintetunami vienoje molekulėje sujungiant elektronakceptorines ir donorines grupes. Pastarųjų pasirinkime dominuoja karbazolas bei jo dariniai. Parinkus tinkamus elektronakceptorinius fragmentus galima sukurti pranašesnius trečiosios kartos organinių šviestukų emiterius.

Baigiamojo projekto tikslas – susintetinti naujas elektroaktyvias bipolines medžiagas su fenoksazino, karbazolo ar bikarbazolo fragmentais, ištirti jų termines bei optoelektrines savybes, parodančias potencialą medžiagoms būti panaudotoms organiniuose šviestukuose.

Šio darbo uždaviniai:

1. susintetinti ir charakterizuoti naujos struktūros polimerines medžiagas, turinčias piridinil-pakeistus karbazolo žiedus, ištirti junginių termines ir optoelektrines savybes. Tinkamomis savybėmis pasižyminčius darinius išbandyti fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose kaip matricas ir apibūdinti suformuotų prietaisų charakteristikas.

2. susintetinti ir charakterizuoti naujos struktūros medžiagas matricoms fenoksazino pagrindu, turinčias elektronų akceptorinius ar donorinius pakaitus, ištirti junginių termines ir optoelektrines savybes. Tinkamomis savybėmis pasižyminčius darinius išbandyti fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose kaip matricas ir apibūdinti suformuotų prietaisų charakteristikas.

3. susintetinti ir charakterizuoti naujus termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižyminčius junginius substituoto bikarbazolo pagrindu, ištirti gautųjų junginių termines ir morfologines savybes, tinkamų savybių kompleksu pasižyminčius darinius išbandyti kaip emiterius organiniuose šviestukuose ir apibūdinti suformuotų prietaisų charakteristikas.

4. sudaryti alkil- substituotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, gamyboje naudotų junginių keliamus pavojus.

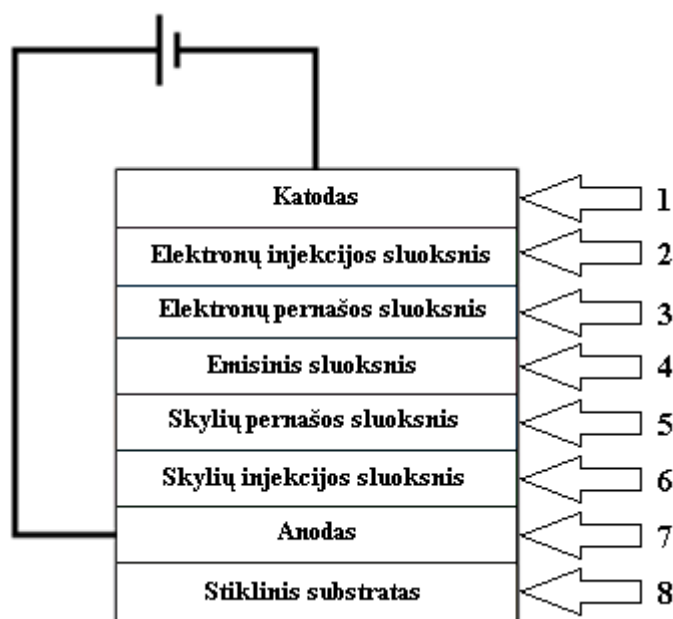
## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Medžiagos fosforescuojančių organinių šviestukų matricoms

Būtinybė sukurti energiją taupanti, draugišką aplinkai ir pigų dirbtinį apšvietimo šaltinį, kuris pasižymėtų geromis spalvinėmis savybėmis skirtingoms pritaikymo sritims, pritraukė didelį pramonės ir akademinės bendruomenės susidomėjimą. Nuo pat organinių šviestukų atradimo 1987-aisiais metais ši technologija tapo viena intensyviausių šviesos emisijos tyrimų sričių<sup>1</sup>. Organinių šviesą skleidžiančių diodų (OLED) technologija turi didelį potencialą būti pritaikoma plokščių ekranų vaizduoklių bei apšvietimo srityse. Didžiosioms elektronikos kompanijoms, kaip „Sony“ ar „Samsung electronics“, jau pavyko įvesti į rinką OLED technologijos pagrindu sukurtus televizorius, o apšvietimo technologijų įmonės „Osram“ ir „Philips“ ateityje planuoja komercializuoti didelio ploto OLED šviesos šaltinius. Šiuo metu aprašytų technologijų naudojimą riboja gana nedideli tokių prietaisų efektyvumai, kuriuos nulemia organinių medžiagų, naudojamų prietaisuose, savybės. Prieš atrandant fosforescuojančių organinių šviestukų technologiją, senieji, fluorescuojančius emiterius turintys OLED prietaisai, nebuvo laikomi gerais šviesos šaltiniais kasdieniam naudojimui. Tai susiję su mažu elektros konversijos į šviesą efektyvumu dėl minėtų emiterių gebėjimo šviesą skleisti tik naudojant singletinių eksitonų spindulinę rekombinaciją. Pagal singletinių ir tripletinių eksitonų pasiskirstymo taisyklę žinoma, kad maksimalus fluorescuojančių OLED prietaisų vidinis kvantinis efektyvumas gali siekti 25 %. Kadangi fotonus sugeneruoja apie 20 % eksitonų, gaunamas vos 5 % siekiant išorinį kvantinį efektyvumą (EQE), o su tokia žema reikšme yra ypač sudėtinga pasiekti gerą energinį efektyvumą (PE), kuris pranoktų įprastinius šviesos šaltinius, kaip kaitrinės ar fluorescencinės lemputės. Šios efektyvumo lubos stipriai apribojo fluorescuojančių organinių šviestukų pritaikomumą energijos taupymo reikalaujančiose srityse, kaip stacionarus apšvietimas. Fosforescuojančių organinių šviestukų (PHOLED) technologijos, kurioje šviesos emisija gali vykti panaudojant tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus, tobulinimas įveikė fluorescuojančius emiterius naudojančios technologijos efektyvumo ribas – EQE gali siekti 20-30 %. Naudojant įvairias prietaisų formavimo technologijas, galima palengvinti šviesos sklidimą iš emisinio sluoksnio į išorę, taip pasiekiant teorinį maksimalų 34-51 % siekiant EQE. Su tokia aukšta verte PHOLED prietaisai gali būti gaminami kaip energiją taupantys šviesos šaltiniai, kurių PE galėtų mesti rimtą iššūkį komerciniams apšvietimo įrenginiams.

Nuo pat PHOLED prietaisų tyrimų pradininkų S.R. Forresto<sup>2</sup> ir Y.G. Ma<sup>3</sup> dedamos didelės pastangos didinti prietaisų efektyvumą, kuris įvertinamas tokiais pagrindiniais parametrais - EQE ir veikimo įtampa. Minėtų charakteristikų vertės toliau naudojamos įvertinant kitus efektyvumo parametrus. Organiniam šviestukui su pastoviu emisijos spektru srovės efektyvumas (CE) yra tiesiogiai proporcingas EQE, o PE, tiesiogiai parodantis prietaiso energijos taupumą, yra nulemiamas srovės efektyvumo ir veikimo įtampos (V):  $PE = \pi CE/V$ . Mokslininkai visada stengiasi padidinti OLED prietaisų EQE, kartu sumažinant veikimo įtampą. Žinoma, kiti parametrai, kaip prietaiso ilgaamžiškumas ar spalvos grynumas turi didelę įtaką siekiant įrenginius įvesti į pramoninę rinką. Kaip minėta anksčiau, teorinis EQE limitas be papildomų šviesos emisijos didinimo technologijų yra 20-30 %. Nepaisant to, didelė dalis raudoną, žalią, mėlyną ir baltą šviesą skleidžiančių fosforescuojančių organinių šviestukų praktiškai nesiekia 20 % EQE. Taip nutinka dėl medžiagų negebėjimo kokybiškai užtikrinti subalansuotą krūvininkų pernašą ir išvengti tripletinių būsenų naikinimo. Be to, veikimo įtampos limitas bendru sutarimu laikomas aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) energetinių

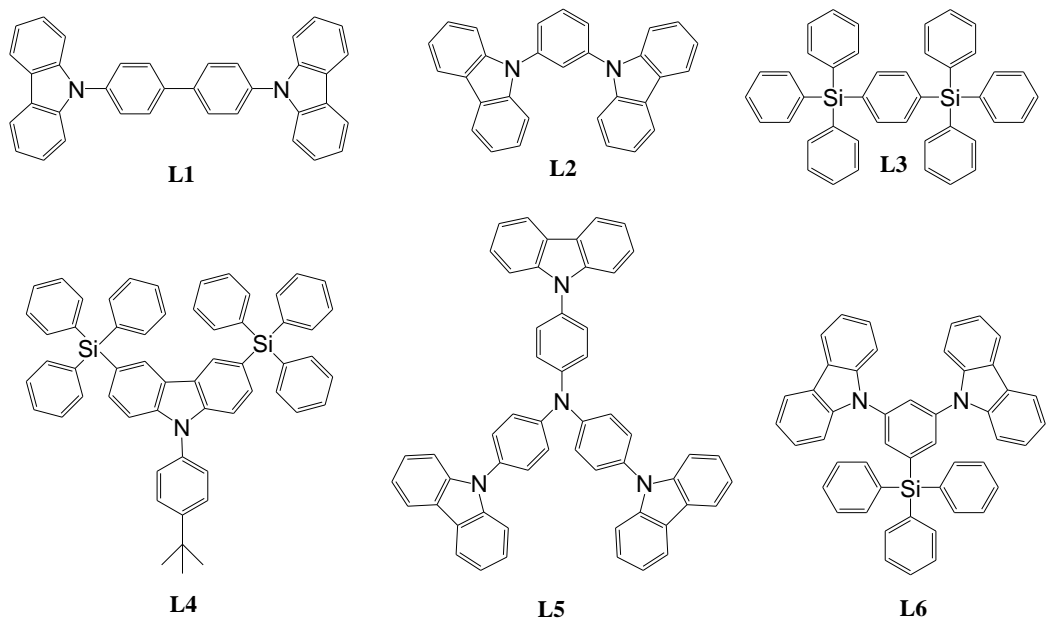
lygmenų verčių skirtumo ir elektronų krūvio santykis. Sumažinti veikimo įtampą iki teorinio minimumo nėra lengva – OLED prietaisai yra daugiasluoksniai, todėl nėra išvengiamas susidūrimas su krūvininkų injekcijos ir transportavimo energetiniais barjeriais, kurie sukelia energinius nuostolius. Šiems nuostoliams kompensuoti, reikia padidinti veikimo įtampą tokio pačio dydžio skaisčiui išgauti. Be to, esant dideliame skaisčiui, įprastai įtampos mažinimo galimybės riboja ir mažas krūvininkų judris organiniuose puslaidininkuose, lyginant su neorganiniais analogais. Ilgą laiką PHOLED prietaisų veikimo įtampos buvo didesnės nei fluorescuojančių organinių šviestukų dėl nepakankamai ištobulintų krūvį pernešančių ir matricų medžiagų. Kruopštus energetinių lygmenų tarp kaimyninių prietaiso sluoksnių kontroliavimas ir aukštu krūvininkų judriu, tinkamais energetiniais lygmenimis pasižyminčių ir morfologiškai bei termiškai stabilių medžiagų kūrimas yra ypač svarbūs darbai, tobulinant PHOLED technologiją ir mažinant veikimo įtampą. Pastaruoju metu buvo pasiektas didelis progresas raudoną, žalią ir mėlyną šviesą skleidžiančiuose PHOLED prietaisuose – EQE jau gali siekti virš 20 % su žemesnėmis veikimo įtampomis, prilygstančiomis teoriniam minimumui, kuris paminėtas anksčiau<sup>4,5,6,7</sup>. Taip pat didelio progreso sulaukta ir baltą šviesą skleidžiančiuose šviestukuose – jau pagaminti prietaisai, kurių PE prilygsta įprastoms fluorescencinėms lempoms<sup>8,9</sup>. Organiniai šviestukai yra daugiasluoksniai prietaisai, kurie gaminami įvairių savo specifinę funkciją atliekančių medžiagų sluoksnius formuojant vienas ant kito vakuuminio išgarinimo ar liejimo iš tirpalų metodais. Tokio prietaiso principinė struktūra pavaizduota 1.1 paveiksle.



1.1 pav. Daugiasluoksnio organinio šviestuko struktūra

OLED prietaisai gaminami ant stiklinio substrato **8** vieną ant kito formuojant organinius sluoksnius, išsidėsčiusius tarp laidininkų **1** ir **7**. Katodo funkciją dažniausiai atlieka metalas, pavyzdžiui, aliuminis, kuris tiekia elektronus į tolimesnius sluoksnius. Tuo metu anodas šiuos elektronus, pratekėjusius pro visus sluoksnius, šalina. Puikus anodo pavyzdys yra indžio – alavo oksidas (ITO). Svarbiausias organinių sluoksnių komponentas yra šviesą spinduliuojantis junginys – emiteris. PHOLED prietaisuose emiterio vieta yra emisiniame sluoksnyje **4**. Šioje technologijoje emiteriais įprastai naudojami sunkiųjų metalų kompleksai. Žalią spalvą skleidžiantys prietaisai dažnai paremti di[2-(2-piridinil-N)fenil-C](acetilacetono)iridžio(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$ ) šviesos emisija, o raudoną bei mėlyną šviesą skleidžiančiuose prietaisuose naudojami kitokios struktūros sunkiųjų metalų kompleksai. Visi kiti prietaisuose naudojami organiniai junginiai (sluoksniai) yra skirti elektros

srovės konversijos į šviesą efektyvumui didinti. Sluoksniai **2** ir **6** yra skirti krūvininkų injekcijai pagerinti. Elektronų injekcijos sluoksnis dažnai formuojamas iš ličio fluorida, o puikus skylių injekcijos sluoksnio medžiagos pavyzdys galėtų būti poli(3,4-etilendioksitiofen): poli(stirensulfonatas) (PEDOT:PSS). Sluoksniai **3** ir **5** skirti sklandžiai krūvininkų pernašai į emisinį sluoksnį. Tyrėjai yra sukūrę daug efektyviai krūvininkų pernašai skirtų junginių, bet galima paminėti plačiai naudojamus komercinius junginius 1,3,5-tri(m-3-piridinilfenil)benzeną (TmPyPb) elektronų pernašai ir di-(4-(N,N-ditolilamino)fenil)cikloheksaną (TAPC) skylių pernašai. Dar vienas labai svarbus PHOLED prietaiso komponentas – matrica. Ji, kartu su joje disperguotu emiteriu, naudojama emisiniame prietaiso sluoksnyje. Tarpusavyje derinant visus minėtus sluoksnius bei jų storius ir tobulinant organiniuose šviestukuose naudojamas medžiagas, siekiama subalansuoti krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį, sumažinti energetinius barjerus tarp kaimyninių sluoksnių ir išvengti nepageidaujamo tripletinių būsenų naikimo. Pasiekus šiuos tikslus, atsirastų galimybė pagaminti ilgaamžius, aukštu efektyvumu pasižyminčius prietaisus. Tarp šių puikias savybes demonstruojančių prietaisų azoto atomus turintys heterocikliniai junginiai atlieka svarbų vaidmenį didinami prototipų efektyvumus ir mažindami veikimo įtampą. Kuriant naujas matricų medžiagas, azoto heterocikliniai fragmentai su stipriomis elektronų donorinėmis savybėmis gali būti sujungti su kitomis elektrondonorinėmis funkcinėmis grupėmis, taip pagaminant vis pranašesnius matricų junginius. Tokios medžiagos bus aprašytos šioje literatūros apžvalgos dalyje. Efektyvios medžiagos PHOLED prietaisų matricoms turėtų pasižymėti aukšta tripletinės būsenos energijos ( $E_T$ ) verte, siekiant užtikrinti gerą energijos perdavimą iš matricos į emiterį ir užkirsti kelią atvirkštiniam egzoterminiam procesui; tinkamu energetinių lygmenų išsidėstymu, atsižvelgiant į kaimyninius sluoksnius; bipoline krūvių pernaša – siekiant subalansuoti elektronų ir skylių pernašą į emisinį sluoksnį, taip pat pasiekti aukštą rekombinacijos efektyvumą ir išplėsti rekombinacijos zoną; gebėjimu sudaryti stabilius amorfinius sluoksnius su aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ ). 1.2 paveiksle pavaizduotos kelios plačiai naudojamos komercinės medžiagos matricoms **L1-L6**:

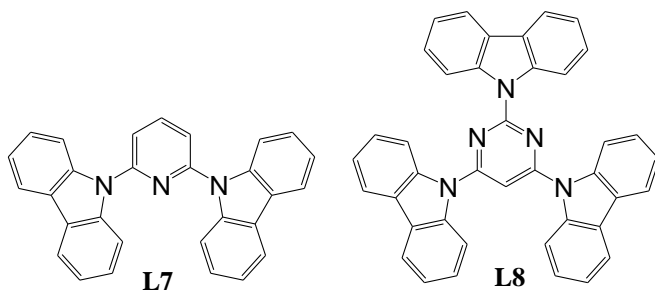


**1.2 pav.** Medžiagų **L1-L6** cheminės struktūros

Šios medžiagos gali būti naudojamos tiek monochromatinę, tiek baltą šviesą skleidžiantiems organiniams šviestukams. Nepaisant šių junginių populiarumo, jie nepasižymi visomis, anksčiau išvardintomis reikalingomis savybėmis. Ypatingas dėmesys turėtų būti atkreiptas į matricas mėlyną

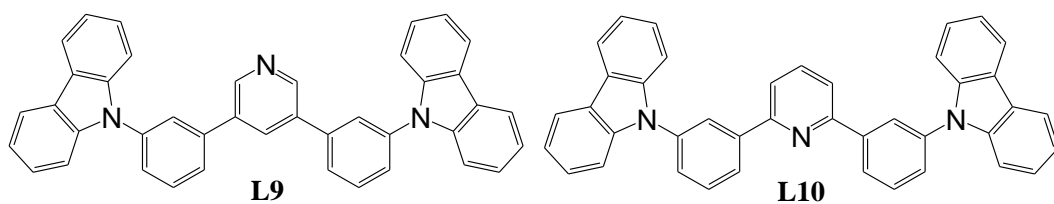
šviesą skleidžiantiems PHOLED prietaisams, dėl sudėtingumo suderinant aukštą tripletinę energiją ir gerą krūvininkų judrį vienoje medžiagoje.

Azoto turintys heterociklai dažniausiai pasižymi elektronų akceptorinėmis savybėmis, o tai rodo jų gebėjimą elektronus transportuoti geriau, nei skyles. Dėl šios priežasties minėtos medžiagos yra dažnai naudojamos elektronų transportavimo sluoksniams formuoti. Kartais azoto heterocikliniai junginiai gali pasižymėti ir elektronų donorinėmis savybėmis. Tokio fragmento pavyzdys galėtų būti karbazolas, prie kurio prijungus elektronakceptorinėmis savybėmis pasižymintį grupę, galima gauti bipoline krūvininkų pernaša pasižymintį junginį – išpildomas vienas iš svarbesnių reikalavimų matricoms. Elektronų akceptorinių ir donorinių grupių pasirinkimas ir jų sujungimo būdas daro didelę įtaką, kuriant naujas matricų medžiagas PHOLED prietaisams. Konjugacijos ilgis molekulėje turi būti griežtai kontroliuojamas – per ilga konjugacija daro neigiamą įtaką matricoms su pageidautina aukšta tripletinės būsenos energijos verte. Karbazolas yra dažnai naudojamas molekulinis fragmentas dėl jo cheminio ir terminio stabilumo, mažos konjuguotos sistemos, aukštos tripletinės būsenos energijos. Dėl šių savybių karbazolo funkcinė grupė yra perspektyvi skylių pernašai<sup>10,11,12</sup>. Mokslininkas Adachi su grupe kaip matricas mėlynos spalvos šviesą skleidžiančiuose organiniuose šviestukuose panaudojo 1.3 paveiksle pavaizduotas medžiagas **L7** ir **L8**, atitinkamai turinčias piridino ir pirimidino elektronakceptorinius fragmentus, emisiniame sluoksnyje jas panaudojant su tripletiniu emiteriu di-[2-(4,6-difluorofenil)piridinato-C<sup>2</sup>,N](pikolinato)iridžiu (III) (FIrpic).



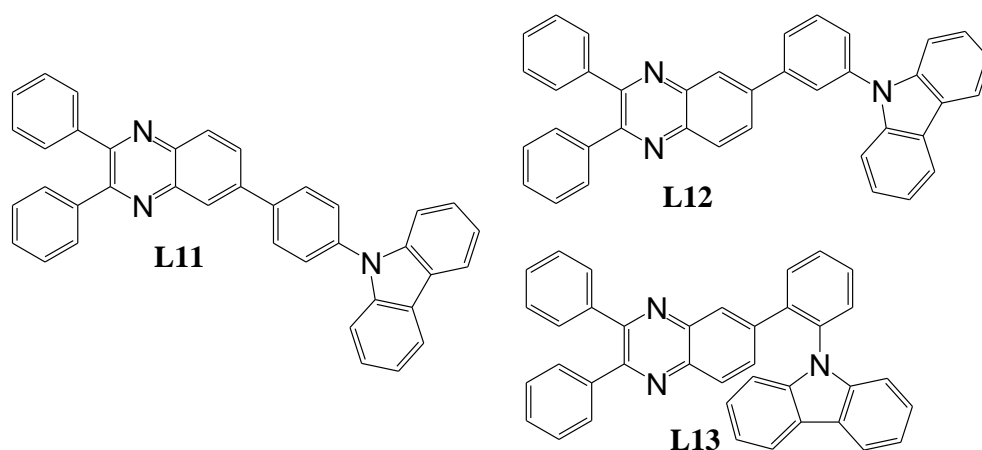
1.3 pav. Medžiagų **L7-L8** cheminės struktūros

Susintetintosios medžiagos pasižymėjo aukštomis  $E_T$  vertėmis, kurios junginiui **L7** siekė 2,93 eV, o dariniui **L8** – 2,89 eV. Dėl puikaus FIrpic emiterio tripletinių eksitonų izoliavimo matricose buvo pasiekta didelė fotoluminescencijos kvantinė išeiga sluoksniuose. Be to, pagal elektroluminescencijos spektrus buvo matyti, kad šviesą skleidžia tik emiteris, taigi matrica energiją emiteriui perduoda efektyviai. Siekiant įvertinti matricų efektyvumus, laboratorijose sukurti prietaisų prototipai. Tyrėjai nustatė, kad maksimalus prietaisų su naujomis matricomis EQE siekė maždaug 6-8 %, esant gana aukštomis veikimo įtampoms. Buvo padaryta išvada, kad dėl gana žemų prietaisų efektyvumų buvo kaltas elektronų pernešančiame sluoksnyje panaudotas nepakankamai efektyvus junginys batofenantrolinas<sup>13</sup>. Karbazolo fragmentai kaip elektronų donoriai naudoti taip pat kituose junginiuose, pavaizduotose 1.4 paveiksle.



1.4 pav. Medžiagų **L9-L10** cheminės struktūros

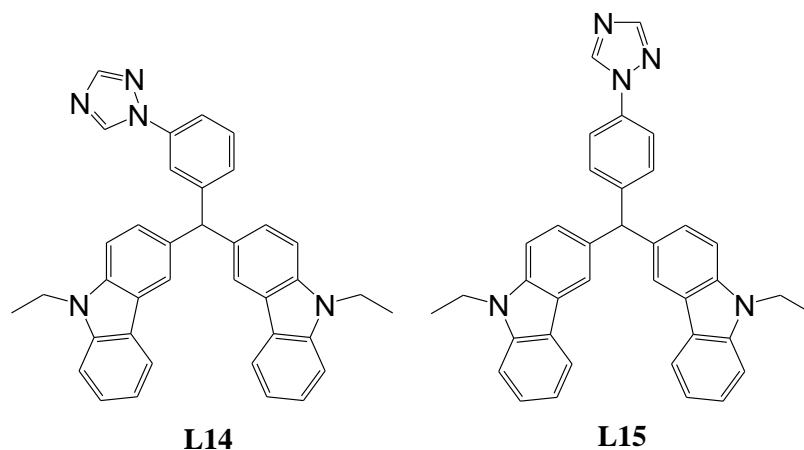
Aukšto efektyvumo mėlyną šviesą skleidžiantys fosforescuojantys organiniai šviestukai buvo sukonstruoti mokslininko S. J. Su grupėje, panaudojus dvi piridino turinčias medžiagas matricoms **L9** ir **L10**. Fenilkarbazolo fragmentai buvo prijungti prie centrinio piridino žiedo 3,5- (**L9**) arba 2,6- (**L10**) padėtyse. Medžiagos pasižymėjo pakankamai aukšta, 2,71 eV siekiančia  $E_T$  verte, kuri yra didesnė už FIrpic emiterio ( $E_T = 2,65$  eV), o tai matricai leidžia sėkmingai izoliuoti tripletinius eksitonus emisiniame sluoksnyje. Prototipai su **L9** matrica pasiekė 19,1 % EQE ir 34,6 lm/W PE. Išbandžius prietaisus su **L10** matrica, EQE pasiekė 24,3 %, o PE padidėjo iki 46,1 lm/W<sup>14</sup>. 1.5 paveiksle pavaizduotos dar kelios efektyvių prietaisų matricų medžiagos. Mokslininko M. Hu ir jo kolegų parengtoje publikacijoje taip pat dominuoja karbazolo elektrondonoriniai fragmentai, o akceptorine grupe buvo parinktas chinoksalinas, prie kurio buvo prijungti du bendrą morfologinį ir terminį stabilumą pagerinantys fenilo pakaitai.



1.5 pav. Medžiagų **L11-L13** cheminės struktūros

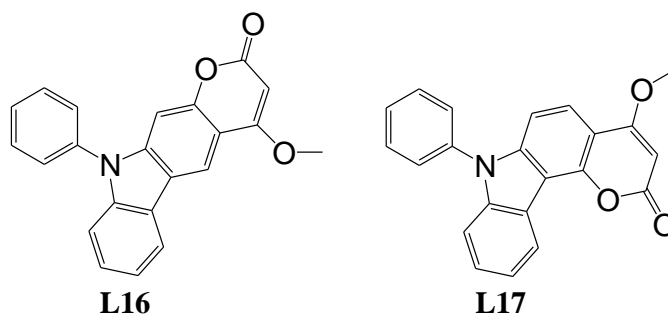
Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu buvo nustatyta, kad medžiagų  $T_s$  siekė nuo 104 °C iki 112 °C. Elektronakceptorinį ir elektrondonorinį fragmentą tyrėjai sujungė fenilo žiedu, kuris leidžia atskirti elektronų ir skylių transportavimo zonas. Išbandžius visas tris susintetintas medžiagas, kurios skiriasi tik jungimo vieta prie skiriančiojo fenilo žiedo, buvo išsiaiškinta, kad efektyviausias yra para- junginys **L11**. Šį darinį panaudojus kaip matricą su raudoną šviesą skleidžiančiu emiteriu di-[2-(1-isochinolinil-N)fenil-C](2,4-pentandionato- $O^2, O^4$ )iridžiu (III) ( $Ir(piq)_2(acac)$ ), prietaisas pademonstravo 21,9 cd/A CE, 15,4 lm/W PE bei 12,2 % EQE vertes<sup>15</sup>. Kartais, norint nutraukti konjuguotą dvigubų ryšių sistemą, tarp akceptorius ir donoro įterpiamas sosis  $sp^3$  hibridizuotas anglies atomas. Tokia strategija junginių **L14** ir **L15**, pavaizduotų 1.6 paveiksle, sintezei buvo parinkta F.Wang vadovaujamoje mokslinėje grupėje, kur elektronų donoru taip pat buvo parinktas karbazolas, o akceptoriumi – triazolo fragmentas. Toks skirtingų fragmentų atskyrimas leido nesumažinti  $E_T$  vertės – abiem junginiam jos vertė siekė 2,95 eV. Etilpakaitai prie karbazolo buvo prijungti siekiant pagerinti medžiagų morfologines savybes. Šis sprendimas pasiteisino – ištyrus darinius DSK metodu buvo nustatyta, kad jie sudaro amorfinius sluoksnius su 105-114 °C siekiančiomis stiklėjimo temperatūromis.





**1.6 pav.** Medžiagų **L14-L15** cheminės struktūros

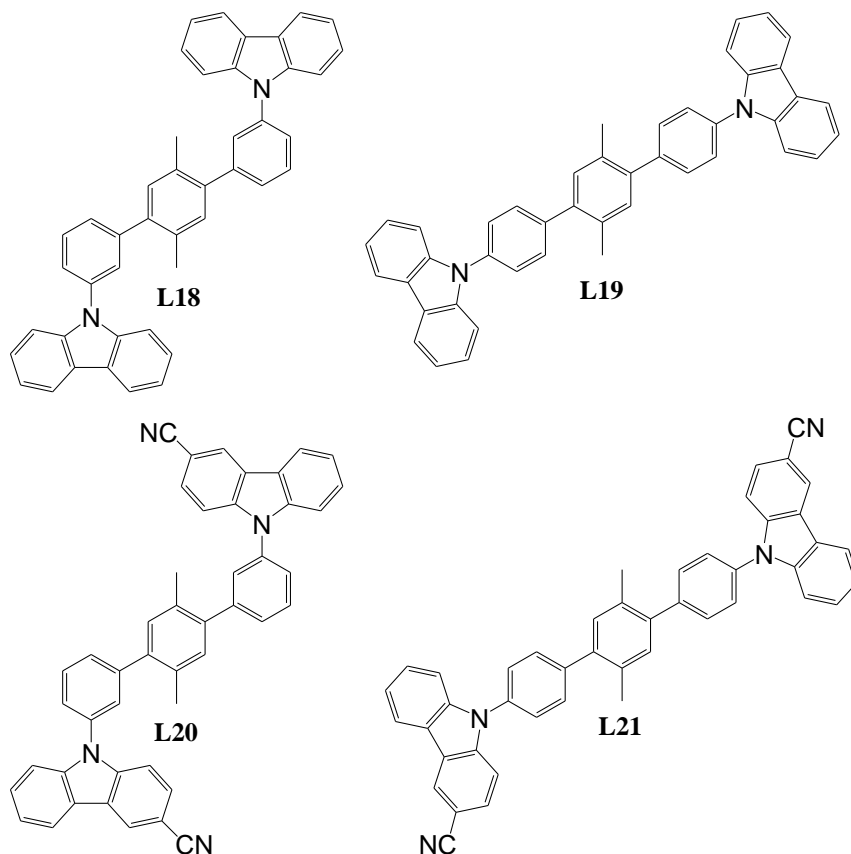
Mokslininkai išbandė naujus junginius **L14** ir **L15** kaip matricas žalią ir mėlyną šviesą skleidžiančiuose prietaisuose. Prietaisai su junginio **L14** matrica pasižymėjo šiek tiek geresnėmis charakteristikomis. Žalią šviesą skleidžiantis prietaisas su tri[2-fenilpiridinato-C<sup>2</sup>,N]iridžio (III) (Ir(ppy)<sub>3</sub>) emiteriu pademonstravo 16,1 % siekiantį EQE, o CE ir PE buvo atitinkamai 54,76 cd/A ir 41,12 lm/W. Mėlyną šviesą skleidžiantis prietaisas su Flrpic emiteriu pademonstravo 11,9 % siekiantį EQE, o CE ir PE atitinkamai siekė 23,78 cd/A ir 17,56 lm/W<sup>16</sup>. Čia vadovaujama mokslinė grupė pristatė karbazolo-pirano darinius raudoną, žalią ir mėlyną šviesą skleidžiantiems OLED prietaisams. Junginių struktūros pavaizduotos 1.7 paveiksle. Ištyrus termines šių medžiagų savybes paaiškėjo, kad jos pasižymi geru terminiu atsparumu – kaitinant azoto aplinkoje, 5 % masės šie junginiai prarado tik esant maždaug 300 °C. Be to, tikslinius darinius ištyrus DSK metodu, jie pademonstravo aukštą stiklėjimo temperatūras, siekiančias 104-119 °C.



**1.7 pav.** Medžiagų **L16-L17** cheminės struktūros

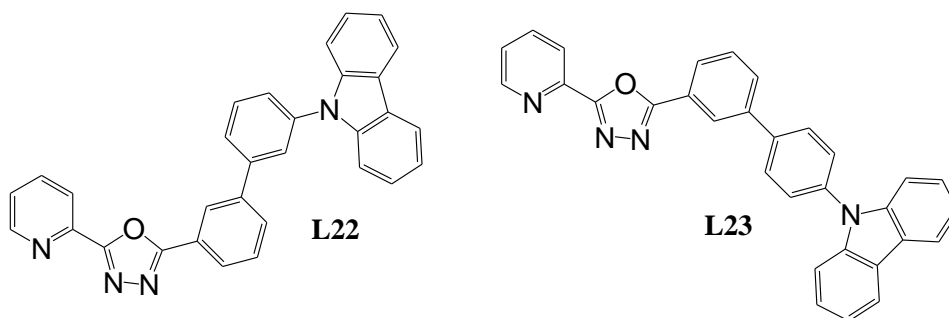
Kadangi šių matricų elektronų akceptoriniai ir donoriniai fragmentai pasižymi aukštomis tripletinės būsenos energijos reikšmėmis, šia savybe pasižymėjo ir galutiniai junginiai – jų  $E_T$  siekė 2,83 eV (**L16**) ir 2,90 eV (**L17**). Mažesne  $E_T$  reikšme pasižymintis junginys buvo tinkamesnis kaip matrica raudoną šviesą skleidžiančiam organiniam šviestukui su di(2-metildibenzo[f,h]chinoksalin) (acetilacetono)iridžio (III) (Ir(MDQ)<sub>2</sub>(acac)) emiteriu. EQE, CE ir PE atitinkamai siekė 11,6 %, 60,7 cd/A ir 73,3 lm/W. Žalią šviesą skleidžiantys prietaisai su matrica **L16** taip pat buvo su šiek tiek geresnėmis charakteristikomis. EQE, CE ir PE atitinkamai siekė 16,8 %, 17,0 cd/A ir 16,6 lm/W. Su mėlyną šviesą skleidžiančiu emiteriu Flrpic geriau derėjo junginio **L17** matrica. Prietaisas pademonstravo labai gerą 18,9 % siekiantį EQE, o CE ir PE atitinkamai siekė 37,1 cd/A ir 38,8 lm/W<sup>17</sup>. Dar vieną gerą pavyzdį matricų medžiagoms sukūrė J. Hui Jun su kolegomis. Kurdami medžiagų struktūrą, jie branduoliu parinko terfenilfragmentą su dviem metilpakaitais. Prie šio

branduolio buvo prijungti karbazolo arba nitrilkarbazolo fragmentai meta- ir para- padėtyse, kaip pavaizduota 1.8 paveiksle.



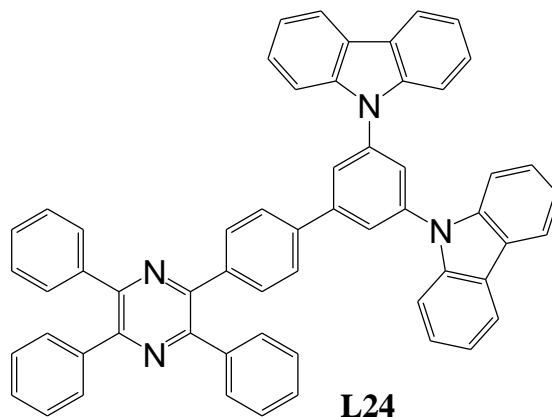
1.8 pav. Medžiagų L18-L21 cheminės struktūros

Meta- padėtyse pakaitus turinčios medžiagos **L18** ir **L20** pasižymėjo aukštesėmis  $E_T$  vertėmis, atitinkamai 2,84 eV ir 2,85 eV. Darinių **L19** ir **L21**  $E_T$  siekė atitinkamai 2,61 eV ir 2,62 eV. Visi junginiai pasižymėjo aukštomis  $T_S$  vertėmis, siekiančiomis 105-140 °C. Tiksliniai dariniai buvo išbandyti kaip matricos mėlyną šviesą skleidžiančiuose PHOLED prietaisuose su emiteriu Flrpic. Efektyvesni pasirodė prietaisai savo struktūroje turintys bipolinius darinius **L20** ir **L21**. Šie du prietaisai pademonstravo labai panašius efektyvumus, bet prietaisas su matrica **L21** pasirodė šiek tiek perspektyvesnis. EQE ir PE atitinkamai siekė 17,7 % ir 29,4 lm/W<sup>18</sup>. Y.Wang su kolegomis parengė kokybišką publikaciją, kurioje aprašytos naujos medžiagos turinčios karbazolo elektrondonorinį fragmentą bei oksadiazolo ir piridino elektronų akceptorines grupes. Šių junginių struktūros pavaizduotos 1.9 paveiksle.



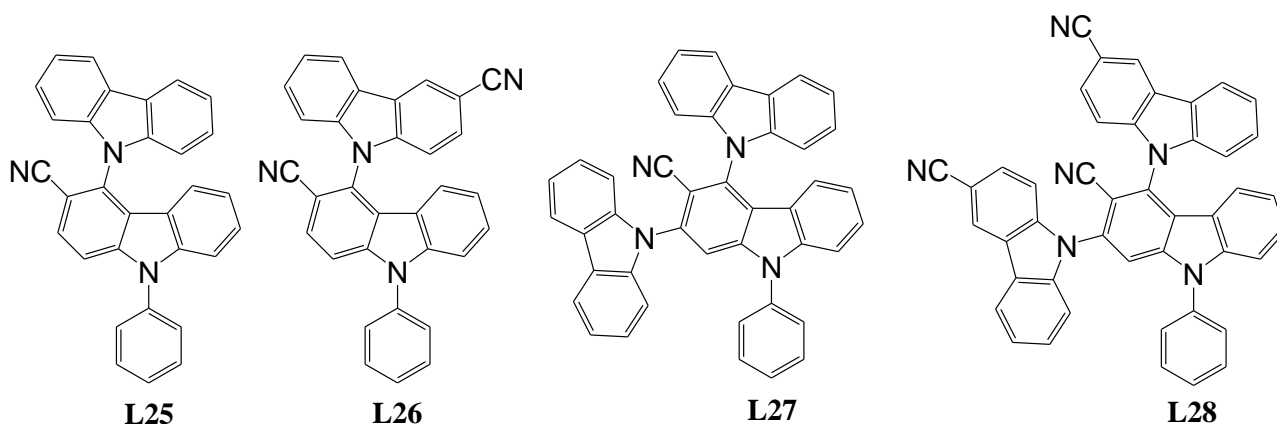
1.9 pav. Medžiagų L22-L23 cheminės struktūros

Ištirus junginių elektronines savybes buvo nustatyta, kad  $E_T$  vertės dariniams **L22** ir **L23** atitinkamai siekė 2,77 eV ir 2,60 eV. Terminių savybių tyrimai padėjo nustatyti junginių  $T_S$ , kuri medžiagai **L22** siekė 90 °C, o darinio **L23**  $T_S$  buvo 98 °C. Nors šie rodikliai ir nesiekia užsibrėžtos 100 °C ribos, galima teigti, kad susintetintos medžiagos yra tinkamos stabilių amorfinių sluoksnių formavimui. Dariniai buvo išbandyti kaip matricos mėlyną ir žalią šviesą skleidžiančiuose PHOLED prietaisuose. Geresnėmis charakteristikomis pasirodė prietaisai savo emisiniame sluoksnyje turintys **L22** matricą. Žalią šviesą skleidžiantis prietaisas pademonstravo 20,8 % siekiantį EQE ir 39,7 cd/A CE. Mėlyną šviesą skleidžiantis prototipas demonstravo 16,4 % EQE ir net 55,2 cd/A siekiantį CE<sup>19</sup>. 1.10 paveiksle pavaizduotos J.Guo ir jo kolegų susintetintos ir aprašytos naujos medžiagos, kurioje elektronų akceptoriumi parinktas tetrafenilpirazino fragmentas, cheminė struktūra.



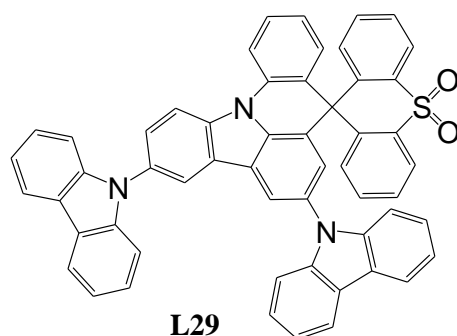
**1.10 pav.** Medžiagos **L24** cheminės struktūros

Ištirus junginį DSK metodu, paaiškėjo, kad medžiaga pasižymi ypač aukšta, 170 °C siekiančia  $T_S$ . Naujasis darinys **L24** buvo išbandytas kaip matrica geltoną ir raudoną šviesą skleidžiančiuose OLED prietaisuose. Geltoną šviesą skleidžiantis įrenginys pademonstravo išpūdingus efektyvumus. Maksimalūs EQE, CE ir PE atitinkamai siekė 28,72 %, 89,54 cd/A ir 104,21 lm/W, o įsijungimo įtampa buvo tik 2,6 V<sup>20</sup>. R.K. Konidenos mokslinėje grupėje kilo dar viena medžiagų OLED matricoms idėja. Tyrėjai elektronų donoru taip pat pasirinko karbazolą, o elektronų akceptoriaus funkciją atliko ciano grupės, prijungtos prie karbazolų 3-ios padėties, gautosios junginių struktūros pavaizduotos 1.11 paveiksle.



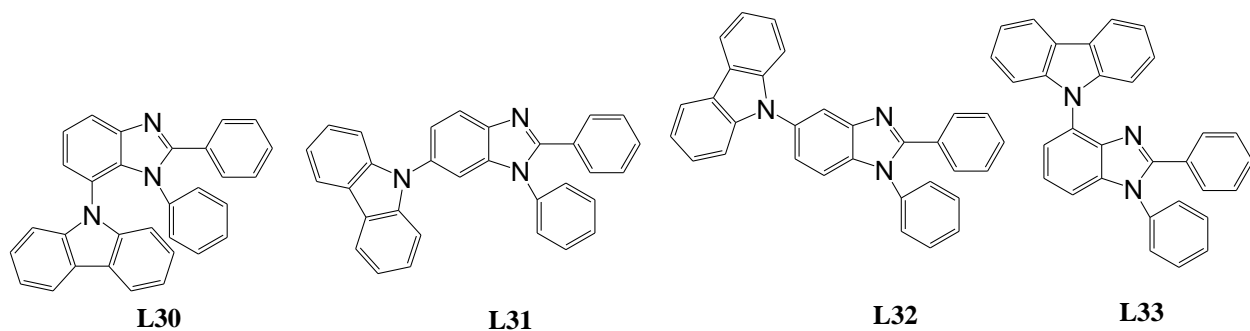
**1.11 pav.** Medžiagų **L25-L28** cheminės struktūros

Iš DSK termogramų buvo nustatytos šių junginių ypač aukštos  $T_s$  vertės – 118 °C medžiagai **L25**, 141 °C dariniui **L26**, 170 °C ir 215 °C junginiams **L27** ir **L28**. Nustatytos terminės savybės yra puikios, norint pritaikyti šias medžiagas organiniuose šviestukuose formuojant stabilius amorfinius sluoksnius.  $E_T$  vertės taip pat buvo tinkamos mėlyną šviesą skleidžiantiems PHOLED prietaisams. Dariniai **L25**, **L26**, **L27** ir **L28** atitinkamai pasižymėjo 3,00 eV, 3,06 eV, 2,81 eV ir 2,85 eV siekiančiomis  $E_T$ , kurios visos yra didesnės už naudoto emiterio  $E_T$ , siekiančią 2,69 eV. Išbandžius medžiagas kaip matricas mėlyną šviesą skleidžiančiuose organiniuose šviestukuose, geriausią efektyvumą pademonstravo prietaisas su **L26** matrica. Didžiausios EQE, CE ir PE vertės siekė atitinkamai 25,3 %, 48,1 cd/A ir 39,3 lm/W<sup>21</sup>. Kitas puikus junginys buvo susintetintas X.D.Zhu vadovaujamoje mokslinėje grupėje. Tyrėjai junginio struktūrai pasirinko spiro- tipo branduolį. Elektronų donoru, kaip ir anksčiau aprašytose publikacijose, buvo panaudotas karbazolas, o elektronų akceptoriumi šį kartą pasirinktas tioksanteno dioksido fragmentas. Gautosios tikslinės medžiagos struktūra pavaizduota 1.12 paveiksle.



**1.12 pav.** Medžiagos **L29** cheminės struktūros

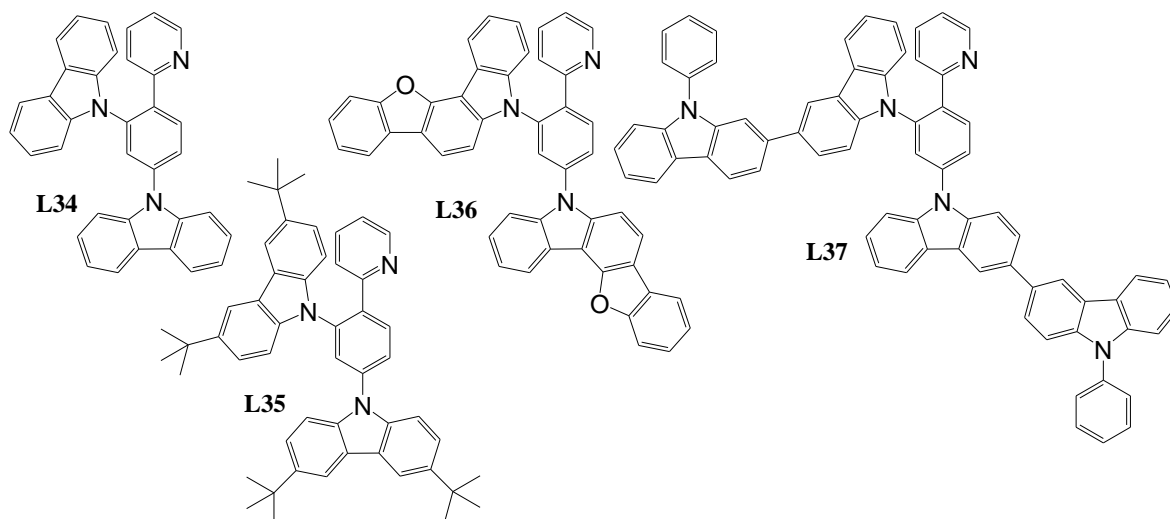
Šis darinys pasižymėjo ypatingai aukšta, 236 °C siekiančia  $T_s$ , o  $E_T$  buvo 2,86 eV. Junginys puikiai tiko tiek raudoną, tiek žalią ir net mėlyną šviesą skleidžiantiems PHOLED prietaisams. Žalios šviesos prietaisas su Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) emiteriu pademonstravo 24,0 % siekiantį EQE, o PE ir CE atitinkamai buvo 76,8 lm/W ir net 91,8 cd/A. Tuo tarpu mėlyną šviesą skleidžiančio prietaiso su FIrpic emiteriu EQE, PE ir CE atitinkamai siekė 22,8 %, 40,3 lm/W ir 47,8 cd/A. Išskirtinė šių prietaisų savybė yra ta, kad, esant technologiškai svarbiam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, prietaisų efektyvumai praktiškai nesumažėjo nuo maksimalių verčių<sup>22</sup>. Keisdami karbazolo fragmento padėtį elektronų akceptoriaus benzimidazolo atžvilgiu S.Chang su kolegomis susintetino keturis bipolinius izomerus, pavaizduotus 1.13 paveiksle, siekiant juos pritaikyti kaip organinių šviestukų matricas.



**1.13 pav.** Medžiagų **L30-L33** cheminės struktūros

Dėl gana mažų junginių molekulinė masių buvo baiminamasi dėl galimai mažų medžiagų  $T_s$  verčių ir prasto morfologinio stabilumo. Ištyrus darinius DSK metodu, buvo fiksuojamos tokios  $T_s$  – 53 °C

junginiui **L30**, 83 °C medžiagai **L31**, 86 °C ir 90 °C dariniams **L32** ir **L33**. Visi junginiai pasižymėjo maždaug 2,90 eV siekiančia  $E_T$  verte. Tokia vertė leido medžiagas išbandyti kaip matricas, jose disperguojant mėlyną šviesą skleidžiantį emiterį FIrpc. Efektyviausias pasirodė prietaisas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo panaudota matrica **L33**. Prototipas pasižymėjo 30,9 % siekiančia EQE verte, o CE ir PE atitinkamai buvo 64,1 cd/A ir 66,3 lm/W<sup>23</sup>. C.Bian vadovaujamoje grupėje buvo susintetinti dar keturi junginiai, kuriuose panaudoti karbazolo fragmentai. Šiuo atveju elektronus pernešančiu molekulos fragmentu buvo parinktas piridinas, o gautųjų medžiagų struktūros pavaizduotos 1.14 paveiksle.



1.14 pav. Medžiagų **L34-L37** cheminės struktūros

Sistemiškai ištyrus junginių termines ir morfologines savybes, buvo nustatyta, kad medžiagos pasižymi ypač aukštu terminiu atsparumu.  $T_D$  vertės siekė net iki 571 °C. Taip pat buvo nustatyta, kad dariniai sudaro stabilūs amorfinius sluoksnius su 108-192 °C siekiančiomis  $T_S$  vertėmis. Junginius išbandžius kaip matricas, geriausiai pasirodė mėlyną šviesą skleidžiantis prietaisas su paprasčiausios struktūros matrica **L34**, emisiniame sluoksnyje ją derinant su FIrpc emiteriu. Prototipas pasižymėjo 17,8 % siekiančiu EQE, CE buvo 40,9 cd/A, o PE – 34,0 lm/W<sup>24</sup>.

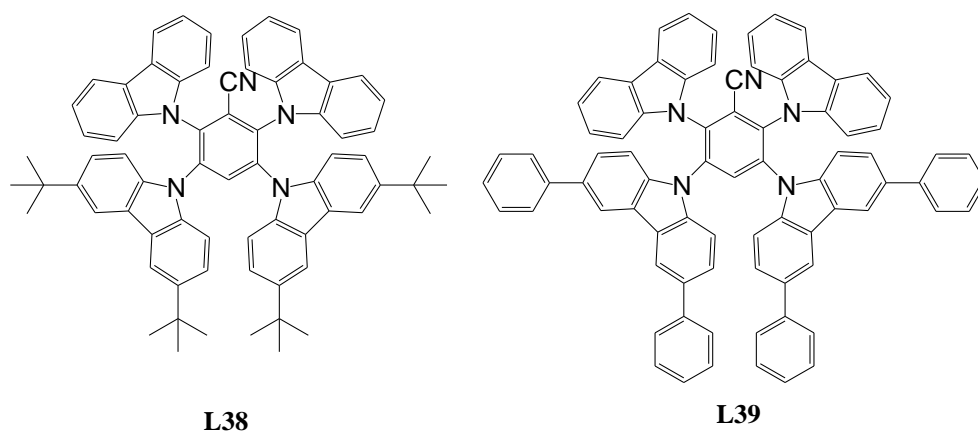
Apibendrinant, PHOLED prietaisai yra perspektyvus ateities apšvietimo šaltinis, kuris turi potencialo būti ekonomiškėsnis tiek energijos suvartojimo, tiek gamybos kaštų atžvilgiais. Šiuo metu didelio ploto PHOLED apšvietimo įrenginių konkurencingumui masinėje rinkoje pasiekti reikia išspęsti kelias svarbias problemas, kaip nesubalansuota krūvininkų pernaša prietaise, prastas terminis ir morfologinis medžiagų stabilumas, tripletinių būsenų naikinimas, esant didesniai skaisčiui ir gana didelė gamybos kaina. Šiuos iššūkius galima įveikti sintetinant naujos struktūros matricų medžiagas, kurios pasižymėtų bipoline krūvininkų pernaša, aukštu krūvininkų judriu, geru terminiu ir morfologiniu stabilumu bei tirpumu organiniuose tirpikliuose, siekiant pigiai formuoti prietaisus iš tirpalų, pakeičiant brangų vakuuminio išgarinimo metodą.

## 1.2. Termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos technologijos emiteriai

Antroji OLED prietaisų karta sukėlė didelį proveržį EQE verčių didinime, panaudojant sunkių metalų organinius kompleksus kaip emiterius. PHOLED prietaisai emisijai tiesiogiai naudoja tripletinius eksitonus, o singletiniai eksitonai taip pat panaudojami, jiems iš pradžių peršokant į tripletinės būsenos energijos lygmenį, taip teoriškai pasiekiant iki 100 % vidinį kvantinį efektyvumą<sup>25,26</sup>.

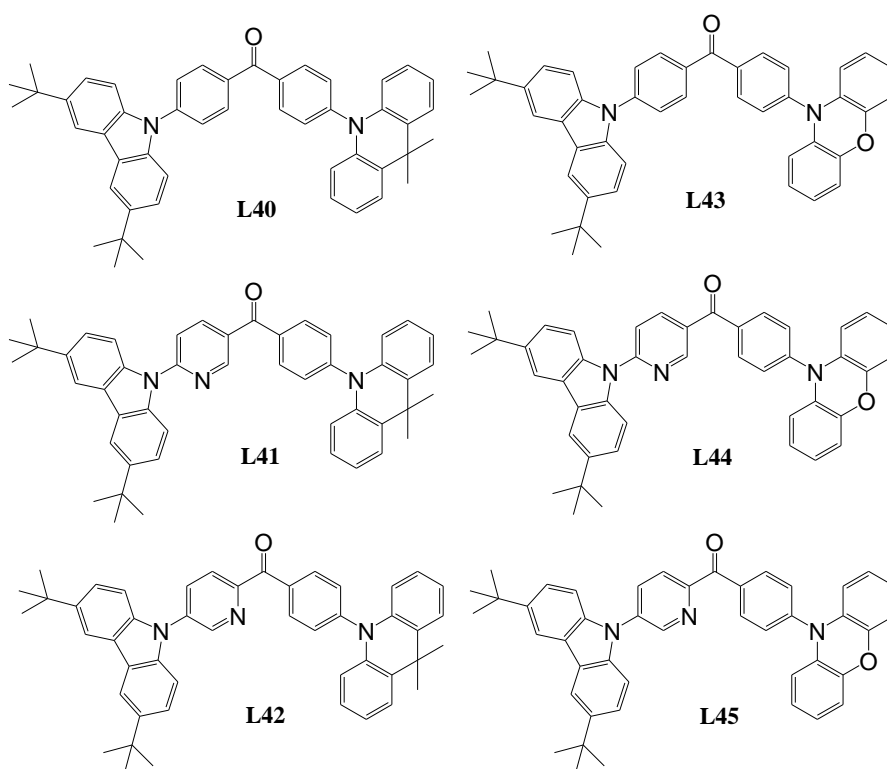
Nepaisant to, pereinamųjų metalų kompleksai<sup>27</sup> iridžio<sup>28</sup>, platinos<sup>29,30</sup>, osmio<sup>31</sup>, europio<sup>32</sup> ar rutenio<sup>33</sup> pagrindu yra ypač brangūs, o resursas žemėje yra nedidelis. Dėl šių priežasčių tokių prietaisų masinė gamyba pažeistų darnaus vystymosi principus. Negana to, tokių prietaisų utilizacija gali būti gana tarši ir sudėtinga<sup>34</sup>. Viena iš PHOLED šviesos šaltinių silpnų vietų – ilgai egzistuojančios tripletinės sužadintosios elektronų būsenos. Dėl šios priežasties gana dažnai įvyksta eksitonų naikinimas – nespindulinė rekombinacija. Taip pat, gana silpni cheminiai ryšiai su kompleksadariu metalu dažnai sąlygoja trumpą prietaiso tarnavimo laiką. Emiterių metalų kompleksai taip pat stipriai sumažina naujų cheminių struktūrų kūrimo galimybes dėl griežtos komplekso geometrijos. Terminiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF) leidžia išnaudoti tripletines sužadintąsias būsenas, jas perkeltiant į energetiškai artimas singletines sužadintąsias būsenas<sup>35</sup>. Trečioji OLED karta paremta TADF principu, kurio metu organinės medžiagos sugeria aplinkos šilumą, kuri suteikia energijos fotonų negeneruojantiems tripletinės sužadintosios būsenos elektronams peršokti į šiek tiek aukštesnės energijos singletinį sužadintąjį būvį ir tada rekombinuoti išspinduliuojant fotoną<sup>36,37</sup>. Šis procesas, užtikrinantis uždelstosios fluorescencijos dominavimą emisijoje<sup>38</sup>, vadinamas atvirkštiniu tarpsteminio perėjimu (RISC), kurio sėkmingam vyksmui būtinas mažas energetinis skirtumas tarp singletinių ir tripletinių sužadintųjų būsenų energijų ( $\Delta E_{ST}$ ). Dažniausiai TADF emiteriai projektuojami vienoje molekulėje derinant elektronų donorinius ir akceptorinius fragmentus, vėliau junginius išbandant gaminant OLED prototipus. Daugiasluoksnė prietaiso struktūra yra aptarta anksčiau ir pavaizduota 1.1 paveiksle. Tobulėjant šiai OLED kartai, buvo pastebėta, kad donorinių ar akceptorinių grupių parinkimas daro didelę įtaką fotofizikinėms savybėms –  $\Delta E_{ST}$ , atvirkštiniam tarpsteminio perėjimo koeficientui ( $K_{RISC}$ ), fotoluminescencijos kvantinei išeigai ir bendram OLED prietaiso efektyvumui. Be to, cheminis ir terminis sudedamųjų emiterio fragmentų stabilumas yra labai svarbūs parametrai ilgam TADF prietaisų tarnavimo laikui. Šiuo metu yra išbandyta daug elektronakceptorinių fragmentų, kaip benzonitrilas, difenilsulfonas, benzofenonas, piridinas ar triazinas. Elektron donorinių fragmentų pasirinkime dominuoja karbazolas bei jo dariniai. Apibendrinant, trečiosios kartos OLED prietaisai, paremti TADF technologija, pasižymi gebėjimu šviesos emisijai panaudoti tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus taip įgalinant teorinį maksimalų 100 % siekiantį vidinį kvantinį efektyvumą<sup>39</sup>. Šioje literatūros apžvalgos dalyje bus apžvelgti keli efektyvių TADF emiterių medžiagų pavyzdžiai.

S. Zou su kolegomis TADF emiterio struktūroje nusprendė panaudoti benzonitrilo elektronų akceptorius su keturiais elektrondonoriniais karbazolo fragmentais, iš kurių du yra substituoti tretbutil- arba fenilpakaitais, kaip pavaizduota 1.15 paveiksle.



**1.15 pav.** Medžiagų L38-L39 cheminės struktūros

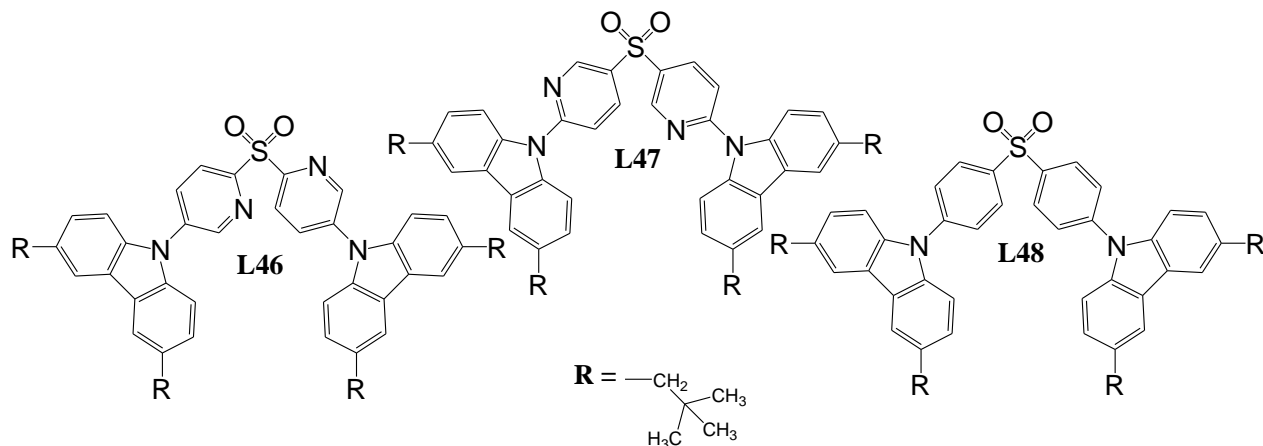
TADF OLED prietaisai su abejais emiteriais demonstravo virš 20 % siekiantį EQE ir siaurą mėlynos spalvos šviesos emisijos intervalą ties 464 nm bangos ilgiu. Junginio **L38** tretbutilgrupės susilpnina tarpmolekulinę sąveiką, taip sumažinant agregacijos tarp emiterio molekulių sukeltą emisijos gesinimą, kartu sustiprinant TADF efektą. Tai įrodo prietaisų, kurių emisinis sluoksnis sudarytas tik iš emiterio, efektyvumas. Prietaisas su junginio **L38** emisiniu sluoksniu pademonstravo 21,6 % EQE. Ši charakteristika įrenginiui su emiteriu **L39** siekė tik 3,9 %. Tyrėjams prietaisuose panaudojus matricos – emiterio sistemą, EQE buvo kur kas artimesni, atitinkamai 23,8 % ir 26,6 %. Geriausiu efektyvumu pasižymėjo prietaisas savo emisiniame sluoksnyje turintis 20 % masės emiterio **L39** disperguoto 3,3'-di(9H-9-karbazolil)-1,1-bifenilo (mCBP) matricoje. EQE ir CE atitinkamai siekė 26,6 % ir 35,4 cd/A, o maksimalus skaitis viršijo 22500 cd/m<sup>2</sup> ribą<sup>40</sup>. F. Ma su kolegomis susintetino grupę naujų medžiagų TADF emiteriams. Visos jų darbe aprašytos medžiagos yra aromatiniai ketonai. Elektronų akceptoriais molekulėse buvo benzofenono ir piridino fragmentai, o elektronų donorų kiekvienoje molekulėje yra po du - karbazolas ir akridinas arba karbazolas ir fenoksazinas, kaip pavaizduota 1.16 paveiksle.



1.16 pav. Medžiagų **L40-L45** cheminės struktūros

Kaip matoma iš struktūrų **L40-L45**, karbazolo fragmentai yra papildyti dviem tretbutilgrupėmis, kurių naudingumas sluoksnių formavimo savybėms jau įrodytas darinio **L38** aprašyme. Taip pat aiškiai matyti piridino azoto atomo ir jo pozicijos molekulėje įtaka šviesos emisijai. Junginiai **L40** ir **L43**, savo struktūroje neturintys piridino, skleidė atitinkamai mėlynos ir žalios spalvos šviesą. Darinių **L41** ir **L44**, sudėtyje turinčių piridino fragmentą, šviesos emisija buvo šiek tiek pastumta į ilgesnių elektromagnetinių bangų pusę, o medžiagos **L42** ir **L45**, kurių piridino žiedo azotas yra 2-oje padėtyje centrinės metanono grupės atžvilgiu, pasižymėjo atitinkamai geltonos ir oranžinės spalvos šviesos emisija. Dėka tretbutil- funkcinių grupių, mokslininkams atsivėrė galimybė emisinius sluoksnius suformuoti iš tirpalų, nenaudojant matricos. Visi susintetinti emiteriai pasižymėjo gana gerais efektyvumais, bet geriausias charakteristikas demonstravo prietaisai su piridino žiede azotą 3-

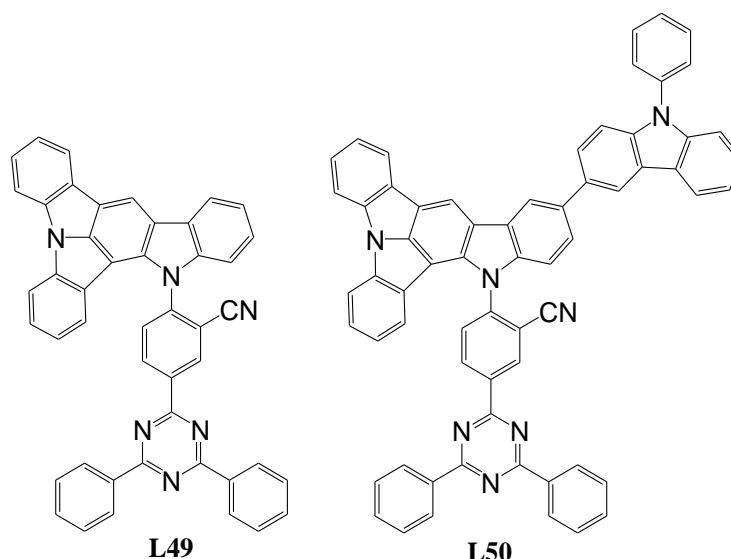
oje padėtyje metanono grupės atžvilgiu turinčiais emiteriais **L41** ir **L44**. Žydros spalvos šviesą skleidžiančio prietaiso su junginio **L41** emisiniu sluoksniu EQE, CE ir PE atitinkamai siekė 11,4 %, 35,4 cd/A ir 15,9 lm/W. Prototipas su **L44** emiteriu skleidė geltonos spalvos šviesą, o jo EQE, CE ir PE atitinkamai siekė 9,4 %, 21,6 cd/A ir 6,8 lm/W<sup>41</sup>. Mokslininko P. Rajamali vadovaujamoje grupėje TADF emiterių molekulinėje struktūroje panaudotas dar vienas potencialo turintis elektronų akceptorius difenilsulfonas, kuris modifikuotas sulfono fenilžiedus pakeičiant piridino fragmentais ir naujuosius junginius lyginant su nemodifikuoto difenilsulfono junginiu **L48**, kaip pavaizduota 1.17 paveiksle.



1.17 pav. Medžiagų **L46-L48** cheminės struktūros

Emiteriai **L46** ir **L47** skleidė mėlyną šviesą. Atlikus termogravimetrinės analizės (TGA) matavimus, buvo nustatytos lydymosi temperatūros ir  $T_D$  vertės. Dariniai lydėsi 353-361 °C temperatūroje, o 5 % masės prarado tik esant maždaug 400 °C temperatūrai. Tiriant tikslinių medžiagų fotofizikines savybes nustatyti TADF technologijai tinkami  $\Delta E_{ST}$ , kurie medžiagoms **L46** ir **L47** atitinkamai siekė 0,22 eV ir 0,21 eV. Prietaisų formavimui kaip matricą panaudojus di[2-(difenilfosfin)fenil]eterio oksidą (DPEPO), buvo gauti gana geri įrenginių efektyvumai. Prietaisų demonstruojami EQE, panaudojus emiterius **L46** ir **L47**, siekė atitinkamai 11,4 % ir 13,4 %. Emiteriu panaudojus palyginimui susintetintą junginį **L48**, kurio sudėtyje nėra piridino fragmento, buvo pasiektas tik 4,6 % siekiantis EQE. Visapusiškai geriausias charakteristikas pademonstravo prietaisas emisiniame sluoksnyje turintis 7 % masės emiterio **L46** disperguoto 2,8-di(difenilfosforil)dibenzo[b,d]tiofeno (PPT) matricoje. EQE, CE ir PE vertės atitinkamai siekė 12,4 %, 17,1 cd/A ir 15,4 lm/W<sup>42</sup>. Korėjos mokslininkai, vadovaujami R.J. Konidenos, emiteriais išbandė dar kelis junginius turinčius karbazolo elektrondonorinius fragmentus, pavaizduotus 1.18 paveiksle. Be jų molekulėse buvo panaudoti ir benzonitrilo bei triazino elektronų akceptoriai.





1.18 pav. Medžiagų **L49-L50** cheminės struktūros

Tyrėjų darbo tikslas buvo patobulinti jau anksčiau išbandyto darinio **L49** charakteristikas prietaisuose. Ištyrus termines medžiagų savybes, buvo nustatyta, kad abu junginiai pasižymi 500 °C viršijančiomis  $T_D$ , o  $T_S$  vertės viršijo 195 °C. Tai rodo idealų terminį stabilumą darinių pritaikymui OLED prietaisuose. Fototofizikinių savybių tyrimų rezultatai parodė, kad medžiaga **L50**, lyginant su **L49**, pasižymėjo mažesniu  $\Delta E_{ST}$ , trumpesne uždelstosios fluorescencijos egzistavimo trukme bei greitesniu RISC procesu. Dėl šių priežasčių žalią šviesą skleidžiantis prietaisas su emiteriu **L50** buvo pranašesnis už savo pirmtaką, demonstruodamas 19,9 % EQE ir 62,3 cd/A CE vertes. Analogiško prietaiso su **L49** emiteriu EQE ir CE atitinkamai siekė 12,9 % ir 38,6 cd/A. Be to, dėl tvirtesnės molekulinės struktūros prietaiso tarnavimo laikas pailgėjo net 40 kartų. Laikas, per kurį pradinis 1000 cd/m<sup>2</sup> skaistis sumažėja 20% prietaisui su emiteriu **L50** buvo 446h, o prietaisui su emiteriu **L49** siekė vos 11h<sup>43</sup>.

Apibendrinant, trečioji OLED prietaisų karta, pasitelkdama TADF fotonų generavimo mechanizmą, atvėrė naujų galimybių organinių šviestukų technologijai tobulinti. Vienas iš antrosios generacijos fosforescuojančių OLED prietaisų trūkumų yra ilgai egzistuojantys tripletiniai eksitonai ir dėl šios priežasties kylantis jų nespindulinis rekombinavimas, todėl mažėja bendras prietaisų efektyvumas. Kitas trūkumas – šviesą skleidžiantys junginiai yra retųjų metalų kompleksai. Tokios medžiagos yra ypač brangios, o metalų, reikalingų emiterių gamybai, išteklius žemėje nėra didelis. Be to, prietaisų utilizavimas potencialiai yra taršus ir sudėtingas. Trečiosios kartos prietaisai naudoja paprastus organinius emiterius, kurių struktūros yra žymiai įvairesnės, nei metalų kompleksų dėl griežtos geometrinės šių darinių struktūros, o naujas fotonų generavimo mechanizmas leidžia sutrumpinti sužadintųjų būvių egzistavimo laiką. Šios technologijos tolimesniam tobulėjimui yra būtina kurti naujos struktūros TADF emiterius, kurie pasižymėtų maža  $\Delta E_{ST}$  verte, geru terminiu ir morfologiniu stabilumu, būtų sudaryti iš elektronų akceptorinių ir donorinių fragmentų, taip pat pasižymėtų tirpumu organiniuose tirpikliuose, siekiant panaudoti pigias prietaisų sluoksnių formavimo iš tirpalų technologijas.

## 2. Eksperimentinė dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

#### 2.1.1. Naudota aparatūra

**Branduolių magnetinio rezonansas (BMR).** Siekiant nustatyti junginių cheminę struktūrą, buvo užrašyti  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrai naudojant Bruker Avance III (400 MHz  $^1\text{H}$  spektrams, 100 MHz  $^{13}\text{C}$  spektrams) aparatą, bandinius ištirpinant deuteriuotame chloroforme, vidiniu standartu parinkus tetrametilsilaną (TMS, 0 m.d.).

**Masių spektrometrija (MS).** Siekiant nustatyti junginių cheminę struktūrą, buvo užrašyti masių spektrai naudojant spektrometrą Waters ZQ 2000. Spektrai buvo užrašyti atmosferos slėgyje cheminės jonizacijos būdu (APCI+), esant 20V bandinio konuso įtampai.

**Infraraudonųjų spindulių spektroskopija (IR).** Siekiant palengvinti junginių cheminės struktūros nustatymą, buvo užrašyti darinių IR spektrai, naudojant spektrofotometrą Vetrex 70 Bruker, bandinius prieš tai supresavus į tabletes su kalio bromidu.

**Termogravimetrinė analizė (TGA).** Bandinių terminis atsparumas buvo tirtas kaitinant juos azoto atmosferoje 10 °C/min greičiu, naudojant Metter TGA / SDTA851e / LF / 1100 įrangą.

**Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK).** Termogramos užrašytos kaitinant tikslinės medžiagos bandinį 10 °C/min greičiu azoto atmosferoje, naudojant DSK Q 100 TA instrument aparatą.

**Jonizacijos potencialai ( $I_p$ ).** Junginių  $I_p$  išmatuoti fotoemisijos ore metodu<sup>44</sup>, bandinį ištirpinus tetrahidrofurane (THF) ir gautuoju tirpalu padengus laidžią aliuminio plokštelę su 0,5  $\mu\text{M}$  storio adheziniu metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero sluoksniu.

**Organinių šviestukų charakteristikos.** Didžioji dalis susintetintų junginių buvo išbandyti juos panaudojant organiniuose šviesos dioduose. Šių prietaisų efektyvumui įvertinti buvo naudojama speciali aparatūra Keithley 2400, o skaisčiui matuoti pasitelkta Photo Research PR-655 įranga.

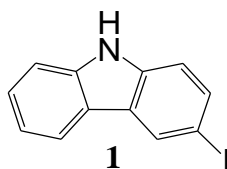
#### 2.1.2. Naudotos medžiagos

- 1,2-dichloretanas 99,8%,  $\text{C}_2\text{H}_4\text{Cl}_2$  (Sigma-aldrich);
- Boro trifluorido dietileratas 99%,  $\text{C}_4\text{H}_{10}\text{BF}_3\text{O}$  (Sigma-aldrich);
- Fosforo (V) oksichloridas 99,9%,  $\text{POCl}_3$  (Sigma-aldrich);
- N,N-dimetilformamidas, 99,8%,  $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$  (Sigma-aldrich);
- Dichlormetanas, 99,5%,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  (Eurochemicals);
- Druskos rūgštis, 37%,  $\text{HCl}$  (Eurochemicals);
- 1,3-indandionas, 97%,  $\text{C}_9\text{H}_6\text{O}_2$  (Sigma-aldrich);
- 1,4-dioksanas, 99,8%,  $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$  (Eurochemicals);
- Natrio acetatas, 99%,  $\text{CH}_3\text{COONa}$  (Eurochemicals);
- Fenantren-9,10-dionas, 95%,  $\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2$  (Sigma-aldrich);
- Brometanas, 98%,  $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$  (Sigma-aldrich);
- 1-brombutanas, 98%,  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Br}$  (Sigma-aldrich);
- 1-bromheksanas, 98%,  $\text{C}_6\text{H}_{13}\text{Br}$  (Sigma-aldrich);

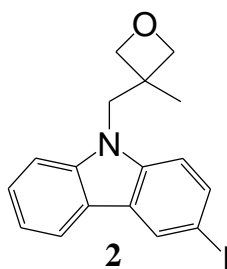
- 1-brom-2-etilheksanas, 98%, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br (Sigma-aldrich);
- 1-bromoktanas, 98%, C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>Br (Sigma-aldrich);
- Geležies (III) chloridas, 97%, FeCl<sub>3</sub> (Sigma-aldrich);
- Natrio hidridas, 60%, NaH (Sigma-aldrich);
- 4,4'-difluorobenzofenonas, 99%, C<sub>13</sub>H<sub>8</sub>OF<sub>2</sub> (Sigma-aldrich);
- Kalio šarmas 85%, KOH (Eurochemicals);
- Kalio karbonatas 99%, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (Eurochemicals);
- Natrio sulfatas 99%, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (Eurochemicals);
- Kalio jodidas 97%, KI (Sigma-aldrich);
- Kalio jodatas 98%, KIO<sub>3</sub> (Sigma-aldrich);
- Acto rūgštis 99,9%, CH<sub>3</sub>COOH (Eurochemicals);
- Tetrabutilamonio hidrosulfatas 97%, C<sub>16</sub>H<sub>37</sub>NO<sub>4</sub>S (Sigma-aldrich);
- Di(trifenilfosfin)paladžio dichloridas 98%, C<sub>36</sub>H<sub>30</sub>Cl<sub>2</sub>P<sub>2</sub>Pd (Sigma-aldrich);
- Tetrahidrofuranas 99,95%, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O (Eurochemicals);
- Izopropanolis 98%, C<sub>3</sub>H<sub>8</sub>O (Sigma-aldrich);
- Chloroformas 99,4%, CHCl<sub>3</sub> (Eurochemicals);
- Acetonas, C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>O (Eurochemicals);
- Etilacetatas 99,9%, C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (Eurochemicals);
- Heksanas 99,8%, C<sub>6</sub>H<sub>14</sub> (Eurochemicals);
- Metanolis 99,8%, CH<sub>4</sub>O (Eurochemicals);
- 9H-Karbazolas 95%, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>N (Sigma-aldrich);
- Fenoksazinas 97%, C<sub>12</sub>H<sub>9</sub>NO (Sigma-aldrich);
- 2-metoksi-3-piridinboro rūgštis 97%, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BNO<sub>4</sub> (Sigma-aldrich);
- 6-metoksi-3-piridinboro rūgštis 97%, C<sub>6</sub>H<sub>10</sub>BNO<sub>4</sub> (Sigma-aldrich);

### 2.1.3. Eksperimentų aprašymas

**3-Jod-9H-karbazolas (1)** buvo susintetintas vadovaujantis Tucker jodinimo metodika<sup>45</sup>.



**3-Jod-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolas (2)** buvo susintetintas pagal literatūroje nurodytas metodikas<sup>46</sup>.

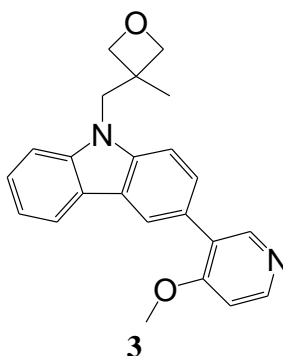


**3-(6-metoksi-3-piridinil)-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolas (3)**. 1,4 g (3,7 mmol) 3-jod-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolo (**2**), 1 g (6,6 mmol) 6-metoksi-3-piridinilboro rūgšties, 0,14 g (0,19 mmol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ir 1,4 g (24,9 mmol) smulkinto kalio hidroksido reagavo esant 20 ml

tetrahidrofurano ir 1,5 ml degazuoto distiliuoto vandens 24 h mišinio virimo temperatūroje, azoto atmosferoje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti ir išsėdintas į ledinį vandenį. Reakcijos produktas buvo ekstrahuotas etilacetatu, o ekstrakte likęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus etilacetato ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:3. Gauta 0,8 g gelsvos medžiagos. Reakcijos išeiga 60 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 359,1 ([M+H], 100%).

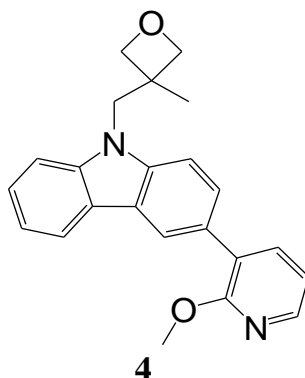
<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,48 (d, 1H, Ar, J = 1,8Hz), 8,22(d, 1H, Ar, J = 2,1Hz), 8,14 (d, 1H, Ar, J = 7,2Hz), 7,90 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 2,4Hz, J<sub>2</sub> = 8,7Hz), 7,61 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 1,8Hz, J<sub>2</sub> = 8,7Hz), 7,52 – 7,38 (m, 4H, Ar), 7,35 – 7,23 (m, 1H, Ar), 4,80 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,0Hz), 4,47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,38 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,0Hz), 4,01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



**3-(2-metoksi-3-piridinil)-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolas (4).** 1 g (2,6 mmol) 3-jod-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolo (**2**), 0,8 g (5,3 mmol) 2-metoksi-3-piridinilboro rūgštis, 0,07 g (0,101 mmol) PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> ir 0,7 g (11 mmol) smulkinto kalio hidroksido reagavo esant 20 ml tetrahidrofurano ir 1,5 ml degazuoto distiliuoto vandens 24 h virimo temperatūroje azoto atmosferoje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti ir išsėdintas į ledinį vandenį. Reakcijos produktas buvo ekstrahuotas etilacetatu, o ekstrakte likęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus etilacetato ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:2. Gauta 0,72 g gelsvos medžiagos. Reakcijos išeiga 54 %.

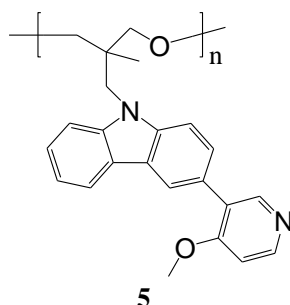
MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 359,1 ([M+H], 100%).

<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,26 (d, 1H, Ar, J = 1,8Hz), 8,17 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 1,2Hz, J<sub>2</sub> = 4,8Hz), 8,12 (d, 1H, Ar, J = 8,1Hz), 7,65 – 7,63 (m, 2H, Ar), 7,50 – 7,36 (m, 3H, Ar), 7,29 – 7,22 (m, 1H, Ar), 7,00 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 5,1Hz, J<sub>2</sub> = 7,2Hz), 4,80 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,0Hz), 4,47 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 4,38 (d, 2H, CH<sub>2</sub>, J = 6,0Hz), 4,01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1,47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).



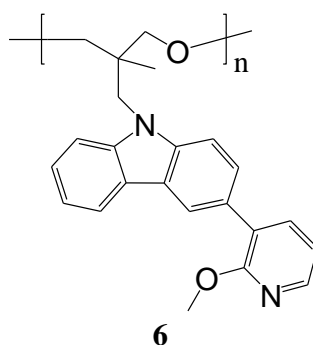
**Poli{3-(6-metoksi-3-piridinil)-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolas (5).** Monomero **3** (0,7 g, 1,95 mmol) katijoninė polimerizacijos reakcija buvo vykdoma 3,9 ml 1,2-dichloreto, naudojant 8,3 mg (0,058 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$  iniciatoriaus. Reakcijos mišinys buvo maišomas 24 h 60 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Išsėdinus reakcijos mišinį į metanolį, žemos molekulinės masės polimero frakcijos iš kietos būsenos medžiagos buvo atskirtos Soksleto ekstrakcijos metanoliumu metu. Gauta 0,3 g gelsvų amorfinių miltelių. Reakcijos išeiga 42 %. Vidutinė masinė molekulinė masė ( $M_w$ ) siekė 1100, o vidutinė skaitinė molekulinė masė ( $M_n$ ) buvo 860.

$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.d.): 8,52 – 6,78 (m, 10H, Ar); 4,83 – 3,40 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  ir  $\text{OCH}_3$ ), 1,68 – 0,81 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

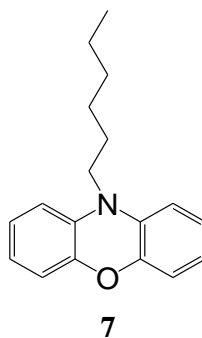


**Poli{3-(2-metoksi-3-piridinil)-9-(3-metil-3-oksetanil)metilkarbazolas (6).** Monomero **4** (0,5 g, 1,38 mmol) katijoninė polimerizacijos reakcija buvo vykdoma 2,7 ml 1,2-dichloreto, naudojant 5,9 mg (0,042 mmol)  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)$  iniciatoriaus. Reakcijos mišinys buvo maišomas 24 h 60 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Po sėdinimo į metanolį, žemos molekulinės masės polimero frakcijos iš kietos būsenos medžiagos buvo atskirtos Soksleto ekstrakcijos metanoliumu metu. Gauta 0,3 g baltų amorfinių miltelių. Reakcijos išeiga 59 %.  $M_w = 6350$ ,  $M_n = 1920$ .

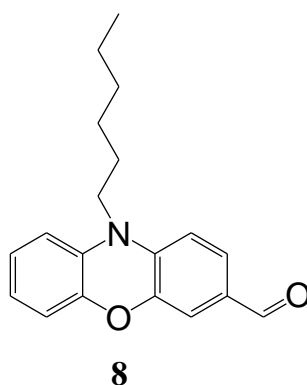
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.d.): 8,23-6,71 (m, 10H, Ar); 4,40-3,15 (m, 9H,  $\text{CH}_2$ ,  $\text{CH}_2\text{OCH}_2$  ir  $\text{OCH}_3$ ), 1,24-0,73 (m, 3H,  $\text{CH}_3$ ).



**10-heksilfenoksazinas (7)** buvo gautas alkilavimo su 1-bromheksanu reakcijos metu literatūroje aprašytu metodu<sup>47</sup>.



**3-formil-10-heksilfenoksazinas (8)** buvo gautas Vilsmeijerio formilinimo reakcijos metu pagal literatūroje nurodytą procedūrą<sup>48</sup>.



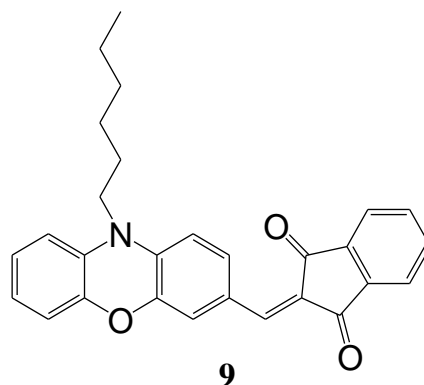
**10-heksil-3-(1,3-diokso-2-indanilmetilen)fenoksazinas (9)** buvo gautas 3-formil-10-heksilfenoksazino (**8**) reakcijos su 1,3-indandiono pertekliumi metu. Aldehidas **8** (1,0 g, 3,39 mmol) ir 1,3-indandionas (1,0 g, 6,84 mmol) buvo maišomi 1,4-dioksane (20 ml) kambario temperatūroje 24 h. Po to reakcijos mišinys buvo išpiltas į ledinį vandenį ir neutralizuojamas natrio acetatu iki 6-8 siekiančios pH vertės. Gautas produktas buvo nufiltruotas, praplautas etanoliu ir ištirpintas chloroforme. Organinėje frakcijoje likęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu, o tirpiklis buvo pašalintas jį nugarinant. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus etilacetato ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:10. Gauta 1,1 g violetinių kristalų,  $T_{lyd} = 199\text{ }^{\circ}\text{C}$  (DSK). Reakcijos išeiga 77 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 424,18 ([M+H], 100%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ , m.d.): 8,33 (s, 1H, Ar), 8,04-7,82 (m, 5H, Ar), 7,61 (s, 1H, Ar), 6,99-6,75 (m, 5H, Ar), 4,69 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>, J=7,8 Hz), 1,64-1,52 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,50-1,40 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,38-1,25 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,89 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J=6,8 Hz).

<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ , m.d.): 191,15, 189,66, 145,94, 145,05, 144,18, 142,40, 139,96, 138,99, 134,80, 134,53, 134,50, 130,94, 126,64, 125,30, 123,72, 122,82, 122,80, 119,56, 115,90, 112,22, 110,65, 44,30, 31,52, 26,25, 25,25, 22,65, 14,02.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3063, 2958, 2920, 2856, 1717, 1676, 1599, 1566, 1547, 1489, 1458, 1393, 1373, 1299, 1213, 1156, 1136, 810, 786, 736, 653.



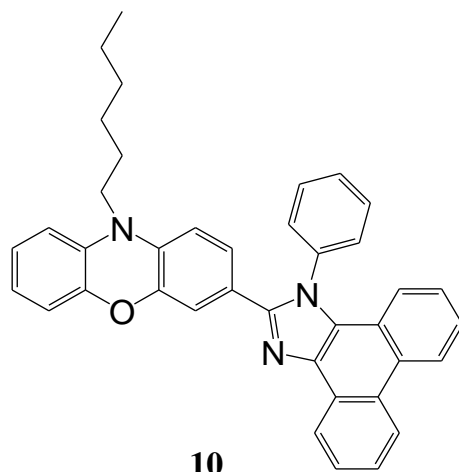
**2-(10-heksil-3-fenoksazinil)-1-fenilfenantro[9,10-d]imidazolas (10).** 3-formil-10-heksilfenoksazinas (**8**) (1,0 g, 3,39 mmol), fenantren-9,10-dionas (0,78 g, 3,75 mmol), amonio acetatas (1,05 g, 13,62 mmol) ir anilinas (1,58 g, 16,96 mmol) buvo sumaišyti su 20 ml acto rūgšties ir gautasis mišinys paliktas reaguoti 2 h 120 °C temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir sulašintas į ledinį vandenį. Gautas mišinys su nuosėdomis buvo filtruotas. Nuosėdos praplautos vandeniu ir ištirpintos chloroforme, o tirpale likęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu, kuris buvo vėliau pašalintas mišinį dar kartą filtruojant. Chloroformas pašalintas jį nugarinant. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus etilacetato ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:7. Gauta 0,9 g gelsvų kristalų,  $T_{lyd} = 167\text{ °C}$  (DSK). Reakcijos išeiga 48 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 560,26 ([M+H], 100%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ , m.d.): 8,91 (d, 1H, Ar, J = 6,8 Hz), 8,86 (d, 1H, Ar, J = 6,8 Hz), 8,68 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 1,2 Hz, J<sub>2</sub> = 8,0 Hz), 7,82 – 7,64 (m, 7H, Ar), 7,59 – 7,49 (m, 1H, Ar), 7,31 (t, 1H, Ar, J = 8,0 Hz), 7,02 (d, 1H, Ar, J = 8,0 Hz), 6,96 (dd, 1H, Ar, J<sub>1</sub> = 2,0 Hz, J<sub>2</sub> = 8,4 Hz), 6,89 (d, 1H, Ar, J = 8,0 Hz), 6,87 – 6,79 (m, 1H, Ar), 6,73 – 6,57 (m, 4H, Ar), 3,52 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>, J = 7,6 Hz), 1,60 – 1,47 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,43 – 1,33 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,32 – 1,24 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,87 (t, 2H, CH<sub>3</sub>, J = 6,8 Hz).

<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ , m.d.): 150,05, 144,24, 143,94, 138,86, 136,83, 134,11, 132,47, 130,98, 130,82, 129,59, 128,80, 128,12, 128,09, 127,87, 127,09, 127,05, 126,13, 125,48, 125,32, 124,95, 124,72, 124,11, 122,93, 122,86, 122,49, 121,76, 120,48, 115,66, 115,63, 112,69, 111,89, 43,29, 31,49, 26,13, 24,79, 22,61, 14,37.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3059, 2950, 2925, 2856, 1633, 1597, 1497, 1479, 1454, 1382, 1351, 1284, 1270, 1228, 813, 755, 738, 727, 698.



**3-[di(9-etil-3-karbazolil)metil]-10-heksilfenoksazinas (11).** 3-formil-10-heksilfenoksazinas (**3**) (1,0 g, 3,39 mmol), 9-etilkarbazolas (1,98 g, 10,14 mmol) ir 32 ml acto rūgšties buvo sumaišyti 120 °C temperatūroje azoto atmosferoje, tada sulašinta 21 ml 35 % druskos rūgšties. Gautasis mišinys paliktas reaguoti 24 h, kol nebeliko pradinio junginio **3**. Reakcijos mišinys buvo supiltas į ledinį vandenį ir neutralizuotas natrio acetatu iki 6-8 siekiančios pH vertės. Gautas mišinys su nuosėdomis buvo filtruotas. Nuosėdos praplautos vandeniu ir ištirpintos chloroforme, o tirpale likęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu, kuris buvo pašalintas vėliau mišinį dar kartą filtruojant. Chloroformas pašalintas jį nugarinant. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus etilacetato ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:10. Gauta 1,1 g geltonos amorfinės medžiagos. Reakcijos išeiga 49 %.

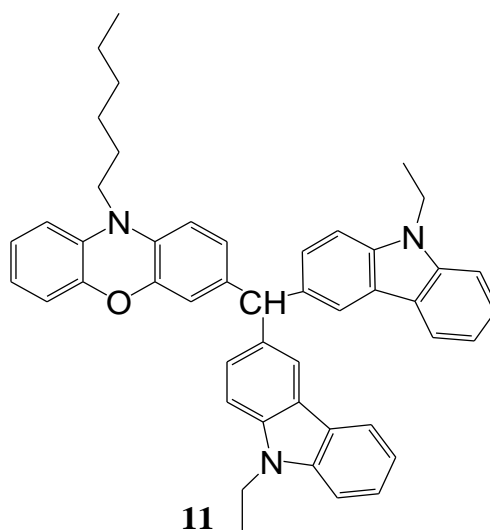
MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 668,36 ([M+H], 100%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 8,02 (d, 2H, Ar, J = 8,0 Hz), 7,97 (s, 2H, Ar), 7,63 – 7,50 (m, 4H, Ar), 7,42 (t, 2H, Ar, J = 7,6 Hz), 7,29 (dd, 2H, Ar, J<sub>1</sub> = 1,4 Hz, J<sub>2</sub> = 8,2 Hz), 7,13 (t, 2H, Ar, J = 8,4 Hz), 6,85 – 6,51 (m, 6H, Ar), 6,44 (s, 1H, Ar), 5,77 (s, 1H, CH), 4,35 – 4,53 (m, 4H, 2×NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3,51 (t, 2H, NCH<sub>2</sub>, J = 7,4 Hz), 1,62 – 1,46 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1,40 – 1,22 (m, 12H, 2×NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0,85 (t, 3H, CH<sub>3</sub>, J = 6,8 Hz).

<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 144,43, 144,27, 140,29, 138,65, 135,65, 133,34, 131,27, 127,54, 126,09, 124,93, 122,55, 122,48, 120,98, 120,83, 120,76, 119,02, 116,24, 115,46, 112,14, 109,49, 109,33, 43,40, 37,44, 31,47, 26,23, 24,73, 22,60, 18,20, 14,35, 14,21.

IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3048, 2950, 2928, 2862, 1629, 1599, 1491, 1470, 1380, 1330, 1272, 1231, 1151, 1124, 807, 771, 743, 627.

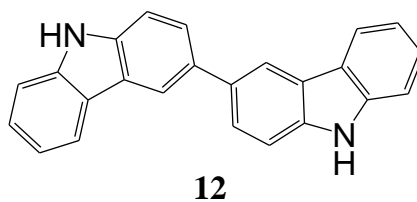




**9H,9'H-[3,3']bikarbazolas (12)** gautas 9H-karbazolo reakcijos su FeCl<sub>3</sub> metu metanolyje pagal literatūroje aprašytas procedūras<sup>49</sup>.

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

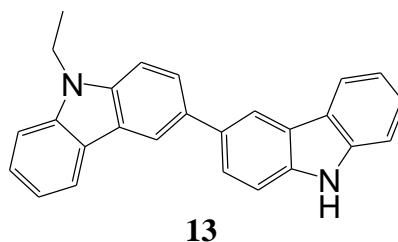
<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, DMSO, δ, m.d.): 11,31 (s, 2H, NH), 8,55 (d, 2H, J = 1,8 Hz, Ar), 8,27 (d, 2H, J = 7,8 Hz, Ar), 7,84 (dd, 2H, J<sub>1</sub> = 1,8 Hz, J<sub>2</sub> = 9 Hz, Ar), 7,62 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,55 (d, 2H, J = 7,8 Hz, Ar), 7,46 – 7,4 (m, 2H, Ar), 7,25-7,18 (m, 2H, Ar).



**9H,9'H-etil-[3,3']-bikarbazolas (13).** 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) (1,0 g, 3,02 mmol) buvo ištirpintas 10 ml tetrahidrofurano ir į gautąjį tirpalą suberta smulkinto kalio hidroksido (0,84 g, 15,12 mmol) ir kalio karbonato (0,35 g, 5,04 mmol). Tada buvo sulašintas brometanas (0,33 g, 0,22 ml, 3,02mmol). Gautasis mišinys paliktas reaguoti maišant 4 h tetrahidrofurano virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą. Filtratas adsorbuotas į silikagelį, o tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:5, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,41 g gelsvos amorfinės medžiagos, reakcijos išeiga 38 %.

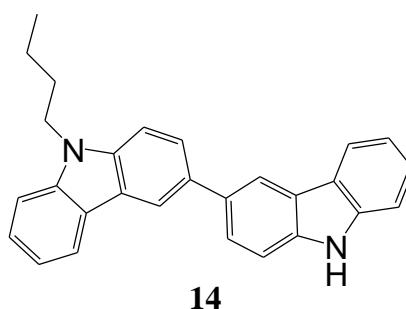
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,45 (d, 2H, J = 10,8 Hz, Ar), 8,28-8,21 (m, 2H, Ar), 8,05 (s, 1H, NH) 7,89-7,82 (m, 2H,Ar), 7,57-7,45 (m, 6H, Ar), 7,33-7,29 (m, 2H, Ar), 4,48-4,42 (m, 2H, N-CH<sub>2</sub>), 1,51 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>).

<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 140,45, 140,03, 139,11, 138,56, 134,14, 133,38, 125,94, 125,86, 125,75, 125,60, 124,00, 123,61, 123,55, 123,20, 120,57, 120,46, 119,50, 119,09, 118,92, 118,85, 110,81, 110,74, 108,69, 108,60, 37,68, 13,90.



**9H-9'-butil-[3,3']-bikarbazolas (14).** 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) (1,0 g, 3,02 mmol) buvo ištirpintas 10 ml tetrahidrofurano ir į gautąjį tirpalą suberta smulkinto kalio hidroksido (0,84 g, 15,12 mmol) ir kalio karbonato (0,35 g, 5,04 mmol). Tada buvo sulašintas 1-brombutanas (0,41 g, 0,33 ml, 3,02 mmol). Gautasis mišinys paliktas reaguoti 4h tetrahidrofurano virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą. Filtratas adsorbuotas į silikagelį, o tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:7, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,40 g gelsvų miltelių, reakcijos išeiga 34 %.

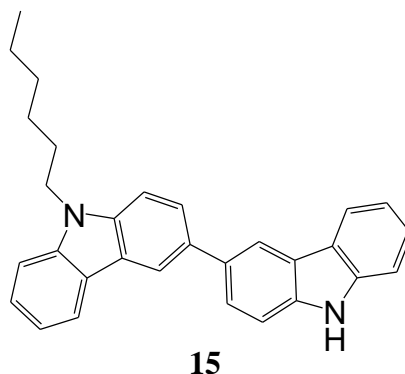
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,46 (d, 2H, J = 9,8 Hz, Ar), 8,28-8,22 (m, 2H, Ar), 8,02 (s, 1H, NH) 7,89-7,82 (m, 2H,Ar), 7,55-7,40 (m, 6H, Ar), 7,34-7,29 (m, 2H, Ar), 4,40 (t, 2H, J = 7,2 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 1,98-1,91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,51-1,45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,01 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>).



**9H-9'-heksil-[3,3']-bikarbazolas (15).** 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) (1,0 g, 3,02 mmol) buvo ištirpintas 10 ml tetrahidrofurano ir į gautąjį tirpalą suberta smulkinto kalio hidroksido (0,84 g, 15,12 mmol) ir kalio karbonato (0,35 g, 5,04 mmol). Tada buvo sulašintas 1-bromheksanas (0,50 g, 0,42 ml, 3,02 mmol). Gautasis mišinys paliktas reaguoti 4 h tetrahidrofurano virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą. Filtratas adsorbuotas į silikagelį, o tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:7, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,41 g gelsvų miltelių, reakcijos išeiga 33 %.

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,46 (d, 2H, J = 9,8 Hz, Ar), 8,26-8,22 (m, 2H, Ar), 7,99 (s, 1H, NH) 7,89-7,82 (m, 2H,Ar), 7,57-7,43 (m, 6H, Ar), 7,34-7,30 (m, 2H, Ar), 4,37 (t, 2H, J = 7,2 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 1,99-1,91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,49-1,33 (m, 6H, 3xCH<sub>2</sub>), 0,94 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.d.): 140,97, 140,03, 139,67, 138,55, 134,13, 133,32, 125,95, 125,87, 125,73, 125,58, 124,00, 123,61, 123,44, 123,10, 120,51, 120,46, 119,51, 119,01, 118,91, 118,81, 110,83, 110,76, 108,95, 108,85, 43,26, 31,67, 29,05, 27,06, 22,62, 14,10.

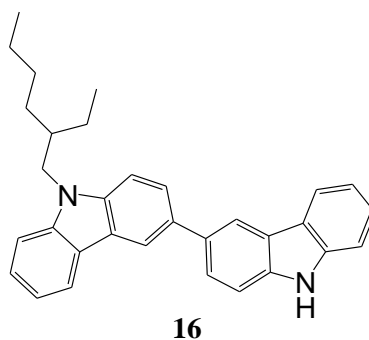


**9H-9'-(2-ethylhexil)-[3,3']-bikarbazolas (16).** 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) (1,0 g, 3,02 mmol) buvo ištirpintas 10 ml tetrahidrofurano ir į gautąjį tirpalą suberta smulkinto kalio hidroksido (0,84 g, 15,12 mmol) ir kalio karbonato (0,35 g, 5,04 mmol). Galiausiai buvo sulašintas 1-brom-2-ethylheksanas (0,54 ml, 3,02 mmol). Gautasis mišinys paliktas reaguoti maišant 4 h tetrahidrofurano virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą. Filtratas adsorbuotas į silikagelį, o tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:7, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,44 g gelsvų miltelių, reakcijos išeiga 32 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 444,7 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.d.): 8,47 (d, 2H,  $J = 7,2$  Hz, Ar), 8,27-8,22 (m, 2H, Ar), 7,98 (s, 1H, NH) 7,89-7,83 (m, 2H, Ar), 7,57-7,43 (m, 6H, Ar), 7,35-7,31 (m, 2H, Ar), 4,30-4,20 (m, 2H,  $\text{N-CH}_2$ ), 2,20-2,14 (m, 1H, CH), 1,49-1,32 (m, 8H,  $4\times\text{CH}_2$ ), 1,01-0,93 (m, 6H,  $2\times\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$ , m.d.): 141,45, 140,14, 140,05, 140,03, 138,55, 134,11, 133,28, 125,95, 125,86, 125,71, 125,56, 124,00, 123,61, 123,40, 123,07, 120,46, 119,52, 118,91, 118,80, 110,84, 110,77, 109,25, 109,15, 47,57, 39,52, 31,09, 28,91, 24,48, 23,14, 14,13, 10,99.



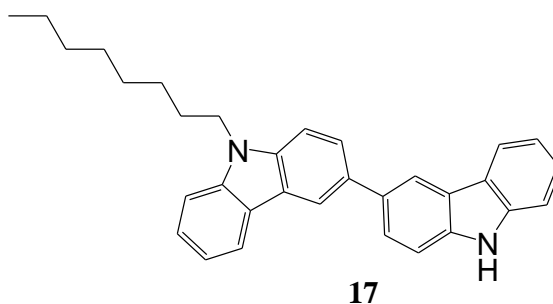
**9H-9'-(2-ethylheptil)-[3,3']-bikarbazolas (17).** 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) (1,0 g, 3,02 mmol) buvo ištirpintas 10 ml tetrahidrofurano ir į gautąjį tirpalą suberta smulkinto kalio hidroksido (0,84 g, 15,12 mmol) ir kalio karbonato (0,35 g, 5,04 mmol). Tada buvo sulašintas 1-bromoktanas (0,58 g, 0,52 ml, 3,02 mmol). Gautasis mišinys paliktas reaguoti 4 h tetrahidrofurano virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki

kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą. Filtratas adsorbuotas į silikagelį, o tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:10, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,46 g gelsvos medžiagos, reakcijos išeiga 33 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 444,9 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,45 (d, 2H, J = 8,0 Hz, Ar), 8,25-8,20 (m, 2H, Ar), 8,04 (s, 1H, NH) 7,88-7,82 (m, 2H, Ar), 7,55-7,45 (m, 6H, Ar), 7,33-7,30 (m, 2H, Ar), 4,37 (t, 2H, J = 7,2 Hz, N-CH<sub>2</sub>), 1,98-1,91 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1,48-1,26 (m, 10H, 5xCH<sub>2</sub>), 0,92 (t, 3H, J = 7,2 Hz, CH<sub>3</sub>).

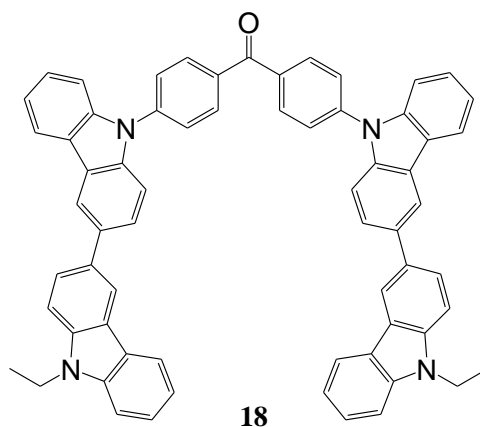
<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 140,94, 140,02, 140,01, 139,62, 133,30, 125,94, 125,85, 125,70, 125,56, 124,00, 123,61, 123,42, 123,08, 120,49, 120,45, 119,51, 119,00, 118,95, 118,92, 118,79, 110,80, 110,74, 108,92, 108,83, 43,25, 31,85, 29,45, 29,23, 29,08, 27,39, 22,65, 14,12.



**4,4'-Di(9'-etil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonas (18).** 9H-9'-etil-[3,3']-bikarbazolas (13) (0,40 g, 1,11 mmol) Šlenko kolboje buvo ištirpintas 6ml bevandenio N,N-dimetilformamido (DMF), gautasis tirpalas vakuumuotas 15 min, kas 5 min įleidžiant šiek tiek azoto. Baigus vakuumuoti, į kolbą įleista azoto ir įbertas natrio hidridas (0,11 g, 4,44 mmol). Iš kolbos vėl buvo išsiurbiamos dujos, o po 5 min, išjungus vakuuminį siurbli, kolba užpildyta azotu ir turinys paliktas maišytis magnetine maišykle apie 20 min kambario temperatūroje. Tada į kolbą subertas 4,4'-difluorbenzofenonas (0,12 g, 0,555 mmol). Mišinys paliktas reaguoti 4 h DMF virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą, o gautasis filtratas išpiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas chloroformu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:3, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,38 g geltonų miltelių, reakcijos išeiga 77 %.

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,52-8,46 (m, 4H, Ar), 8,31-8,23 (m, 6H, Ar), 7,97-7,78 (m, 8H, Ar), 7,71 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,65 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,60-7,46 (m, 10H, Ar), 7,44-7,40 (m, 2H, Ar), 7,33-7,29 (m, 2H, Ar), 4,49-4,44 (m, 4H, 2 x N-CH<sub>2</sub>), 1,52 (t, 6H, J = 7,2 Hz, 2 x CH<sub>3</sub>).

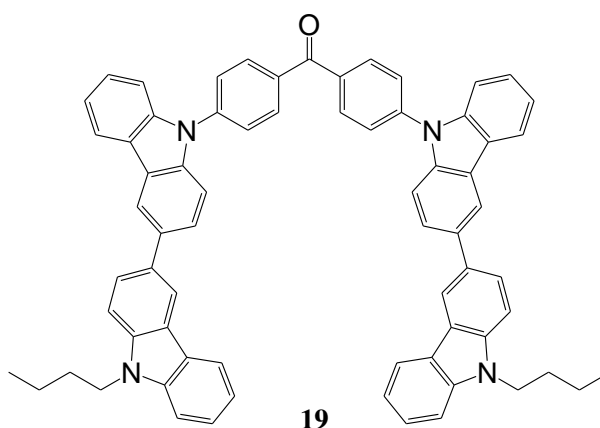
<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 142,04, 140,72, 140,47, 139,30, 139,23, 135,79, 135,41, 132,92, 131,96, 130,47, 127,23, 126,38, 126,35, 126,15, 125,83, 125,52, 124,57, 124,20, 123,61, 123,15, 120,78, 120,66, 120,57, 119,10, 119,04, 118,91, 110,09, 109,96, 108,76, 108,63, 37,70, 13,90.



**4,4'-Di(9'-butil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonas (19).** 9H-9'-butil-[3,3']-bikarbazolas (**14**) (0,40 g, 1,03 mmol) Šlenko kolboje buvo ištirpintas 6 ml bevandenio DMF, gautasis tirpalas vakuumuotas 15 min, kas 5 min įleidžiant šiek tiek azoto. Baigus vakuumuoti, į kolbą įleista azoto ir įbertas natrio hidridas (0,10 g, 4,12 mmol). Iš kolbos vėl buvo siurbiamos dujos, o po 5 min, išjungus vakuuminį siurblį, kolba užpildyta azotu ir turinys paliktas maišytis magnetine maišykle apie 20 min kambario temperatūroje. Tada į kolbą subertas 4,4'-difluorbenzofenonas (0,11 g, 0,515 mmol). Mišinys paliktas reaguoti 4 h DMF virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą, o gautasis filtratas išpiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas chloroformu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:3, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,37 g geltonų miltelių, reakcijos išeiga 74 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 954,8 ([M+H]<sup>+</sup>, 100 %).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,51-8,41 (m, 4H, Ar), 8,30-8,23 (m, 6H, Ar), 7,91-7,83 (m, 8H, Ar), 7,71 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,65 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,57-7,38 (m, 10H, Ar), 7,32-7,29 (m, 4H, Ar), 4,42-4,36 (m, 4H, 2 x N-CH<sub>2</sub>), 1,98-1,91 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,51-1,45 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,01 (t, 6H, J = 7,4 Hz, 2 x CH<sub>3</sub>).

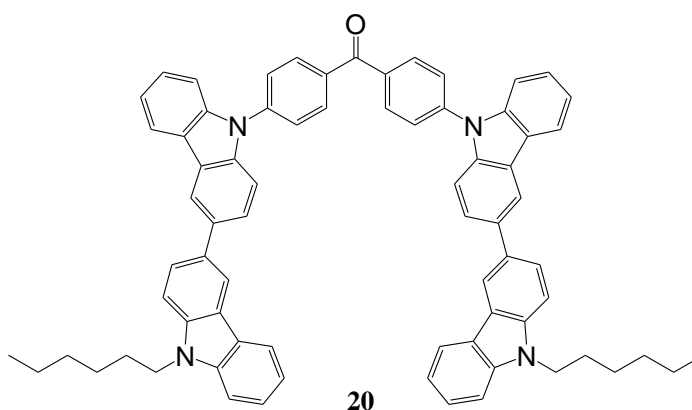


**4,4'-Di(9'-heksil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonas (20).** 9H-9'-heksil-[3,3']-bikarbazolas (**15**) (0,40 g, 0,96 mmol) Šlenko kolboje buvo ištirpintas 6 ml bevandenio DMF, gautasis tirpalas vakuumuotas 15 min, kas 5 min įleidžiant šiek tiek azoto. Baigus vakuumuoti, į kolbą įleista azoto ir įbertas natrio hidridas (0,10 g, 4,12 mmol). Iš kolbos vėl buvo siurbiamos dujos, o po 5 min, išjungus vakuuminį siurblį, kolba užpildyta azotu ir turinys paliktas maišytis magnetine maišykle apie 20 min

kambario temperatūroje. Tada į kolbą subertas 4,4'-difluorbenzofenonas (0,105 g, 0,48 mmol). Mišinys paliktas reaguoti 4 h DMF virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą, o gautasis filtratas išpiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas chloroformu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:3, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,41 g geltonų miltelių, reakcijos išeiga 84 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 1010,8 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

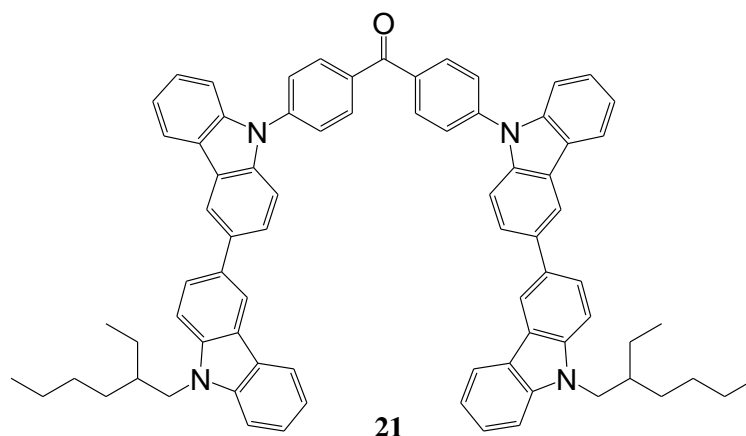
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,53-8,43 (m, 4H, Ar), 8,32-8,20 (m, 6H, Ar), 7,91-7,81 (m, 8H, Ar), 7,72 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,66 (d, 2H, J = 8,0 Hz, Ar), 7,56-7,41 (m, 10H, Ar), 7,34-7,29 (m, 4H, Ar), 4,40-4,35 (m, 4H, 2 x N-CH<sub>2</sub>), 1,99-1,91 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,48-1,31 (m, 12H, 6 x CH<sub>2</sub>), 0,95-0,91 (m, 6H, 2 x CH<sub>3</sub>).



**4,4'-Di(9'-(2-ethylheksil)-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonas (21).** 9H-9'-(2-ethylheksil)-[3,3']-bikarbazolas (**16**) (0,40 g, 0,90 mmol) Šlenko kolboje buvo ištirpintas 6 ml bevandenio DMF, gautasis tirpalas vakuumuotas 15 min, kas 5 min įleidžiant šiek tiek azoto. Baigus vakuumuoti, į kolbą įleista azoto ir įbertas natrio hidridas (0,10 g, 4,12 mmol). Iš kolbos vėl buvo siurbiamos dujos, o po 5 min, išjungus vakuuminį siurbį, kolba užpildyta azotu ir turinys paliktas maišytis magnetine maišykle apie 20 min kambario temperatūroje. Galiausiai į kolbą subertas 4,4'-difluorbenzofenonas (0,10 g, 0,45 mmol). Mišinys paliktas reaguoti 4 h DMF virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą, o gautasis filtratas išpiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas chloroformu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:5, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,40 g geltonų miltelių, reakcijos išeiga 83 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 1066,55 (M<sup>+</sup>, 46%), 1067,52 ([M+1]<sup>+</sup>, 95%), 1068,62 ([M+1]<sup>+</sup>, 100%), 1069,59 ([M+3]<sup>+</sup>, 74%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,51-8,45 (m, 4H, Ar), 8,31-8,22 (m, 6H, Ar), 7,91-7,79 (m, 8H, Ar), 7,76-7,70 (m, 4H, Ar), 7,66-7,36 (m, 14H, Ar), 4,27-4,23 (m, 4H, 2 x N-CH<sub>2</sub>), 1,90-1,87 (m, 2H, 2 x CH), 1,47-1,29 (m, 16H, 8 x CH<sub>2</sub>), 1,00-0,90 (m, 12H, 4 x CH<sub>3</sub>).

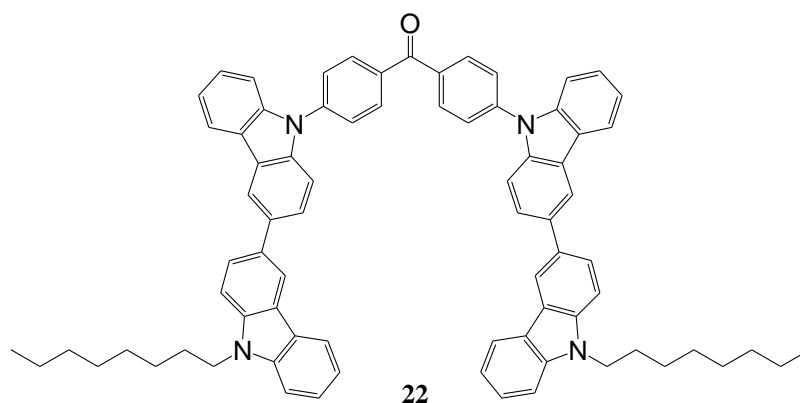


**4,4'-Di(9'-oktil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonas (22).** 9H-9'-oktil-[3,3']-bikarbazolas (**17**) (0,40 g, 0,90 mmol) Šlenko kolboje buvo ištirpintas 6 ml bevandenio DMF, gautasis tirpalas vakuumuotas 15 min, kas 5 min įleidžiant šiek tiek azoto. Baigus vakuumuoti, į kolbą įleista azoto ir įbertas natrio hidridas (0,10 g, 4,12 mmol). Iš kolbos vėl buvo siurbiamos dujos, o po 5 min, išjungus vakuuminį siurbli, kolba užpildyta azotu ir turinys paliktas maišytis magnetine maišykle apie 20 min kambario temperatūroje. Tada į kolbą subertas 4,4'-difluorbenzofenonas (0,10 g, 0,45 mmol). Mišinys paliktas reaguoti 4 h DMF virimo temperatūroje. Patikrinus reakcijos mišinį plonasluoksnės chromatografijos būdu, jis buvo paliktas atvėsti iki kambario temperatūros ir filtruotas per popierinį filtrą, o gautasis filtratas išpiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas chloroformu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tikslinis junginys buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus tetrahidrofurano ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:5, po to išsėdinant iš tetrahidrofurano. Gauta 0,44 g geltonų miltelių, reakcijos išeiga 92 %.

MS (APCI<sup>+</sup>, 20V): 1067,78 ([M+1]<sup>+</sup>, 100%), 1068,79 ([M+2]<sup>+</sup>, 89%).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8,50 (dd, 4H, J<sub>1</sub> = 1,6 Hz, J<sub>2</sub> = 15,2 Hz, Ar), 8,30 (d, 2H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,27-8,24 (m, 6H, Ar), 7,91-7,86 (m, 8H, Ar), 7,71 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,66 (d, 2H, J = 8,0 Hz, Ar), 7,56-7,47 (m, 8H, Ar), 7,42 (t, 2H, J = 7,2 Hz, Ar), 7,33-7,29 (m, 2H, Ar), 4,38 (t, 4H, J = 7,2 Hz, 2 x N-CH<sub>2</sub>), 1,99-1,92 (m, 4H, 2 x CH<sub>2</sub>), 1,48-1,30 (m, 20H, 10 x CH<sub>2</sub>), 0,92 (t, 6H, J = 6,6 Hz, 2 x CH<sub>3</sub>).

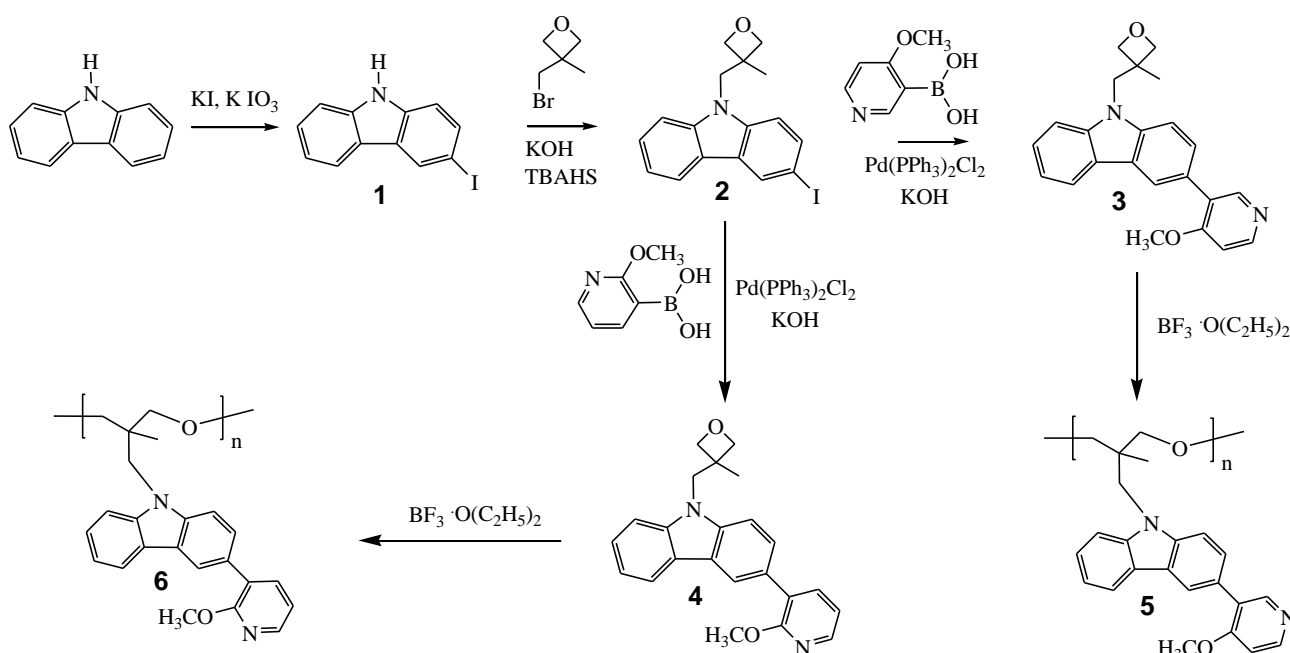
<sup>13</sup>C BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 142,04, 140,96, 140,71, 139,74, 139,28, 135,78, 135,41, 132,84, 131,97, 126,38, 126,34, 126,15, 125,79, 125,49, 124,57, 124,20, 123,48, 123,03, 120,78, 120,66, 120,50, 119,02, 118,85, 110,09, 109,97, 109,00, 108,87, 43,26, 31,85, 29,45, 29,23, 29,08, 27,39, 22,65.



## 2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Matricių, turinčių piridinil- pakeistus karbazolo žiedus, sintezė ir charakterizavimas

Polieterių, turinčių piridinil- pakeistus karbazolo žiedus, sintezės schema pavaizduota 2.1 paveiksle. 3-Jod-9H-karbazolas (**1**) buvo gautas iš komercinio junginio karbazolo, vykdant Toker jodinimo reakciją. Jodintas junginys **1** buvo paverstas į oksetanilpakeistą junginį **2** vykdant alkilavimo reakciją bazinėje terpėje, esant 3-bromometil-3-metiloksetano pertekliui ir tetrabutilamonio hidrosulfato katalizatoriui. Monomerai **3** ir **4** buvo gauti iš 3-jod-9-(3-metil-3-oksetanilmetil)karbazolo **2**, vykdant Suzuki reakciją su 6-metoksi-3-piridinilboro rūgštimi, sintetinant medžiagą **3**, arba su 2-metoksi-3-piridinilboro rūgštimi, gaminant darinį **4**. Polimerai **5** ir **6** buvo gauti vykdant katijoninę junginių **3** ir **4** polimerizaciją 1,2-dichloretane, esant  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  iniciatoriui. Žemos molekulinės masės frakcijos buvo atskirtos iš mišinio Soksleto ekstrakcijos metanolio būdu. Naujai susintetintų mažamolekulinių junginių struktūros buvo patvirtintos MS ir BMR spektroskopijos metodais. Polimerų struktūroms patvirtinti buvo naudojamas tik BMR spektroskopijos metodas. Gauti duomenys patvirtino, kad gauti planuotos cheminės struktūros junginiai. Tiksliniai junginiai **5** ir **6** kambario temperatūroje tirpo įprastuose organiniuose tirpikliuose, pvz.: chloroforme ar tetrahidrofurane. Skaidrūs ir ploni šių medžiagų sluoksniai gali būti išlieti iš tirpalų.



2.1 pav. Piridinil- pakeistus karbazolo žiedus turinčių matricių sintezės schema.

Polimerinių darinių  $M_n$ ,  $M_w$  ir polidispersiškumo indeksai (PDI) buvo nustatyti molekulinės sietų chromatografijos būdu. Gauti duomenys nurodyti 2.1 lentelėje. Buvo pastebėta, kad katijoninės polimerizacijos reakcijos metu buvo gauti žemos molekulinės masės polimerai (oligomerai). Galima paminėti, kad polimerų **5** ir **6** molekulinės masės labai panašios į literatūroje aprašytus polieterius, turinčius karbazolo žiedus be pakaitų<sup>50</sup>.

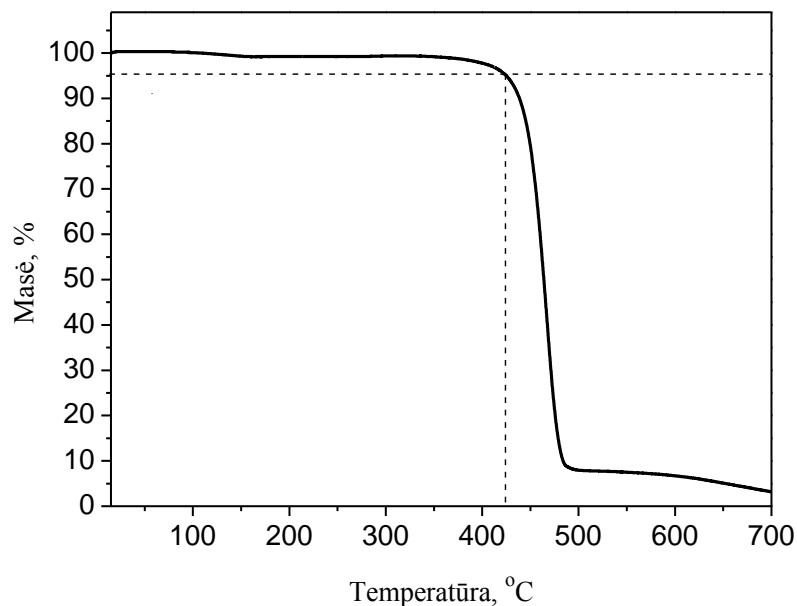


**2.1 lentelė.** Gautų polimerų molekulinės masės ir polidispersiškumo indeksai.

Polimeras	$M_w$	$M_n$	PDI
5	1100	860	1,28
6	1920	635	3,31

Terminės medžiagų **5** ir **6** savybės buvo tyrinėjamos TGA ir DSK metodais, darinius kaitinant azoto atmosferoje. DSK termogramos patvirtino, kad susintetintieji polimeriniai junginiai yra amorfinės medžiagos, pasižyminčios aukštomis  $T_s$  vertėmis. Ši savybė yra vertinga elektroaktyvius darinius pritaikant OLED technologijoje. Kaitinant polimero **5** bandinį, buvo fiksuojama 124 °C siekianti  $T_s$ , o kiti signalai dėl lydymosi ar kristalizacijos nebuvo fiksuojami, eksperimentą atliekant temperatūrų intervale nuo -30 °C iki 220 °C. Bandinį atšaldžius ir kaitinant antrą kartą, buvo gauti tokie patys rezultatai su analogiška  $T_s$  verte. Polimero **6** bandinys DSK eksperimento metu pademonstravo labai panašias savybes. Pirmojo kaitinimo metu buvo fiksuojama 145 °C siekianti  $T_s$ , o kiti signalai dėl lydymosi ar kristalizacijos nebuvo fiksuojami, eksperimentą atliekant temperatūrų intervale nuo -30 °C iki 220 °C.

Atliekant TGA eksperimentus, buvo tirtas junginių atsparumas aukštai temperatūrai. Šio eksperimento kreivė medžiagos **6** bandiniui pavaizduota 2.2 paveiksle. Temperatūra, kurioje bandinys praranda 5 % masės minėtam polimerui siekė aukštą terminį stabilumą patvirtinančius 412 °C. Medžiagos **5** bandinys elgėsi gana panašiai, TGA eksperimento metu nustatyta 400 °C viršijanti  $T_D$ .

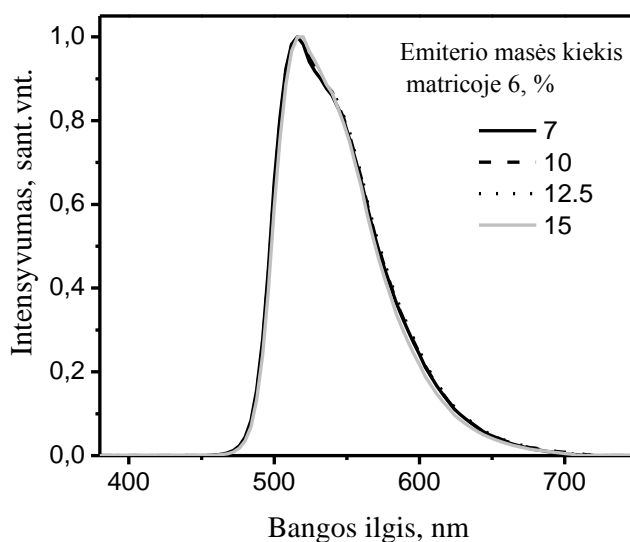


**2.2 pav.** Polimero **6** TGA kreivė. Kaitinimo greitis 10°C/min.

Tiksliniai dariniai, siekiant nustatyti jų tinkamumą naudojimui organiniuose šviestukuose, išbandyti kaip matricos žalią šviesą skleidžiančiuose PHOLED prietaisuose, emiteriu naudojant  $\text{Ir(ppy)}_3$ . Šie PHOLED įrenginiai buvo gaminami ant stiklinio substrato iš kelių vienas ant kito esančių sluoksnių, įterptų tarp indžio-alavo oksido anodo apačioje ir aliuminio katodo viršuje. Daugiasluoksniame prietaise buvo panaudota tokia konfigūracija: ITO/PEDOT:PSS (30nm)/ $\text{Ir(ppy)}_3$  disperguotas

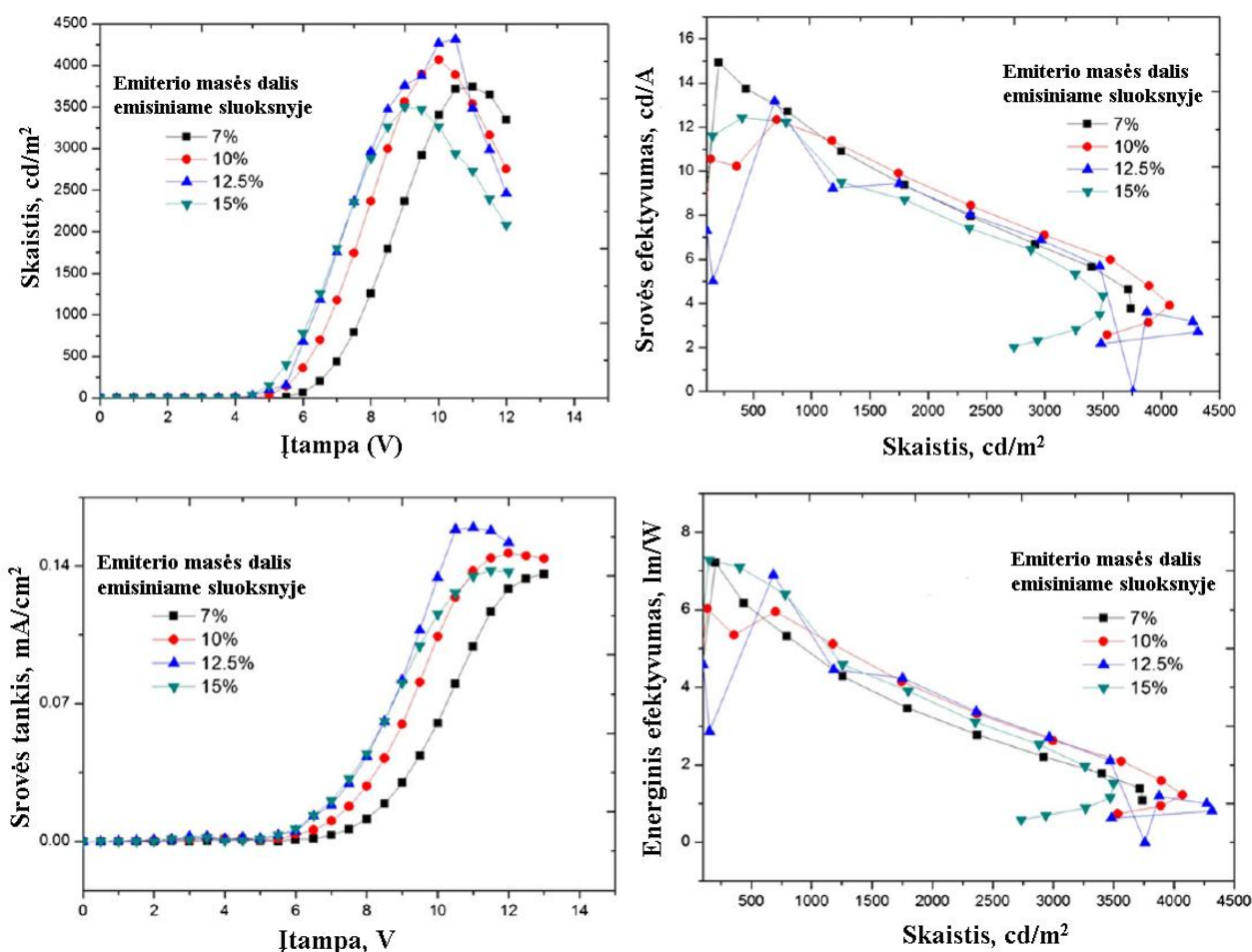
polimerinėje matricoje/LiF (0,5nm)/Al (150nm). Elektrai laidus kopolimeras PEDOT:PSS buvo panaudotas skylių injekcijos sluoksnyje<sup>51</sup>, polimerinė matrica **6** su joje disperguotu žaliai fosforescuojančiu Ir(ppy)<sub>3</sub> panaudoti 40nm storio emisinio sluoksnio formavimui, o LiF buvo panaudotas elektronų injekcijos sluoksniuose<sup>52</sup>. Visų prietaisų emisiniai sluoksniai buvo išlieti iš tirpalų, o sluoksnio storis buvo kontroliuojamas keičiant pagrindo apsisukimų dažnį. LiF sluoksniai bei aliuminio katodai buvo paruošti užgarinimo metodu, esant 10<sup>-5</sup> torų vakuumui.

Polimeras **6** pademonstravo geresnes amorfinių sluoksnių formavimo savybes bei suderinamumą su Ir(ppy)<sub>3</sub> emiteriu. Dėl šių priežasčių minėtoji medžiaga buvo naudojama kaip matrica atliekant emiterio koncentracijos pakeitimus. Eksperimentų metu matricoje buvo disperguojama nuo 7 iki 15% masės emiterio, taip siekiant nustatyti optimalią prietaiso sandarą. Elektrofosforescencijos tyrimai parodė, kad šviesa prietaise sklido tik iš emiterio tiek prijungiant skirtingas įtampas, tiek naudojant skirtingas emisinio sluoksnio sudėtis. Kaip matyti 2.3 paveiksle, emisija iš matricos ar krūvį pernešančių medžiagų nebuvo fiksuojama visų prietaisų atveju, todėl galima teigti, kad buvo pasiektas geras energijos ir krūvio perdavimas iš matricos į emiterį ir tinkama elektronų ir skylių injekcija į emisinį sluoksnį.



**2.3 pav.** PHOLED prietaisų, turinčių skirtingą emiterio koncentraciją, elektrofosforescencijos spektrai.

Pagamintų organinių šviestukų prototipų charakteristikos pavaizduotos 2.4 paveiksle. Šie PHOLED prietaisai pademonstravo gana žemas, 4,0-5,1 V siekiančias įsijungimo įtampas, CE vertės siekė 12,2-14,9 cd/A, PE buvo 6,1-7,3 lm/W ribose, o maksimalus skaitis pasiekė 3500-4073 cd/m<sup>2</sup>.



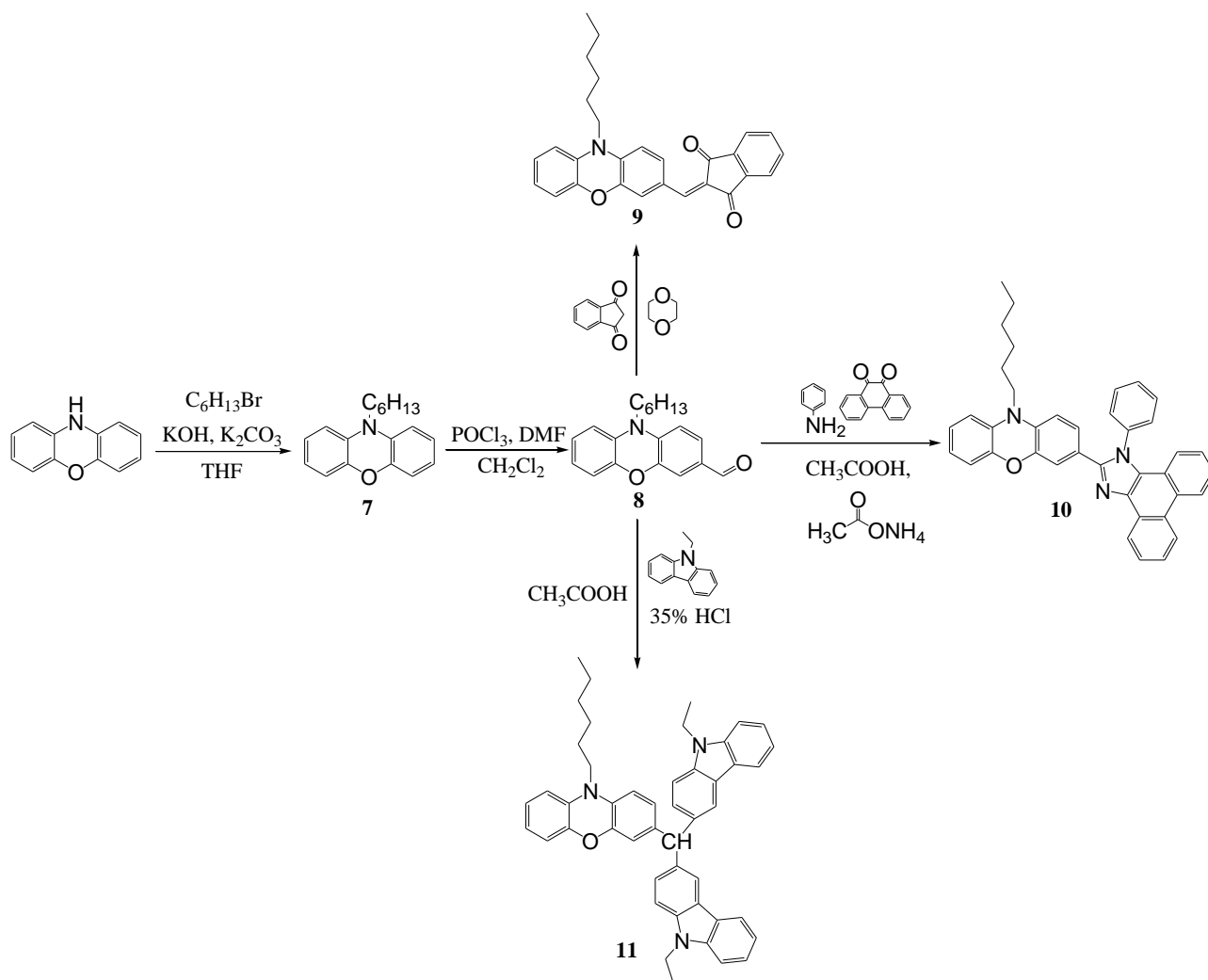
2.4 pav. OLED prietaisų, turinčių polimero **6** matricą, charakteristikos.

Efektyvumo mažėjimas kylant įtampai yra gana įprastas reiškinys fosforescuojantiems organiniams šviestukams, jo nebuvo išvengta ir šiuo atveju. Nepaisant to, esant technologiškai svarbiam 1000  $\text{cd/m}^2$  skaisčiui, CE ir PE atitinkamai siekė 11,0-11,9  $\text{cd/A}$  ir 6,1-7,3  $\text{lm/W}$ . Taip pat galima paminėti, kad, esant ypač aukštam 3000  $\text{cd/m}^2$  skaisčiui, CE siekė 6,8-7,3  $\text{cd/A}$ , o PE buvo 2,3-2,8  $\text{lm/W}$ .

Geriausias charakteristikas pademonstravo žalią šviesą skleidžiantis prietaisas emisiniame sluoksnyje turintis 10 % masės emiterio  $\text{Ir(ppy)}_3$ . Esant 100  $\text{cd/m}^2$  skaisčiui, CE ir PE atitinkamai siekė 8,8  $\text{cd/A}$  ir 5,1  $\text{lm/W}$ . Esant apšvietimui reikalingam 1000  $\text{cd/m}^2$  skaisčiui, šis įrenginys funkcionavo dar geriau – CE buvo 11,7  $\text{cd/A}$ , o PE pasiekė 5,4  $\text{lm/W}$  vertę. Esant 10 V įtampai, maksimalus skaitis viršijo 4000  $\text{cd/m}^2$ .

### 2.2.2. Fenoksazino su elektronų akceptoriniais ar donoriniais fragmentais matricų sintezė ir charakterizavimas

Daugiapakopė fenoksazino junginių matricoms sintezė pavaizduota 2.5 paveiksle. Pirmiausia buvo susintetintas 10-heksilfenoksazinas (**7**) iš komercinio junginio 10H-fenoksazino. Reakcija vyko šarminėje terpėje acetone, esant 1-bromoheksano pertekliui. Iš pagaminto junginio **7** buvo sintetinamas 3-formil-10-heksilfenoksazinas (**8**) pagal Vilsmejerio formilinimo metodiką.

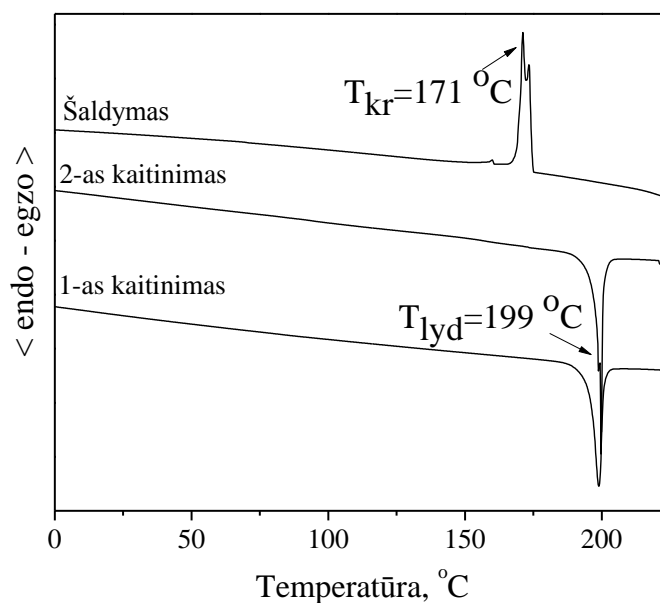


2.5 pav. Fenoksazino junginių sintezės schema

Tikslinis darinys 10-heksil-3-(1,3-diokso-2-indanilmetilen)fenoksazinas (**9**) gautas aldehidui **8** reaguojant su 1,3-indandiono pertekliumi 1,4-dioksane. 2-(10-heksil-3-fenoksazinil)-1-fenilfenantro[9,10-d]imidzolas (**10**) taip pat buvo sintetinamas iš aldehido **8**, pastarajam reaguojant su 9,10-fenantrendionu, amonio acetatu ir anilinu acto rūgštyje. Paskutinis tikslinis junginys 3-[di(9-etil-3-karbazolil)metil]-10-heksilfenoksazinas (**11**) buvo gautas pradinei medžiagai **8** dalyvaujant reakcijoje su 9-etilkarbazolo pertekliumi. Naujai susintetintų darinių struktūros buvo patvirtintos MS, BMR spektroskopijos ir elementinės analizės metodais. Medžiagos buvo tirpios įprastuose organiniuose tirpikliuose, todėl plonus šių junginių sluoksnius galima suformuoti ne tik vakuuminio išgarinimo būdu, bet ir išliejant iš tirpalų. Terminės susintetintų medžiagų **9-11** savybės buvo tiriamos DSK ir TGA metodais, kaitinant minėtų medžiagų bandinius azoto aplinkoje. Buvo nustatytas aukštas darinių terminis atsparumas.  $T_D$  medžiagoms **9**, **10** ir **11** atitinkamai siekė 324 °C, 389 °C ir 387 °C, bandinius kaitinant 10 °C/min greičiu. Galima pastebėti, kad junginys su dioksoindanilo fragmentu **9** pasižymėjo šiek tiek žemesne  $T_D$  nei likusios medžiagos, **10** ir **11**.

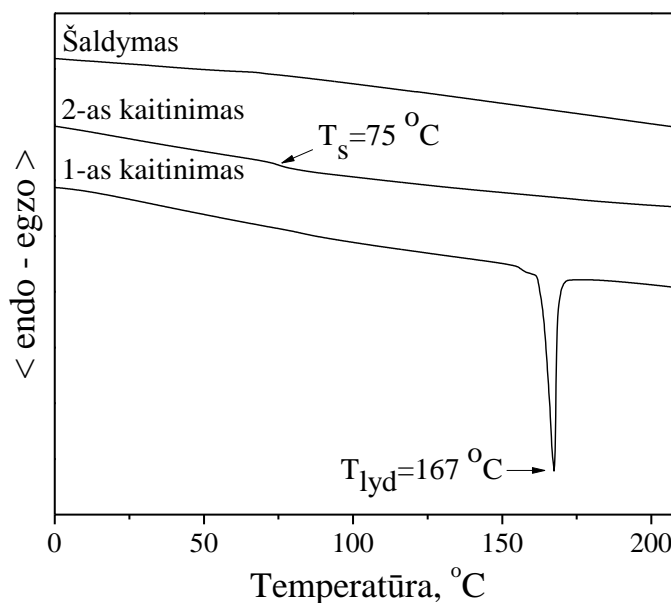
Dariniai **9** ir **10** po sintezės reakcijų buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, tai patvirtino DSK eksperimentai. Nepaisant to, junginys **10**, jį pakaitinus ir staiga atšaldžius, gali lengvai pereiti į amorfinę būseną. Deja, darinys **9** šia savybe nepasižymėjo – užrašius DSK termogramas buvo matyti akivaizdus polinkis kristalizuotis. Šios termogramos pavaizduotos 2.6 paveiksle. Kaitinant kristalinį

bandinį matyti endoterminis lydymosi pikas ties 199 °C. Šaldant išlydytą mėginį, buvo fiksuojamas jo perėjimas (kristalizacija) atgal į pradinį kristalinį būvį, esant 171 °C temperatūrai.



2.6 pav. Junginio 9 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min.

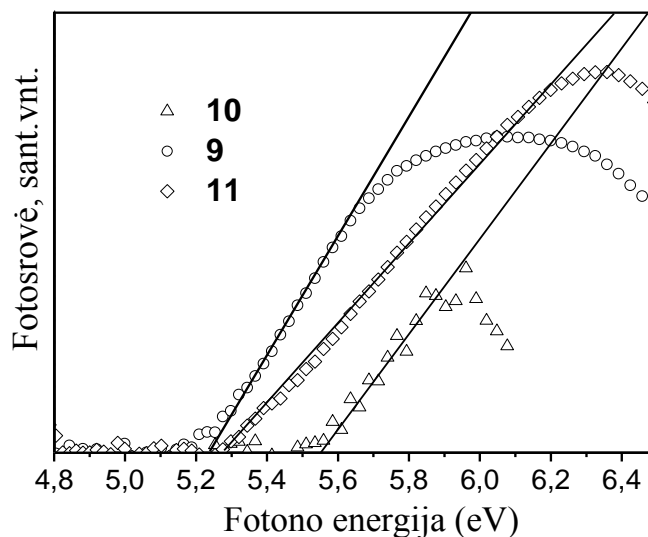
Medžiaga 10 DSK eksperimentų metu elgėsi kiek kitaip. Šio darinio termogramos pavaizduotos 2.7 paveiksle. Kaitinant kristalinį bandinį, fiksuotas tik lydymasis ties 167 °C. Atšaldžius išlydytą mėginį, jis suformavo amorfinę medžiagą su 75 °C siekiančia  $T_s$ . Antrojo kaitinimo metu nebuvo fiksuojami signalai dėl medžiagos lydymosi ar kristalizacijos.



2.7 paveikslas. Junginio 10 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min.

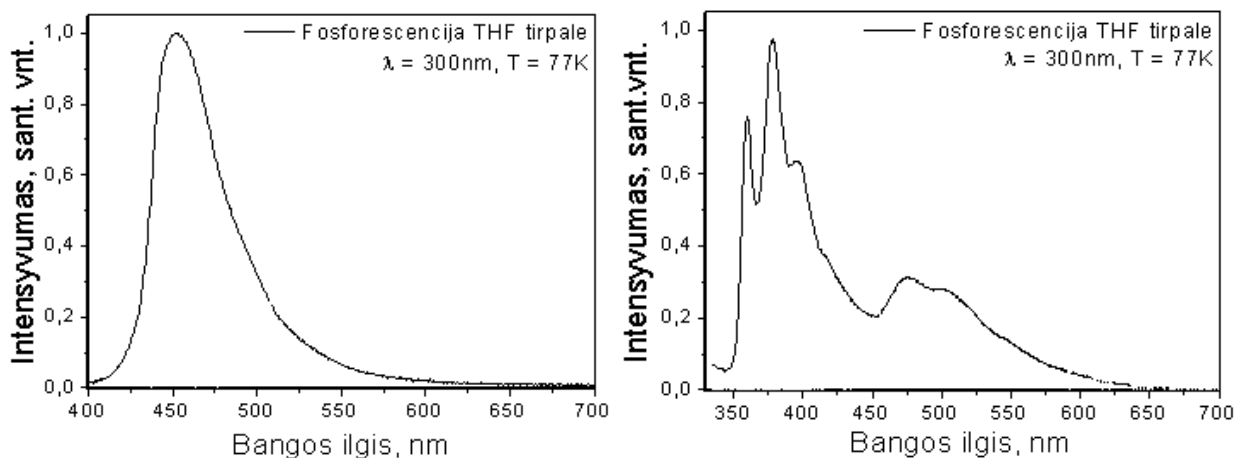
Darinio **11** DSK matavimai patvirtino, kad tai yra amorfinė medžiaga, pasižyminti gana aukšta, 93 °C siekiančia  $T_s$  verte. Ši savybė yra pageidautina junginius pritaikant organiniuose šviestukuose.

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo nustatytos naujai susintetintų medžiagų sluoksnių  $I_p$  vertės. 2.8 paveiksle pavaizduoti junginių **9-11** sluoksnių fotoemisijos spektrai. Medžiagos **9**  $I_p$  siekė 5,24 eV, dariniams **10** ir **11**  $I_p$  vertės buvo atitinkamai 5,56 eV ir 5,27 eV. Tokios charakteristikos rodo tinkamumą medžiagas naudoti kartu su PEDOT:PSS skylių injekcijos sluoksniu, o junginių **9** ir **11**  $I_p$  vertės rodo tinkamumą šiuos darinius naudoti ir skylių pernašai.



**2.8 pav.** Junginių **9-11** plonų sluoksnių fotoemisijos spektrai

Norint nustatyti darinių  $E_T$  vertes, buvo užrašyti fosforescencijos iš THF spektrai 77 K temperatūroje, kurie pavaizduoti 2.9 paveiksle. Junginio **10** fosforescencijos spektre matyti vienas aiškus pikas ties 458 nm bangos ilgiu. Pagal šiuos duomenis galime paskaičiuoti  $E_T$  pagal formulę  $E = \frac{1240}{\lambda}$ . Taigi, medžiagos **10**  $E_T$  siekia 2,71 eV. Darinio **11** fosforescencijos spektre nematyti aiškios vieno bangos ilgio emisijos, todėl buvo nuspręsta spinduliuojamą bangos ilgiu priimti fosforescencijos spektro vidutinę reikšmę, kuri siekė 435 nm. Panaudojus  $E_T$  apskaičiavimo metodą, nustatyta, kad junginiui **11**  $E_T$  siekė 2,85 eV. Abiejų medžiagų  $E_T$  buvo didesnės, nei žalią šviesą skleidžiančių fosforescuojančių emiterių, todėl dariniai yra perspektyvūs panaudojimui matricomis prietaisuose su tokiais emiteriais.



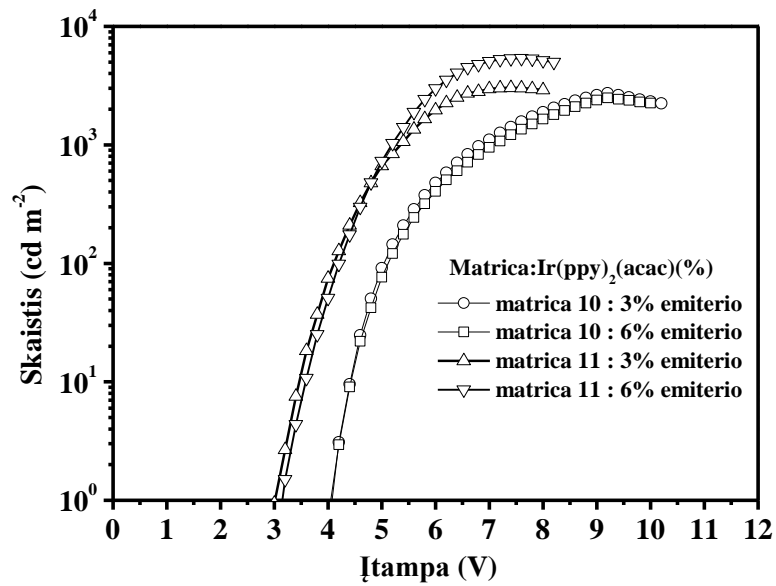
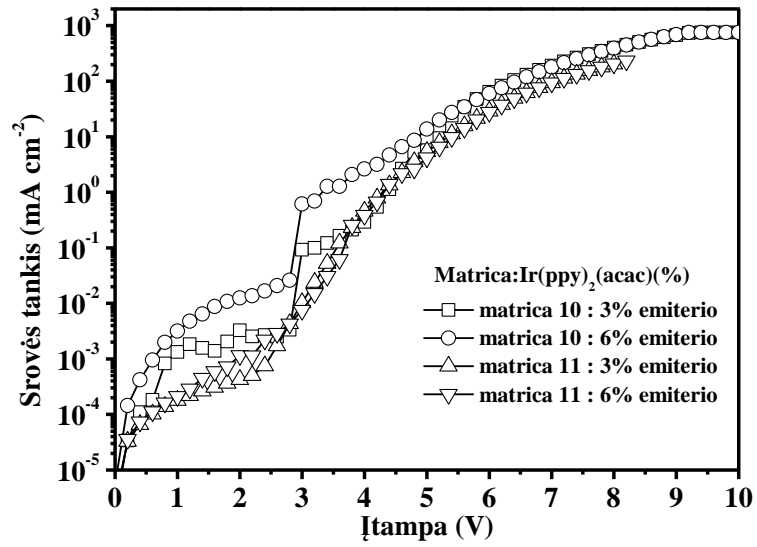
**2.9 pav.** Junginių **10** (kairėje) ir **11** (dešinėje) fosforescencijos spektrai

Norint įvertinti susintetintų tikslinių junginių tinkamumą naudojimui matricomis emisiniame sluoksnyje, buvo pagaminti žaliai fosforescuojantys OLED prietaisai su  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  emiteriu. Kaip buvo minėta anksčiau, junginys **9** yra kristalinis, todėl jis nebuvo tinkamas homogeninių amorfinių sluoksnių formavimui ir pritaikymui prietaisuose.

OLED prietaisuose kaip matricos buvo panaudoti dariniai **10** ir **11**. Daugiasluoksniai PHOLED prietaisai buvo gaminami ant stiklinio pagrindo, organinius sluoksnius išdėstant tarp indžio-alavo oksido apačioje ir metalinio katodo viršuje. Gaminant prototipus, iš pradžių ant indžio-alavo oksido anodo buvo suformuotas skylių injekcijos sluoksnis iš vandeninio PEDOT:PSS tirpalo, sukant pagrindą 4000 aps/min greičiu 20 sekundžių. Emisinis sluoksnis taip pat buvo formuojamas iš tirpalo, kuris buvo paruoštas  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  emiterį kartu su matrica (**10** arba **11**) tirpinant THF, maišant 30 minučių kambario temperatūroje. Tirpalas išlietas ant formuojamo prietaiso pagrindą sukant 2500 aps/min greičiu 20 sekundžių azoto atmosferoje. Elektronų pernašos sluoksnis iš TmPyPB, elektronų injekcijos sluoksnis iš LiF ir katodas iš aliuminio buvo suformuoti minėtas medžiagas išgarinant vakuume, esant gilesniam nei  $5 \cdot 10^{-6}$  torų vakuumui.

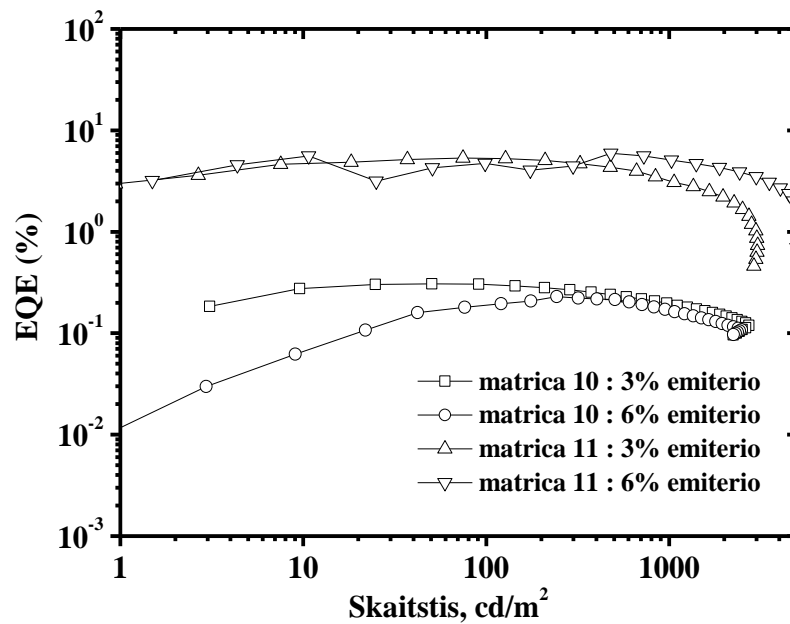
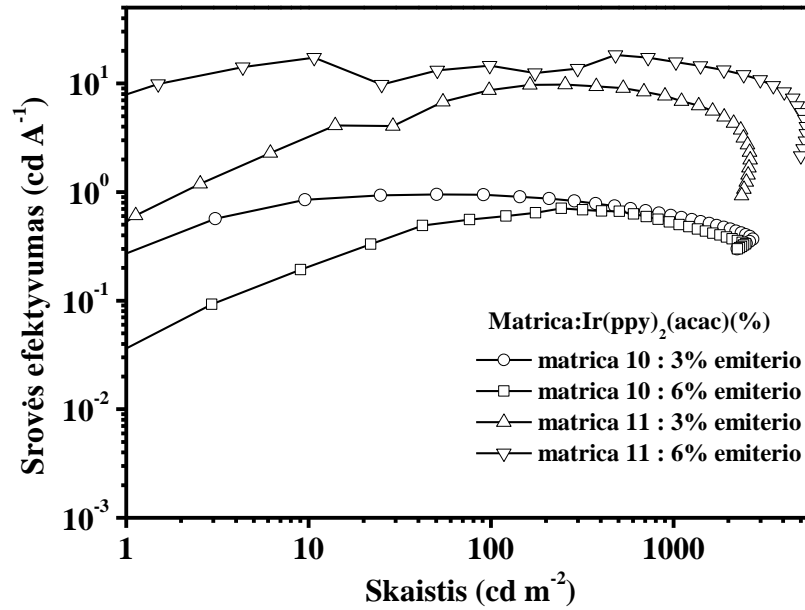
Organiniai šviestukai buvo gaminami keičiant emiterio  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  koncentraciją matricoje **10** arba **11** nuo 3 % iki 6 % pagal masę. Prietaisų srovės tankio – įtampos – skaisčio charakteristikos pavaizduotos 2.10 paveiksle. EQE ir CE priklausomybės nuo skaisčio pavaizduotos 2.11 paveiksle. Įrenginiai su junginio **10** matrica pademonstravo žemas, 4,1 V siekiančias įsijungimo įtampas, o maksimalūs skaisčiai siekė  $2495\text{--}2731 \text{ cd/m}^2$ , tačiau efektyvumai buvo nedideli. Geriausiai veikė prietaisas emisiniame sluoksnyje turintis 3 % masės emiterio. CE siekė 1 cd/A, EQE buvo 0,3 %, o maksimalus skaistis viršijo  $2730 \text{ cd/m}^2$ .

Prietaisai, kuriuose matrica vietoje junginio **10** buvo panaudotas darinys **11**, pasižymėjo gerokai pranašesnėmis charakteristikomis. Prototipai demonstravo žemą 3,1 V įsijungimo įtampą, o maksimalūs skaisčiai buvo  $3043\text{--}5366 \text{ cd/m}^2$  ribose. Kitos charakteristikos taip pat tinkamos. EQE buvo 5,1–5,9% ribose, o CE siekė 16,5–18,3 cd/A. Geriausiai pasirodė įrenginys emisiniame sluoksnyje turintis 3 % masės emiterio. EQE ir CE atitinkamai siekė 5,9 % ir 18,3 cd/A, o maksimalus skaistis viršijo  $5360 \text{ cd/m}^2$ . Šio prietaiso charakteristikos kylant skaisčiui suprastėjo gana nežymiai. Esant technologiškai svarbiam  $1000 \text{ cd/m}^2$  skaisčiui, buvo registruojami efektyvumai viršijantys 15,7 cd/A (4,9 %).



2.10 pav. OLED prietaisų skaisčio ir srovės tankio juose priklausomybė nuo įtampos.



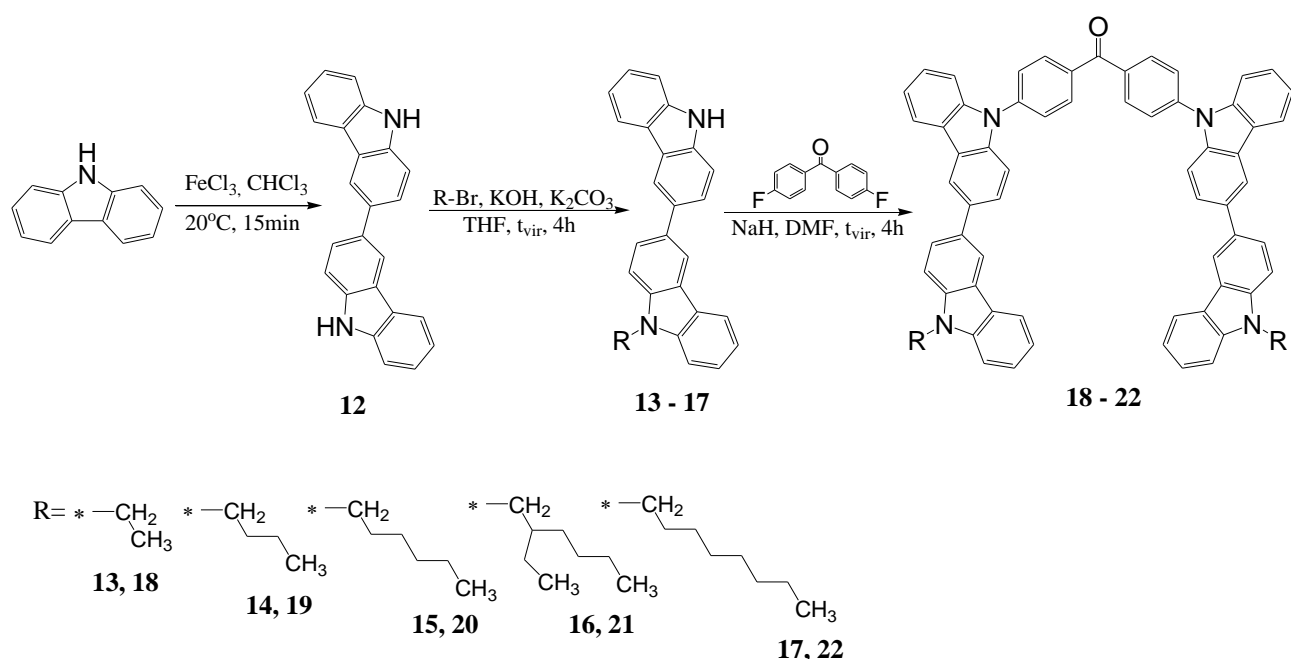


**2.11 pav.** OLED prietaisų išorinio kvantinio ir srovės efektyvumų priklausomybė nuo skaisčio

Reikia pabrėžti, kad šie prietaisai buvo pagaminti įprastomis laboratorijos sąlygomis ir negali būti lyginami su pilnai optimizuotais žalią šviesą skleidžiančiais fosforescuojančiais organiniais šviestukais. Prietaisų charakteristikos gali būti pagerintos keičiant sluoksnių storius bei optimizuojant gamybos sąlygas.

### 2.2.3. Alkil- substituotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų, skirtų TADF technologijos emiteriams, sintezė ir charakterizavimas

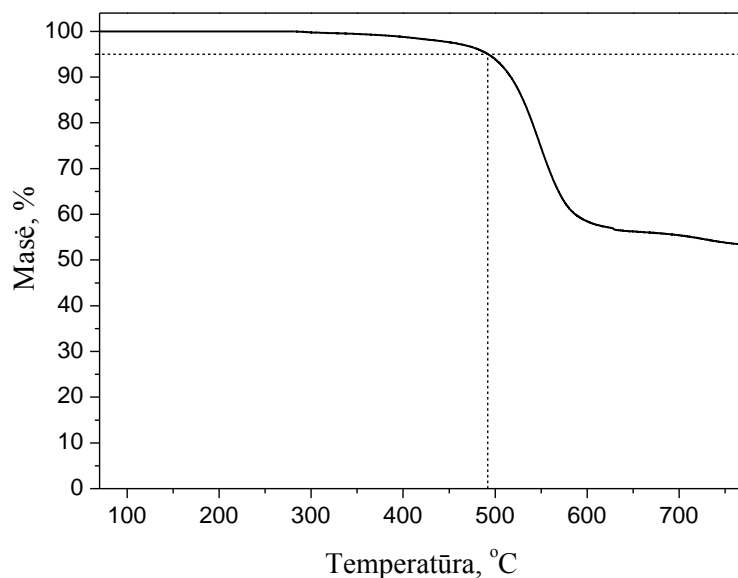
Daugiapakopė medžiagų trečiosios kartos OLED emiteriams, veikiančioms pagal TADF principą, sintezė pavaizduota 2.12 paveiksle. Pirmiausia buvo susintetintas 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas (**12**) iš komercinio junginio 9H-karbazolo. Reakcija vyko chloroforme, esant geležies (III) chloridui. Iš pagaminto junginio **12** buvo sintetiniai įvairūs 9H,9'-alkil-[3,3']-bikarbazolai (**13-17**). Šios reakcijos vyko šarminėje terpėje THF, bikarbazolui reaguojant su bromo atomą turinčiu alkanu moliniu santykiu 1:1. Reakcijos metu susidaręs 9,9'-dialkil-[3,3']-bikarbazolas ir likęs nesureagavęs 9H,9'H-[3,3']-bikarbazolas nuo tikslinio junginio atskirti kolonėlinės chromatografijos metodu, nešikliu parinkus THF ir heksano mišinį tūriniais santykiais 1:5 (dariniui **13**), 1:7 (medžiagoms **14 - 16**) ir 1:10 (junginiui **17**). Tiksliniai dariniai 4,4'-Di(9'-alkil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenonai (**18-22**) gauti bikarbazolo junginiams **13-17** reaguojant su 4,4'-difluorbenzofenonu DMF, esant natrio hidridui.



2.12 pav. Emiterių, turinčių alkil- substituočius bikarbazolo fragmentus, sintezė.

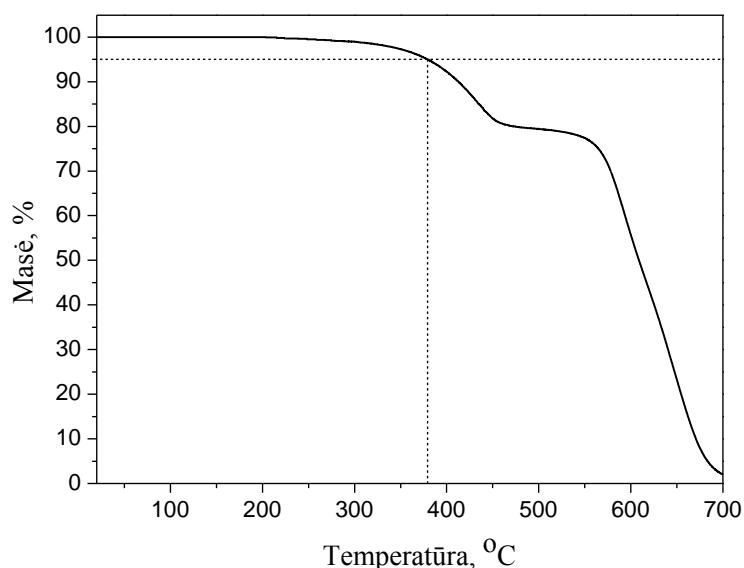
Sintezės produktai pirmiausiai gryninti kolonėlinės chromatografijos metodu, tada gryninti papildomai darinius ištirpinus mažame THF kiekyje ir išsėsdinus metanoliu. Naujai susintetintų darinių struktūros buvo patvirtintos MS bei BMR spektroskopijos metodais. Medžiagos buvo tirpios įprastuose organiniuose tirpikliuose, todėl šių junginių emisinių sluoksnių galima formuoti iš tirpalų, taip mažinant gamybos kaštus.

Terminės susintetintų medžiagų **18-22** savybės buvo tiriamos DSK ir TGA metodais, kaitinant minėtų medžiagų bandinius azoto aplinkoje. Buvo nustatytas aukštas darinių terminis atsparumas. Etil-pakeisto junginio **18** TGA kreivė pavaizduota 2.13 paveiksle. Eksperimento metu buvo nustatyta net 492 °C siekianti T<sub>D</sub>. Šioje medžiagų grupėje tai atspariausias kaitinimui darinys.



**2.13 pav.** Etil- pakeisto junginio **18** TGA kreivė. Kaitinimo greitis 10 °C/min.

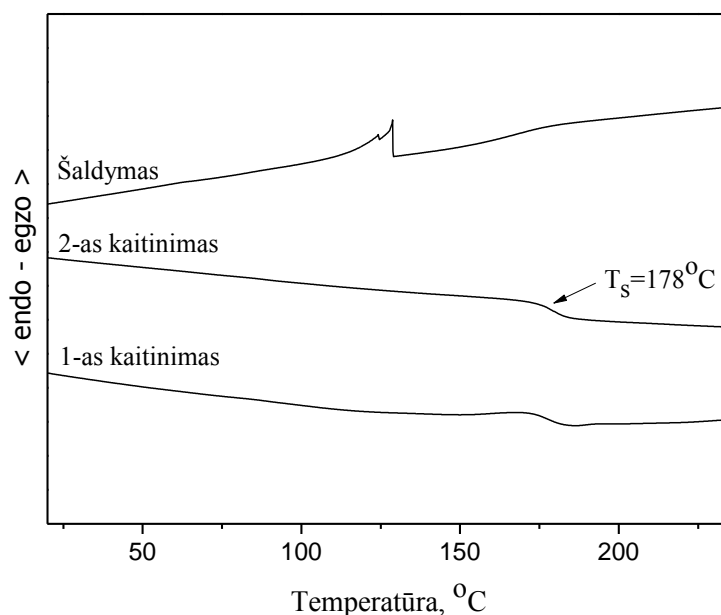
Ilgėjant prie karbazolų prijungtoms alkilinėms grandinėms, terminis atsparumas mažėja. Ilgiausią oktil- pakaitą turinčio junginio **22** TGA kreivė pavaizduota 2.14 paveiksle. Nors lyginant su prieš tai aptartu junginiu šios medžiagos  $T_D$  sumažėjo iki 380 °C, bendru atveju atsparumas temperatūrai išlieka aukštas.



**2.14 pav.** Oktil- pakeisto junginio **22** TGA kreivė. Kaitinimo greitis 10 °C/min.

Nustačius medžiagų terminį atsparumą, DSK metodu buvo tyrinėti jų morfologiniai virsmai kintant temperatūrai. Darinio **18** DSK termogramos pavaizduotos 2.15 paveiksle. Matavimai patvirtino, kad tai yra visiškai amorfinė medžiaga. Tiek kaitinant po sintezės gautus miltelius, tiek kaitinant antrą

kartą jau atvėsintą darinį, buvo fiksuojama tik  $T_s$ , o signalai dėl lydymosi ar kristalizacijos fiksuojami nebuvo.



**2.15 paveikslas.** Junginio **18** DSK termogramos. Kaitinimo greitis  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

DSK eksperimentų metu likusieji dariniai **19-22** elgėsi labai panašiai. Tai pilnai amorfinės medžiagos, kurių stiklėjimo temperatūra mažėja, didėjant alkilpakaitui. Šiai tendencijai nepriklausė tik heksil- fragmentą turintis junginys **20**. Visi terminių savybių tyrimo rezultatai pateikti 2.2 lentelėje. Galima pažymėti, kad šių junginių terminės ir morfologinės savybės yra puikios, siekiant juos pritaikyti OLED prietaisuose, formuojant plonus amorfinius sluoksnius.

**2.2 lentelė.** Junginių **18 – 22** terminės savybės.

Junginys	Junginio alkilinis pakaitas	$T_b, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$
18	Etil-	492	178
19	Butil-	464	145
20	Heksil-	340	78
21	2-Etilheksil-	366	105
22	Oktil-	380	95

Siekiant nustatyti junginių efektyvumą juos pritaikant kaip TADF emiterius, buvo suformuoti OLED prietaisų prototipai. Visi susintetintieji dariniai geba sudaryti stabilius amorfinius sluoksnius, todėl jie visi buvo išbandyti prietaisuose. Formavimas prasidėjo nuo 150nm storio ITO anodo suformavimo ant stiklinio pagrindo, o ant jo suformuotas 40nm storio skylių injekcijos sluoksnis iš PEDOT:PSS. Suformavus skylių transportavimą lengvinančius sluoksnius, iš THF tirpalo buvo suformuotas 22nm storio emisinis sluoksnis, kuris sudarytas iš 4,4'-di(N-karbazolil)-1,1'-bifenilo (CBP) matricos bei vieno iš emiterių **18-22**. Toliau vykdomas 40nm storio elektronų pernašos sluoksnio iš 2,2',2''-(1,3,5-tribenzinil)-tri(1-fenil-1H-benzimidazolo) formavimas. Prietaiso gamyba užbaigta 100nm storio elektronų pernešančios neorganinės druskos CsF ir aliumininio katodo sluoksnio suformavimu. Su

kiekvienam emiteriui buvo pagaminta po keturis prietaisus, kurių emisiniame sluosksnyje buvo 5, 10, 15 % masės emiterio disperguoto matricoje ir po vieną prietaisą, kurio emisinis sluoksniškas buvo sudarytas iš gryno emiterio. 2.3 lentelėje pateiktos organinių šviesos diodų, kuriuose emiteriui parinktas etil-pakaitus turintis junginys **18**, pagrindinės charakteristikos – PE, CE, EQE, maksimalus skaitis bei spalvinės koordinatės. Pagal pastarąsias matyti, kad, didėjant emiterio masės daliai emisiniame sluosksnyje, didėja tiek koordinatės x, tiek koordinatės y vertės. Šis reiškinys rodo matricos įtaką prietaiso sklaidžiamos šviesos spalvai. Emiterio masės dalį emisiniame sluosksnyje sumažinus nuo 100 iki 5 %, sklaidžiamos šviesos spalva tolygiai kito nuo melsvai žalios iki žydros. Tuo tarpu skaitis šiam faktoriui įtakos turėjo mažiau. Geriausiai veikė prietaisas emisiniame sluosksnyje turintis 15 % emiterio – PE, CE ir EQE atitinkamai siekė 5,0 lm/W, 5,6 cd/A ir 2,2 %. Esant apšvietimo technologijose reikalingam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, prototipas pademonstravo 1,9 lm/W siekiantį PE, 3,5 cd/A CE vertę ir 1,7 % EQE, o maksimalus skaitis viršijo 3250 cd/m<sup>2</sup> ribą.

**2.3 lentelė.** Organinių šviesos diodų su emiteriu **18** charakteristikos.

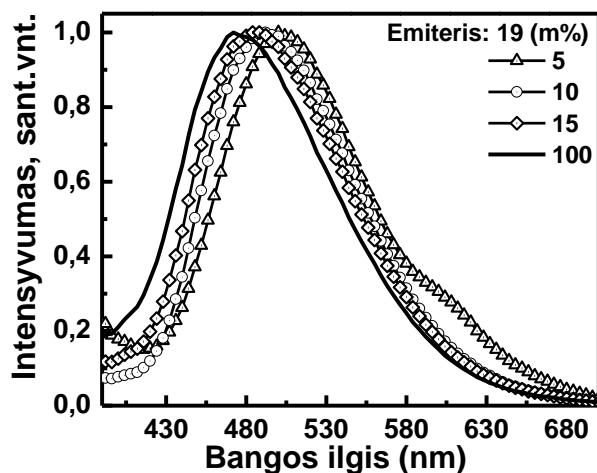
Emiteris	m%	PE (lm/W) / CE (cd/A) / EQE (%)		CIE1931 koordinatės		Maksimalus skaitis, cd/m <sup>2</sup>
		Maksimalūs	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	@ 100cd/m <sup>2</sup>	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	
18	5	4,7 / 4,5 / 2,0	1,2 / 2,3 / 1,5	(0,19; 0,30)	(0,19; 0,30)	2025
	10	4,3 / 4,9 / 2,2	1,2 / 2,5 / 1,4	(0,20; 0,29)	(0,21; 0,27)	2017
	15	5,0 / 5,6 / 2,2	1,9 / 3,5 / 1,7	(0,21; 0,37)	(0,20; 0,31)	3255
	100	0,3 / 0,3 / 0,1	-	(0,29; 0,45)	-	441

Šiek tiek kitokiomis ypatybėmis pasižymėjo prietaisai, kuriuose emiteriui buvo panaudotas junginys **19**, turintis ilgesnes butilgrandinėles. Pagrindinės šių OLED prototipų charakteristikos – PE, CE, EQE, maksimalus skaitis ir spalvinės koordinatės pateiktos 2.4 lentelėje. Geriausias charakteristikas pademonstravo prietaisas, kurio emisiniame sluosksnyje buvo 10 % masės emiterio. Maksimalios PE, CE ir EQE vertės atitinkamai siekė 4,4 lm/W, 6,7 cd/A ir 3,3 %. Tačiau, esant technologiškai svarbiam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, šio prototipo charakteristikas pranoko OLED prietaisas su 5 % masės emiterio šviesą sklaidžiančiame sluosksnyje – PE, CE ir EQE atitinkamai buvo 1,6 lm/W, 4,7 cd/A ir 2,2 %.

**2.4 lentelė.** Organinių šviesos diodų su emiteriu **19** charakteristikos.

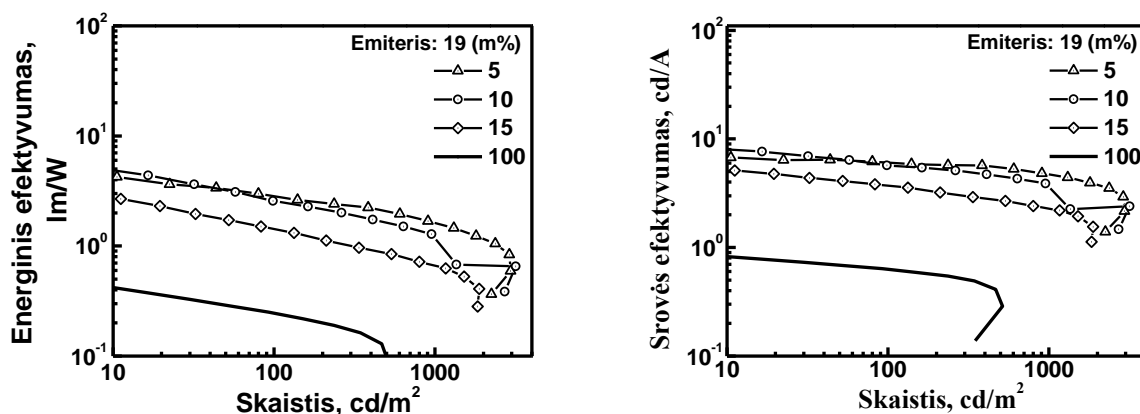
Emiteris	m%	PE (lm/W) / CE (cd/A) / EQE (%)		CIE1931 koordinatės		Maksimalus skaitis, cd/m <sup>2</sup>
		Maksimalūs	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	@ 100cd/m <sup>2</sup>	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	
19	5	3,9 / 6,5 / 2,7	1,6 / 4,7 / 2,2	(0,22; 0,36)	(0,21; 0,32)	2951
	10	4,4 / 6,7 / 3,3	1,3 / 3,9 / 2,0	(0,21; 0,33)	(0,20; 0,29)	3175
	15	2,4 / 4,9 / 2,4	0,8 / 2,3 / 1,4	(0,20; 0,28)	(0,19; 0,24)	1884
	100	0,4 / 0,8 / 0,4	-	(0,26; 0,40)	-	515

Lyginant su anksčiau aprašytu emiteriu **18**, darinys **19** su CBP matrica buvo labiau suderinamas ir sklaidžiamos spalvos pokytis, keičiantis emiterio koncentracijai emisiniame sluosksnyje, buvo ne toks ryškus. Be to, prietaisuose integravus matricą ir mažinant emiterio kiekį joje, sklaidžiamos šviesos spalva pasislinko į ilgesnių elektromagnetinių bangų pusę. Tai galima matyti 2.16 paveiksle pavaizduotuose elektroliuminescencijos spektruose.



2.16 pav. OLED prietaisų, turinčių skirtingą emiterio **19** koncentraciją, elektroluminescencijos spektrai.

Suformuotų prietaisų PE ir CE priklausomybė nuo skaisčio pavaizduota 2.17 paveiksle. Nors didžiausius efektyvumus demonstravo prietaisas su 10 % matricoje disperguoto emiterio, kylant skaisčiui, šios charakteristikos gana smarkiai prastėjo, o priartėjus prie 1000 cd/m<sup>2</sup> ribos, dėl mažesnio efektyvumo mažėjimo geriausias charakteristikas demonstruoti pradėjo OLED prototipas su 5 % masės emiterio emisiniame sluoksnyje. Minėto įrenginio CE, esant 1000 cd/m<sup>2</sup>, lyginant su maksimalia verte, nukrito optimizmo teikiančiais 27 % - nuo 6,5 cd/A iki 4,7 cd/A. Palyginimui, prietaiso, kurio emisiniame sluoksnyje buvo 15 % masės junginio **19**, srovės efektyvumas, padidinus skaisčių iki 1000 cd/m<sup>2</sup>, nukrito net 53 %. Didėjant skaisčiui, PE vertės mažiausiai sumenko prietaise su 5 % emiterio emisiniame sluoksnyje. Tiesa, šiuo atveju charakteristikos prastėjimas buvo kur kas labiau jaučiamas – PE sumažėjo nuo 3,9 lm/W iki 1,6 lm/W arba 59 %.



2.17 paveikslas. OLED prietaisų su emiteriu **19** charakteristikos.

Taip pat emiteriu organiniuose šviestukuose buvo išbandytas heksilgrandinės turintis darinys **20**. Pagrindinės prietaisų charakteristikos, PE, CE, EQE, maksimalus skaistis ir spalvinės koordinatės, pateiktos 2.5 lentelėje. Geriausiai iš šių prietaisų pasirodė prototipas su 5 % masės emiterio emisiniame sluoksnyje. PE, CE ir EQE siekė atitinkamai 2,3 lm/W, 3,5 cd/A ir 1,7 %, o esant technologiškai svarbiam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, efektyvumai buvo 1,0 lm/W, 1,9 cd/A ir 1,2 %. Esant minėtam skaisčiui, prietaisas su 10 % emiterio emisiniame sluoksnyje pasiekė labai panašius

efektyvumus. Jie siekė 1,0 lm/W, 2,1 cd/A ir 1,0 %. Taip pat galima išskirti įrenginį, kurio emisiniame sluoksnyje buvo 15 % masės emiterio. Šis OLED prototipas pasižymėjo didžiausiu maksimaliu skaisčiu, siekiančiu 1805 cd/m<sup>2</sup>. Pritaikius medžiagą **20** OLED technologijoje, prietaiso skleidžiamos šviesos spalvai įtakos turėjo emiterio koncentracija emisiniame sluoksnyje – jai mažėjant, skleidžiamos šviesos spalva slinkosi ilgesnių elektromagnetinių bangų pusėn, o prietaisų skaitis skleidžiamos šviesos spalvai turėjo mažesnę įtaką.

**2.5 lentelė.** Organinių šviesos diodų su emiteriu **20** charakteristikos.

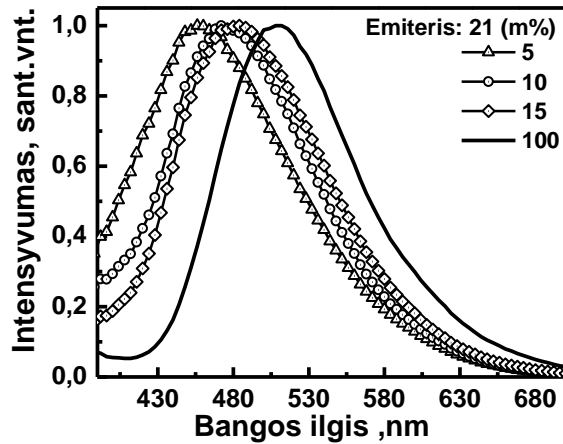
Emiteris	m%	PE (lm/W) / CE (cd/A) / EQE (%)		CIE1931 koordinatės		Maksimalus skaitis, cd/m <sup>2</sup>
		Maksimalūs	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	@ 100cd/m <sup>2</sup>	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	
20	5	2,3 / 3,5 / 1,7	1,0 / 1,9 / 1,2	(0,19; 0,31)	(0,19; 0,31)	1524
	10	1,5 / 2,6 / 1,2	1,0 / 2,1 / 1,0	(0,21; 0,34)	(0,20; 0,29)	1732
	15	1,9 / 3,1 / 1,3	0,8 / 1,9 / 0,9	(0,21; 0,34)	(0,20; 0,29)	1805
	100	0,1 / 0,1 / 0,1	-	(0,24; 0,43)	-	30,8

Kaip ir prieš tai aprašyto emiterio **20** atveju, emisiniame sluoksnyje išbandžius junginį **21**, akivaizdžiai geriausios prietaiso struktūros pagal efektyvumus matyti nebuvo – pagal skirtingas charakteristikas lyderiais buvo skirtingos struktūros prietaisai. Organinių šviesos diodų su emiteriu **21** charakteristikos pateiktos 2.6 lentelėje. Geriausią EQE, siekiantį 5,3 %, pademonstravo prietaisas emisiniame sluoksnyje turintis 10 % emiterio. Skaisčiui pakilus iki 1000 cd/m<sup>2</sup>, minėta charakteristika sumažėjo iki 3,5 %, bet išliko geriausia tarp prietaisų su tuo pačiu emiteriu. Padidinus darinio **21** kiekį emisiniame sluoksnyje iki 15 %, buvo išgautas mažesnis EQE, bet kitos charakteristikos pagerėjo. Maksimalios PE ir CE vertės atitinkamai siekė 3,2 lm/W ir 5,3 cd/A. Padidinus skaisčių iki technologiškai svarbių 1000 cd/m<sup>2</sup>, šios charakteristikos buvo 1,0 lm/W ir 2,8 cd/A. Maksimalus skaitis, siekiantis 2076 cd/m<sup>2</sup>, taip pat buvo geriausias tarp prietaisų su emiteriu **21**.

**2.6 lentelė.** Organinių šviesos diodų su emiteriu **21** charakteristikos.

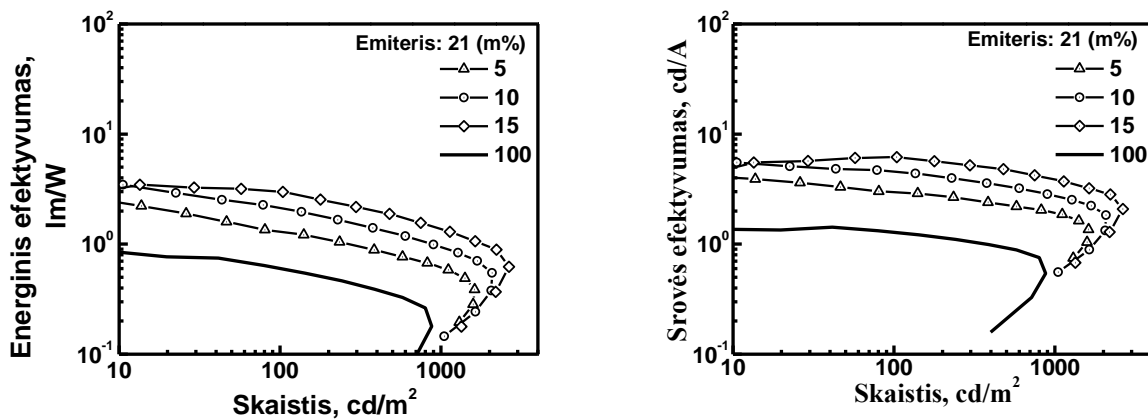
Emiteris	m%	PE (lm/W) / CE (cd/A) / EQE (%)		CIE1931 koordinatės		Maksimalus skaitis, cd/m <sup>2</sup>
		Maksimalūs	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	@ 100cd/m <sup>2</sup>	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	
21	5	2,1 / 3,8 / 2,3	-	(0,17; 0,07)	-	883
	10	1,7 / 2,6 / 5,3	0,8 / 1,7 / 3,5	(0,19; 0,22)	(0,22; 0,22)	1620
	15	3,2 / 5,3 / 2,7	1,0 / 2,8 / 1,7	(0,20; 0,27)	(0,23; 0,25)	2076
	100	1,0 / 1,8 / 0,7	-	(0,26; 0,44)	-	875

Iš CIE1931 spalvinių koordinatžių matyti, kad disperguoto emiterio kiekis matricoje darė didelę įtaką skleidžiamos šviesos spalvai. Prietaisas iš gryno emiterio emisinio sluoksnio skleidė melsvai žalios spalvos šviesą, o emiterio koncentraciją emisiniame sluoksnyje sumažinus iki 5 %, buvo gautas prototipas skleidžiantis labai sodrios ir gilios mėlynos spalvos šviesą. Šis skleidžiamų elektromagnetinių bangų hipsochrominis poslinkis matyti ir 2.18 paveiksle pavaizduotuose prietaisų elektroluminescencijos spektruose.



2.18 pav. OLED prietaisų, turinčių skirtingą emiterio **21** koncentraciją, elektroliumeniscencijos spektrai.

Su emiteriu **21** suformuotų OLED prietaisų PE ir CE priklausomybės nuo skaisčio pavaizduotos 2.19 paveiksle. Pagal šias dvi charakteristikas geriausiai veikė prietaisas savo emisiniame sluoksnyje turintis 15 % masės emiterio disperguoto matricioje. Skaisčiui pakilus iki  $1000 \text{ cd/m}^2$ , šis prototipas vis dar buvo pranašiausias, bet efektyvumai, ypač PE, pastebimai mažėjo. CE suprastėjo nuo  $5,3 \text{ cd/A}$  iki  $2,8 \text{ cd/A}$ , o PE mažėjo nuo  $3,2 \text{ lm/W}$  iki  $1,0 \text{ lm/W}$ . Išreiškus nuokrytį procentais, gauname 47 % siekiantį CE ir 69 % PE kritimą nuo maksimalios vertės, skaisčiui kylant iki  $1000 \text{ cd/m}^2$ .



2.19 paveikslas. OLED prietaisų su emiteriu **21** charakteristikos.

Paskutinytis ir ilgiausias oktilgrandinėles turintis darinys **22** taip pat buvo išbandytas kaip emiteris organiniuose šviestukuose. Visų su emiteriu **22** pagamintų OLED prietaisų charakteristikos pateiktos 2.7 lentelėje. Labai gerus maksimalius efektyvumus pademonstravo prietaisas, kuriame buvo panaudota 15 % emiterio koncentracija emisiniame sluoksnyje. PE, CE ir EQE vertės atitinkamai pasiekė  $7,9 \text{ lm/W}$ ,  $9,1 \text{ cd/A}$  ir  $4,0 \%$ , o maksimalus šio prietaiso skaistis viršijo  $2630 \text{ cd/m}^2$ . Deja, kylant skaisčiui, efektyvumai gana sparčiai mažėjo. Esant apšvietimui reikalingam  $1000 \text{ cd/m}^2$  skaisčiui, efektyvumo charakteristikos siekė tik  $0,3 \text{ lm/W}$ ,  $1,0 \text{ cd/A}$  ir  $0,5 \%$ . Esant tokiam skaisčiui, efektyvesnis tapo prietaisas emisiniame sluoksnyje turintis 10 % masės emiterio – jo PE, CE ir EQE atitinkamai buvo  $1,0 \text{ lm/W}$ ,  $2,8 \text{ cd/A}$  ir  $1,7 \%$ . Kaip ir anksčiau išbandytų junginių atveju, šių prietaisų skleidžiamos šviesos spalvai įtaką darė disperguoto matricioje emiterio kiekis. Mažėjant junginio **22**



koncentracijai emisiniame sluoksnyje, skleidžiamos šviesos spalva slinkosi trumpesnių elektromagnetinių bangų pusėn – šviesos spalva tapo mėlynesnė, lyginant su pradine mėlyvai žalia prietaiso su gryno emiterio emisiniu sluoksniu skleidžiamos šviesos spalva.

**2.7 lentelė.** Organinių šviesos diodų su emiteriu **22** charakteristikos.

Emiteris	m%	PE (lm/W) / CE (cd/A) / EQE (%)		CIE1931 koordinatės		Maksimalus skaistis, cd/m <sup>2</sup>
		Maksimalūs	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	@ 100cd/m <sup>2</sup>	@ 1000cd/m <sup>2</sup>	
22	5	2,1 / 3,9 / 2,3	0,6 / 2,0 / 1,4	(0,19; 0,22)	(0,22; 0,22)	1578
	10	4,4 / 6,5 / 3,1	1,0 / 2,8 / 1,7	(0,20; 0,27)	(0,23; 0,25)	2251
	15	7,9 / 9,1 / 4,0	0,3 / 1,0 / 0,5	(0,21; 0,31)	(0,22; 0,27)	2631
	100	1,4 / 1,8 / 0,7	-	(0,26; 0,44)	-	884

Apibendrinant galima pažymėti, kad geriausiai veikė prietaisai turintys 10-15 % masės emiterio emisiniame sluoksnyje. Prasčiausiai pasirodė prototipai, kurių emisinis sluoksnis buvo sudarytas tik iš gryno emiterio. Taip pat iš visų šviestukų galima išskirti prietaisą, kurio matricoje disperguota 15 % oktipleistos medžiagos **22** emiterio. Įrenginys pasiekė maksimalų 2631 cd/m<sup>2</sup> skaitį, pademonstravo 7,9 lm/W PE, 9,1 cd/A CE ir 4,0 % siekiantį EQE. Pagal paskutinę charakteristiką pranašesnis buvo tik prietaisas su 10 % junginio **21** emisiniame sluoksnyje, kurio EQE pasiekė 5,3 %, tačiau kitos charakteristikos buvo prastesnės. Situacija šiek tiek pasikeičia analizuojant prietaisų efektyvumus prie apšvietimui reikalingų 1000 cd/m<sup>2</sup>. Tokiomis sąlygomis pagal skirtingas charakteristikas pirmavo vis kiti prietaisai. Geriausių, 1,9 lm/W PE pademonstravo 15% junginio **18** emisiniame sluoksnyje turintis prietaisas. 3,9 cd/A siekiančiu CE išsiskyrė įrenginys su 10 % masės CBP matricoje disperguoto emiterio **19**, o 3,5 % EQE verte visus kitus prototipus pralenkė OLED prietaisas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo disperguota 10 % darinio **21**. Pastaroji medžiaga buvo pademonstravusi ir geriausių maksimalų EQE.

Didžioji dalis pagamintų prietaisų skleidė mėlyną šviesą, bet pagal CIE1931 spalvotumo koordinates matyti, kad, keičiant emiterio koncentraciją matricoje, kinta ir skleidžiamos šviesos spalva. Prietaisai, kurių emisinis sluoksnis sudarytas iš 100 % emiterio skleidė žalsvai mėlynos spalvos šviesą, o įrenginiuose integravus matricą, skleidžiama spalva pakito iki grynos mėlynos. Prietaiso su 5 % emiterio **21** atveju skleidžiama spalva pakito net iki labai gilios ir sodrios mėlynos. Matricos įtaka prototipo skleidžiamai šviesai buvo akivaizdi ir iš elektroluminescencijos spektrų, kuriuose matyti, kad skirtingas medžiagas matrica veikė skirtingai – trumpesnę butilgrandinėlę turėjęs emiteris **19** su CBP matrica buvo geriau suderintas, nei ilgą 2-etilheksilfragmentą turėjęs emiteris **21**, kurio skleidžiama šviesa, mažinant emiterio kiekį emisiniame sluoksnyje, buvo pakeista gerokai stipriau. Prietaisai be matricos nepasiekė techniškai svarbios 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčio ribos. Integravus matricą, efektyvumai buvo žymiai pagerinti, bet, skaisčiui didėjant iki 1000 cd/m<sup>2</sup> vertės, buvo stebimas gana stiprus efektyvumo charakteristikų prastėjimas.

Apibendrinant galima teigti, kad prietaisų pademonstruoti efektyvumai nėra galutiniai. Juos galima pagerinti naudojant kitas matricas, optimizuojant sluoksnių storius bei ieškant tinkamiausių krūvininkus tiekiančių ir transportuojančių medžiagų.

### 3. Rekomendacijos

#### 3.1. Alkil- substituotais bikarbazolo fragmentais pakeistų benzofenonų gamybos technologinė schema

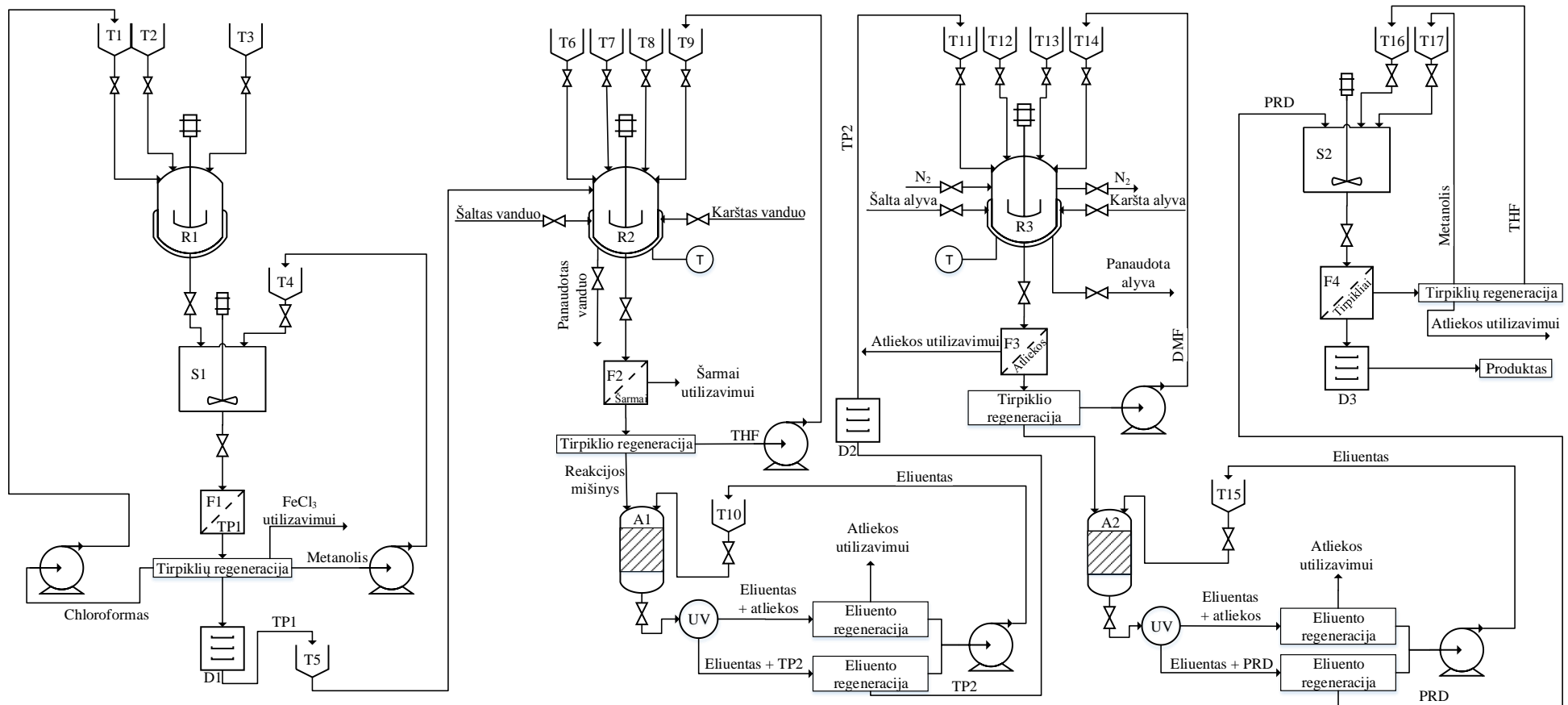
3.1 paveiksle pavaizduota principinė alkil- substituotais bikarbazolo fragmentais pakeistų benzofenonų gamybos technologinė schema. Produktų gamybai reikia atlikti trijų stadijų sintezę, išgrynant tarpinį junginį prieš paskutinę sintezės stadiją bei vykdant galutinio produkto gryninimą. Gamyba yra periodinė, todėl pradinių ir kitų sintezės medžiagų bei tarpinių junginių pakrovimai vyksta rankiniu būdu. Pavyzdžiu buvo parinkta oktilpakeisto junginio sintezė, bet technologinė schema, pakeitus kai kurių reagentų ir medžiagų kiekius, yra tinkama visai alkil- substituotais bikarbazolo fragmentais pakeistų benzofenonų junginių grupei. Visų procesuose naudotų medžiagų kiekiai bei santykiai nurodyti 3.1 lentelėje. Technologinis procesas buvo modeliuojamas parenkant 5kg pradinio junginio 9H-karbazolo pirmajai sintezės stadijai. Kitos stadijos buvo pradedamos parenkant po 10kg atitinkamo pradinio darinio. Pirmajai stadijai parinktas mažesnis pradinės medžiagos kiekis dėl reikalingo ypatingai didelio metanolio kiekio.

Pirmoji sintezės stadija vykdoma į reaktorių R1 supylus reikiamą kiekį chloroformo iš talpyklos T1, tada įjungiamas maišymas ir iš talpos T2 beriamas 9H-karbazolas. Po 10 min, karbazolui ištirpus ir tolygiai pasiskirsčius reaktoriaus tūryje, į gautą tirpalą sudozuojamas bevandenis  $\text{FeCl}_3$ , kuris buvo pakrautas į talpyklą T3. Reakcija vyksta 15 min tolygiai maišant kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys lėtai leidžiamas į metanolio užpildytą sėsintuvą S1, iš kurio po 1 valandą trukusio tolygaus maišymo, mišinys išleidžiamas į filtrą F1, kuriame nufiltruojamas tarpinis produktas TP1, o chloroformo ir metanolio mišinys nukreipiamas regeneravimui ir perskyrimui, o vėliau pakartotiniam panaudojimui sintezės procese. Chloroformas ir metanolis yra nukreipiami atgal į, atitinkamai, T1 ir T4 talpyklas. Iš filtro F1 tarpinis produktas TP1 perkiamas į vakuuminę džiovyklą D1, o po džiovinimo patalpinamas į talpyklą T5. Antroji sintezės stadija pradedama iš talpyklos T9 į reaktorių R2 supilant reikiamą kiekį THF, tada įjungiamas maišymas ir iš talpyklos T5 suberiamas TP1. Po 10 min milteliams ištirpus, iš talpyklų T6 ir T7 atitinkamai dozuojami KOH ir  $\text{K}_2\text{CO}_3$ . Mišiniui homogeniškai pasiskirsčius reaktoriaus tūryje, iš talpyklos T8 sulašinamas 1-bromoktanas. Reakcijos indas šildomas 65 °C temperatūros vandeniu, cirkuliuojančiu reaktoriaus apvalkale. Po 4h, reaktorių atvėsinus vandeniu iki kambario temperatūros, gautasis mišinys išleidžiamas į filtrą F2, kur atskirti KOH ir  $\text{K}_2\text{CO}_3$  likučiai pašalinami utilizavimui, o iš likusio reakcijos mišinio tirpiklis THF yra nugarinamas, regeneruojamas ir nukreipiamas atgal į talpyklą T9. Gautasis reakcijos mišinys tiekiamas į silikageliu užpildytą adsorberį A1, kartu tiekiant ir eliuentą, sudarytą iš THF ir heksano mišinio, tūriniu santykiu 1:7. Srautas iš absorberio teka pro UV detektorius, kurio pagalba mišinys gali būti perskirtas į tarpinį junginį TP2 ir atliekas. Eliuentas tiekiamas regeneracijai ir grąžinamas į talpyklą T10, iš kurios tiekiamas į adsorberį A1, atliekos nukreipiamos į talpyklas utilizavimui, o tarpinis darinys TP2 perkiamas į vakuuminę džiovyklą D2, kur išdžiūvęs perkeliamas į talpyklą T11. Trečioji ir paskutinė sintezės stadija vyksta dujiniu azotu užpildytame reaktoriuje R3, į kurį iš talpyklos T11 dozuojama tarpinė medžiaga TP2 ir, įjungus maišymą, iš talpyklos T14 suleidžiamas reikiamas kiekis tirpiklio DMF. Po 10 min, ištirpus ir tolygiai pasiskirsčius reaktoriaus tūryje tarpiniam dariniui TP2, iš talpyklos T12 lėtai dozuojamas mineralinėje alyvoje disperguotas NaH. Baigus dozavimą, reakcijos mišinys 30 min maišomas maišykle kambario temperatūroje ir galiausiai iš talpyklos T13 suberiamas tikslus kiekis difluorobenzofenono. Reakcija vyksta 4 h reaktorių kaitinant jo apvalkale cirkuliuojančia 160 °C alyva. Reakcijai pasibaigus, reaktorių atvėsina

kambario temperatūros alyva ir reakcijos mišinys išpilamas į filtrą F3, kuriame sulaikyta mineralinė alyva ir šarmo likučiai nukreipiami utilizavimui, DMF regeneruojamas į talpyklą T14, o likęs mišinys nukreipiamas į adsorberį A2, į kurį tuo pačiu metu tiekiamas eliuentas iš THF ir heksano mišinio tūriniu santykiu 1:3. Srautas iš adsorberio teka pro UV detektorių, kurio pagalba mišinys gali būti perskirtas į tikslinį junginį PRD ir atliekas. Eliuentas tiekiamas regeneracijai ir grąžinamas į adsorberį A2, atliekos nukreipiamos į talpyklas utilizavimui, o produktas PRD nukreipiamas į sėsdintuvą S2, kur medžiaga papildomai gryninama ją iš THF tirpalo išsėsdinant metanoliu. Galutinis junginys filtruojamas filtre F4, tirpikliai nukreipiami regeneracijai ir perskyrimui, THF nukreipiant į talpyklą T16, o metanolį – į T17. Tikslinis junginys perkeliamas į džiovyklą D3. Išdžiūvęs produktas iškraunamas ir sandėliuojamas.

**3.1 lentelė.** Sintezėje naudojamos medžiagos ir jų santykiniai kiekiai.

Pradinis junginys	Pradinio junginio kiekis	Sintezėje reikalingi dariniai	Santykis su pradinio junginio kiekiu (g:g)	Medžiagos kiekis
Pirma Stadija				
Karbazolas	5 kg	FeCl <sub>3</sub>	1:3	15 kg
		Chloroformas	1:29,8	149 kg
		Metanolis	1:238	1190 kg
Antra stadija				
TP1	10 kg	1-bromoktanas	1:0,58	5,8 kg
		KOH	1:0,84	8,4 kg
		K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:0,35	3,5 kg
		THF	1:8,9	89 kg
Trečia stadija				
TP2	10 kg	NaH	1:0,25	2,5kg
		Difluorobenzofenonas	1:0,25	2,5 kg
		DMF	1:1,4	14 kg



**3.1 pav.** Alkil- substituotais bikarbazolais pakeistų benzofenonų sintezės principinė technologinė schema. A – adsorberis, D – džiovykla, F – filtras, R – reaktorius, S – sėsdintuvas, T – termometras, Tn – talpyklos.

#### 4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Lietuvos respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatyme ši sąvoka apibrėžiama kaip visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba ji būtų kiek įmanoma sumažinta<sup>53</sup>.

Higienos instituto paskelbtose cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktinėse rekomendacijose cheminė medžiaga (cheminis veiksnys) apibrėžiama kaip cheminis elementas arba junginys, grynas arba mišinys, egzistuojantis natūraliai arba pagamintas, naudojamas arba išskiriamas, įskaitant atliekas, bet kokio darbo proceso metu, pagamintas tikslingai arba ne, teikiamas rinkai arba ne. Pavojingas cheminis veiksnys yra bet koks cheminis veiksnys, atitinkantis pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų klasifikavimo kriterijus, nustatytus pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų klasifikavimo ir ženklinimo tvarkoje. Profesinės rizikos valdymui numatomos atitinkamos prevencinės priemonės cheminių veiksmų rizikai pašalinti ar sumažinti:



- Pavojingas chemines medžiagas pakeisti mažiau pavojingomis;
- Naudoti darbo priemones ir technologinius procesus, užtikrinančius, kad pavojingos cheminės medžiagos nepateks į darbo aplinką arba pateks tokie jų kiekiai, kuriuos leidžia teisės aktai;
  - Organizuoti darbus taip, kad kuo mažiau darbuotojų patirtų pavojingų cheminių medžiagų poveikį;
  - Naudoti kolektyvines ir asmenines apsaugos priemones; patikrinti ar įgyvendintos prevencinės priemonės pašalino arba sumažino cheminę riziką;
  - Saugoti cheminės rizikos vertinimo metu surinktą informaciją apie pavojingas chemines medžiagas, atliktų tyrimų rezultatus, numatytų priemonių planus, kad šiais duomenimis galima būtų pasinaudoti ateityje;
  - Nuolat stebėti darbo bei gamybos pokyčius ir spręsti, kada ir kur tikslinga pakartotinai atlikti cheminių veiksmų tyrimus, įvertinti riziką ir numatyti priemones jai šalinti ir (ar) sumažinti;
  - Visus darbuotojus supažindinti su naudojamomis pavojingomis cheminėmis medžiagomis ir jų keliami rizika sveikatai<sup>54</sup>.

Šiame darbe sudarytoje technologinėje schemoje naudoti įvairūs cheminiai junginiai, kurie, juos naudojant neatsakingai, gali kelti pavojų su minėtomis medžiagomis dirbantiems žmonėms. Minėtų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas pateikti 4.1. lentelėje.

4.1 lentelė. Naudotų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas.

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Geležies (III) chloridas		Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Smarkiai pažeidžia akis.	Mūvėti apsaugines pirštines / naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
9H-karbazolas		Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Saugoti, kad nepatektų į aplinką.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Chloroformas		Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Toksiška įkvėpus. Įtariama, kad gali sukelti vėžį. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam vaikui. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.	Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Neįkvėpti rūko / garų / aerozolio. Patekus ant odos, nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Metanolis		Labai degus skystis ir garai. Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Kenkia organams (akims).	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti. Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos ar plaukų, nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius, odą plauti vandeniu. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
1-bromoktanas		Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Saugoti, kad nepatektų į aplinką.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.

Kalio hidroksidas		Gali ėsdinti metalus. Kenksminga prarijus. Smarkai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemonės. Patekus ant odos ar plaukų, nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius, odą plauti vandeniu. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Kalio karbonatas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemonės. Patekus ant odos, plauti dideliu kiekiu vandens. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Natrio hidridas		Kontakto su vandeniu metu susidaro degios dujos, kurios gali savaime užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Saugoti nuo sąlyčio su vandeniu. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemonės. Prarijus, išskalauti burną, neskatinti vėmimo. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Gaisro atveju naudoti metalų miltelių medžiagas – nenaudoti vandens.	Tinkamos gesinimo priemonės: sausas smėlis. Naudoti metalų miltelių medžiagas – nenaudoti vandens.
Tetrahidrofuranas		Labai degus skystis ir garai. Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad sukelia vėžį.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti. Dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemonės. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
4,4'-difluorobenzofenonas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemonės. Patekus ant odos, plauti dideliu kiekiu vandens. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.

N,N-dimetilformamidas		<p>Degus skystis ir garai. Kenksminga susilietus su oda arba įkvėpus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių / veido apsaugos priemonės. Patekus ant odos, nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.</p>
Heksanas		<p>Labai degus skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus). Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemonės. Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Patekus ant odos arba plaukų, nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.</p>



## Išvados

○ Susintetinti ir charakterizuoti polieteriai, turintys piridinil- pakeistus karbazolo žiedus. Polimerų struktūroms patvirtinti buvo naudojamas protonų magnetinio rezonanso spektroskopijos metodas. Polimerinių darinių vidutinė molekulinė masė buvo nustatyta molekulių sietų chromatografijos būdu. Buvo pastebėta, kad katijoninės polimerizacijos reakcijos metu buvo gauti žemos molekulinės masės polimerai – oligomerai. Ištyrus darinių termines savybes, buvo nustatyta ne tik ypač aukštos, 400 °C viršijančios, destrukcijos temperatūros, bet ir 124-145 °C siekiančios stiklėjimo temperatūros. Šios savybės leidžia iš pagamintų medžiagų suformuoti stabilius amorfinius sluoksnius, o polimeras, pasižymintis geresnėmis suderinamumo savybėmis su emiteriu, buvo išbandytas organiniuose šviestukuose kaip matrica žaliai fosforescuojančiam emiteriui Ir(ppy)<sub>3</sub>. Geriausias charakteristikas demonstravęs prietaisas, esant apšvietimui reikalingam 1000 cd/m<sup>2</sup> skaisčiui, pasiekė 11,7 cd/A srovės efektyvumą bei 5,4 lm/W energinį efektyvumą.

○ Susintetintos ir charakterizuotos trys naujos fenoksazino medžiagos, turinčios heksilgrupę bei elektronų akceptorinius ar donorus pakaitus. Naujai susintetintų darinių struktūros buvo patvirtintos masių spektrometrijos ir branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodais. Medžiagos buvo tirpios įprastuose organiniuose tirpikliuose, todėl plonus šių junginių sluoksnius galima suformuoti ne tik vakuuminio išgarinimo būdu, bet ir išliejant iš tirpalų. Termogravimetrinė analizė parodė aukštą darinių terminį stabilumą – destrukcijos temperatūros fiksuotos 324-389°C intervale. Medžiagos, sudariusios stabilius amorfinius sluoksnius su 75-93°C siekiančiomis stiklėjimo temperatūromis, buvo išbandytos kaip matricos žalią šviesą skleidžiančiuose fosforescuojančiuose organiniuose šviestukuose, panaudojant emiterį Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac). Geriausias charakteristikas pademonstravo prietaisas su 3 % emiterio 3-[di(9-etil-3-karbazolil)metil]-10-heksilfenoksazino matricoje. Išorinis kvantinis ir srovės efektyvumai atitinkamai siekė 5,9 % ir 18,3 cd/A, o maksimalus skaitis viršijo 5360 cd/m<sup>2</sup>.

○ Susintetinti ir charakterizuoti nauji, termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos efektu pasižymintys junginiai, turintys substituojo bikarbazolo ir benzofenono fragmentus. Junginių struktūros patvirtintos branduolių magnetinio rezonanso bei masių spektrometrijos metodais. Termogravimetrinės analizės būdu buvo nustatytas medžiagų atsparumas kaitinimui, destrukcijos temperatūros siekė nuo 340 iki 492 °C. Taip pat buvo tyrinėti morfologiniai virsmai kintant temperatūrai. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metu nustatyta, kad visi susintetintieji junginiai buvo amorfinės medžiagos su 78-178 °C siekiančiomis stiklėjimo temperatūromis. Be to, dariniai buvo tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose, todėl, išbandant junginius kaip emiterius, organinių šviestukų emisiniai sluoksniai buvo formuojami liejimo iš tirpalų būdu. Iš pagamintų prototipų geriausiai pasirodė prietaisas, kurio emisiniame sluoksnyje buvo 15 % emiterio 4,4'-Di(9'-oktil-[3,3']-bikarbazol-9-il)benzofenono – išorinis kvantinis, srovės ir energinis efektyvumas atitinkamai siekė 4,0 %, 9,1 cd/A ir 7,9 lm/W, o maksimalus skaitis viršijo 2630 cd/m<sup>2</sup>.

○ Sudaryta alkil- substituotais bikarbazolo fragmentais pakeistų benzofenonų gamybos technologinė schema, išanalizuota darbų sauga, dirbant su sudarytame gamybos procese naudotomis medžiagomis, įvertintos jų keliamos grėsmės sveikatai ir aplinkai.

## Autoriaus mokslinių publikacijų sąrašas

### Straipsniai tarptautinėse leidyklose Web of Science (Clarivate Analytics) duomenų bazėje indeksuotuose leidiniuose su cituojamumo rodikliu:

1. Dubey, D. K.; Krucaite, G.; Swayamprabha, S.S.; Yadav, R.A.K.; Blazevicius, D.; Tagare, J.; Chavhan, S.; Hsueh, T.-C.; Vaidyanathan, S.; Grigalevicius, S.; Jou, J.-H. Fluorene based amorphous hole transporting materials for solution processed organic light-emitting diodes // *Organic Electronics*. Amsterdam : Elsevier. ISSN 1566-1199. eISSN 1878-5530. 2020, vol. 79, art. no. 105633, p. 1-8.
2. Tavgeniene, D.; Blazevicius, D.; Eidimtas, M.; Krucaite, G.; Zhang, B.; Sutkuvienė, S.; Grigalevicius, S. Phenoxazines having various electron acceptor or donor fragments as new host materials for green phosphorescent OLEDs // *Dyes and pigments*. Oxford : Elsevier. ISSN 0143-7208. 2020, vol. 172, art. no. 107839, p. 1-5.
3. Krucaite, G.; Tavgeniene, D.; Blazevicius, D.; Baranauskite, U.; Zaleckas, E. Oligomers containing pyridinyl-substituted carbazole rings as host materials for phosphorescent OLEDs // *Molecular crystals and liquid crystals*. Oxon : Taylor & Francis. ISSN 1542-1406. eISSN 1563-5287. 2018, vol. 670, iss. 1, p. 160-167.
4. Grigalevicius, S.; Tavgeniene, D.; Krucaite, G.; Blazevicius, D.; Griniene, R.; Lai, Y.-N.; Chiu, H.-H.; Chang, C.-H. 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.

### Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose:

1. Blaževičius, D.; Kručaitė, G. Polimerai, turintys piridinil-substituotus karbazolo fragmentus fosforescuojančių organinių šviestukų matricoms // *Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga*, Klaipėdos universitetas, Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, 2018 m. gegužės 18 d. / Klaipėdos universitetas, Kauno technologijos universitetas, Vilniaus universitetas. Klaipėda : Jūros technologijų ir gamtos mokslų fakultetas, 2018. ISBN 9789955189893. p. 107-111.
2. Blaževičius, D.; Kručaitė, G.; Tavgenienė, D.; Grigalevičius, S.; Lin, C.-H.; Shao, C.-M.; Chang, C.-H. Nauji skyles pernešantys trifenilamino dariniai efektyviems raudoną šviesą skleidžiantiems organiniams šviestukams // *Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai: 10-oji jaunųjų mokslininkų konferencija: pranešimų santraukos / leidinių sudarė Silva Aukštinaitenė ir Bronius Jaskėlevičius*. [Vilnius] : [Lietuvos mokslų akademija]. 2020, p. 4-5.
3. Blaževičius, D.; Grigalevičius, S. Substituotus fenoksazino fragmentus turinčios matricės organiniams šviestukams // *Studentų moksliniai tyrimai 2018/2019: konferencijos pranešimų santraukos*. Vilnius : Lietuvos mokslo taryba, 2019. ISBN 9786094820274. p. 15-17.
4. Blazevicius, D.; Tavgeniene, D.; Grigalevicius, S.; Dubey, D.K.; Singh, M.; Sahoo, S.; Jou, J.H. Bicarbazole-based polymeric network as a mixed host for efficient solution-processed red organic light emitting diodes : poster presentation // *Baltic polymer symposium 2019, Vilnius, Lithuania, September 18-20, 2019: programme and proceedings*. [Vilnius] : [s.n.]. 2019, p. 55.
5. Blazevicius, D.; Krucaite, G.; Eidimtas, M.; Volyniuk, D.; Simokaitiene, J.; Grigalevicius, S. New substituted triphenylamine derivatives as hole transporting materials for red PHOLEDs : poster // *Advanced materials and technologies: book of abstracts of 21st international conference - school*,

19-23 August 2019, Palanga, Lithuania. Kaunas : Kaunas University of Technology. ISSN 1822-7759. 2019, P68, p. 101.

6. Grigalevičius, S.; Tavgeniene, D.; Blazevicius, D.; Zhang, B.; Sutkuvienė, S. Bipolar phenoxazine-based compounds as new host materials for green phosphorescent OLEDs // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius : Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 42.
7. Grigalevičius, S.; Tavgenienė, D.; Kručaitė, G.; Grinienė, R.; Blaževičius, D.; Eidimtas, M.; Wang, Y.-P.; Tsai, S.-R.; Chang, Ch.-H. New (bi)phenyl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as hole transporting materials for efficient red PhOLEDs // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius : Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 128.
8. Blaževičius, D. Phenoxazines having various aromatic substituents as new host materials for green phosphorescent OLEDs // Technorama 2019: from vision to innovation! : [2019 m. gegužės 9 d.]: innovation catalogue. [Kaunas] : KTU. 2019, project no. 10, p. 15.
9. Krucaite, G.; Blazevicius, D.; Eidimtas, M.; Volyniuk, D.; Simokaitiene, J.; Grigalevicius, S.; Lin, C.-H.; Shao, C.-M.; Chang, C.-H. Naphtyl substituted triphenylamine derivatives as hole transporting materials for efficient red PhOLED : poster // Open readings 2019: 62nd international conference for students of physics and natural sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2019, P1-29. ISBN 9786090701379. p. 107
10. Grigalevicius, S.; Tavgeniene, D.; Blazevicius, D.; Zhang, B.; Sutkuvienė, S. Phenoxazines having various aromatic substituents as new host materials for green phosphorescent oleds // 62nd International conference for students of physics and natural sciences "Open Readings 2019" : Vilnius, 19-22 March 2019 : abstract book / Faculty of Physics. Vilnius University. Vilnius : Vilnius University, 2019, P1-21. ISBN 9786090701379. p. 130.
11. Tavgenienė, D.; Grigalevičius, S.; Kručaitė, G.; Grinienė, R.; Blaževičius, D.; Eidimtas, M.; Wang, Y.-P.; Tsai, S.-R.; Chang, C.-H. (Bi)phenyl substituted 9-(2,2-diphenylvinyl)carbazoles as low cost hole transporting materials for efficient red pholeds : poster // Open readings 2019: 62nd international conference for students of physics and natural sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius : Vilnius University, 2019, P1-12. ISBN 9786090701379. p. 90.
12. Blaževičius, D.; Kručaitė, G. Polimerai, turintys piridinil-substituotus karbazolo fragmentus fosforescuojančių organinių šviestukų matricoms // Studentų moksliniai tyrimai 2017/2018: konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius : Lietuvos mokslo taryba, 2018. ISBN 9786099590516. p. 31-33.
13. Kručaitė, G.; Tavgenienė, D.; Blaževičius, D.; Jou, J.H.; Grigalevičius, S. Polymers containing pyridyl substituted carbazole rings as host materials for phosphorescent OLEDs // ICEPOM -11: Electronic processes in organic and inorganic materials, May 21-25, 2018, Ivanovo-Frankivsk, Ukraine : conference abstracts. Ivanovo-Frankivsk : [s.n.]. 2018, p. 171.

## Literatūros sąrašas

1. C.W. TANG and S.A. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51, 913, ISSN 1077-3118.
2. M.A. BALDO, D. F. O'BRIEN, Y. YOU, A. SHOUSTIKOV, S. SIBLEY, M.E. THOMPSON and S.R. FORREST. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature.* 1998, 395, 151.
3. Y.G. MA, H.Y. ZHANG, J.C. SHEN, C.M. CHE. Electroluminescence from triplet metal—ligand charge-transfer excited state of transition metal complexes. *Synth. Met.* 1998, 94, 245.
4. M. LIU, S.J. SU, M.C. JUNG, Y.B. QI, W.M. ZHAO and J. KIDO. Hybrid Heterocycle-Containing Electron-Transport Materials Synthesized by Regioselective Suzuki Cross-Coupling Reactions for Highly Efficient Phosphorescent OLEDs with Unprecedented Low Operating Voltage. *Chem. Mater.* 2012, 24, 3817.
5. H. SASABE, H. NAKANISHI, Y. WATANABE, S. YANO, M. HIRASAWA, Y.J. PU and J. KIDO. Extremely Low Operating Voltage Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* 2013, 23, 5550.
6. C. W. LEE and J. Y. LEE. Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido[2,3-b]indole Derivatives as Host Materials. *Adv. Mater.* 2013, 25, 5450.
7. H. YE, D.C. CHEN, M. LIU, S.J. SU, Y. F. WANG, C.C. LO, A. LIEN and J. KIDO. Pyridine-Containing Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs with Ultralow Operating Voltage and Reduced Efficiency Roll-Off. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24, 3268.
8. S. REINEKE, F. LINDER, G. SCHWARTZ, N. SEIDLER, K. WALZER, B. LUSSEM and K. LEO. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature.* 2009, 459, 234.
9. S.J. SU, E. GONMORI, H. SASABE and J. KIDO. Highly Efficient Organic Blue-and White-Light-Emitting Devices Having a Carrier- and Exciton-Confining Structure for Reduced Efficiency Roll-Off. *Adv. Mater.* 2008, 20, 4189.
10. D.R. LEE, C.W. LEE, J.Y. LEE. High triplet energy host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes derived from carbazole modified orthophenylene. *J. Mater. Chem. C.* 2014, 2, 7256.
11. F. DUMUR. Carbazole-based polymers as hosts for solution-processed organic light-emitting diodes: simplicity, efficacy. *Org. Electron.* 2015, 25, 345.
12. J.J. JIN, W.Z. ZHANG, B.WANG, G.Y. MU, P.XU, L.WANG, et al. Construction of high Tg bipolar host materials with balanced electron-hole mobility based on 1,2,4- Thiadiazole for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chem. Mater.* 2014, 26, 2388.
13. K.S. SON, M. YAHIRO, T. IMAI, H. YOSHIZAKI and C. ADACHI. Roll-Off Characteristics of Electroluminescence Efficiency of Organic Blue Electrophosphorescence Diodes. *J. Photopolym. Sci. Technol.* 2007, 20, 47.
14. S. J. Su, H. Sasabe, T. Takeda and J. Kido. Pyridine-Containing Bipolar Host Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs. *Chem. Mater.* 2008, 20, 1691.
15. M. HU, Q. XU, Y. JIANG, H. HU, L. GAO, P. HU, J. HUANG, J. SU. Bipolar carbazole/quinoxaline-based host materials for efficient red PhOLEDs. *Dyes and Pigments.* 2018, 150, 185, ISSN 0143-7208.

- 
16. F. WANG, D. LIU, J. LI. High-triplet-energy host materials containing saturated carbon atom for blue and green phosphorescent OLEDs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2018, 355, 152, ISSN 0047-2670.
  17. X. QIU, S. YING, J. YAO, J. ZHOU, C. WANG, B. WANG, Y. LI, Y. XU, Q. JIANG, R. ZHAO, D. HU, D. MA, Y. MA. Universal host materials based on carbazole-formate derivatives for blue, green and red phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2020, 174, 108045.
  18. J.H. YUN, S.H. HAN, J.Y. LEE. Dimethyl modified terphenyl core based compounds as hosts of blue phosphorescent emitters. *Dyes and Pigments*. 2020, 173, 107947.
  19. Y. WANG, K. DUAN, G. LIA, G. YU. Oxadiazole derivatives as bipolar host materials for high-performance blue and green phosphorescent organic light-emitting diodes. *RSC Adv*. 2019, 9, 32010.
  20. J. GUO, L. PAN, B. SONG, J. GU, J. ZENG, X. XU, H. WU, Z. ZHAO, Z. WANG, A. QIN, B.Z. TANG. Tetraphenylpyrazine decorated 1,3-di(9H-carbazol-9-yl)benzene (mCP): a new AIE-active host with enhanced performance in organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*. 2019, 7, 11160.
  21. R.K. KONIDENA, K.H. LEE, J.Y. LEE. Molecular design and synthetic approach to C2,C3,C4-modified carbazoles: high triplet energy bipolar host materials for efficient blue phosphorescent organic light emitting diodes. *Chem. Commun*. 2019, 55, 8178.
  22. X.D. ZHU, Y.L. ZHANG, Y. YUAN, Q. ZHENG, Y.J. YU, Y. LI, Z.Q. JIANG, L.S. LIAO. Incorporating a tercarbazole donor in a spiro-type host material for efficient RGB phosphorescent organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*. 2019, 7, 6714.
  23. S.Y. CHANG, G.T. LIN, Y.C. CHENG, J.J. HUANG, C.L. CHANG, C.F. LING, J.H. LEE, T.L. CHIU, M.K. LEUNG. Construction of Highly Efficient Carbazol-9-yl-Substituted Benzimidazole Bipolar Hosts for Blue Phosphorescent Light-Emitting Diodes: Isomer and Device Performance Relationships. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. 2018, 10, 42723.
  24. C. BIANA, Q. WANG, Q. RAN, X.Y. LIU, J. FANA, L.S. LIAO. New carbazole-based bipolar hosts for efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2018, 52, 138.
  25. C. ADACHI, M. A. BALDO, M. E. THOMPSON, S. R. FORREST. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *J. Appl. Phys*. 2001, 90, 5048.
  26. H. YERSIN, W. J. FINKENZELLER. Triplet Emitters for Organic Light-Emitting Diodes: Basic Properties. In: *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. 2008, pp. 1–97, ISBN 9783527621309.
  27. LI, Zhigang Rick. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. CRC Press, 2015. ISBN 9781138749696.
  28. M.A. BALDO, S. LAMANSKY, P.E. BURROWS, M.E. THOMPSON, S.R. FORREST. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Appl. Phys. Lett*. 1999, 75, 4.
  29. Y.L. RAO, D. SCHOENMAKERS, Y.L. CHANG, J.S. LU, Z.H. LU, Y. KANG, S. WANG. Bluish-Green BMes<sub>2</sub>-Functionalized Pt<sup>II</sup> Complexes for High Efficiency PhOLEDs: Impact of the BMes<sub>2</sub> Location on Emission Color. *Chem. – Eur. J*. 2012, 18, 11306.
  30. H. FUKAGAWA, T. SHIMIZU, H. HANASHIMA, Y. OSADA, M. SUZUKI, H. FUJIKAKE. Highly efficient and stable red phosphorescent organic light-emitting diodes using platinum complexes. *Adv. Mater*. 2012, 24, 5099.
  31. J.L. LIAO, Y. CHI, Y.D. SU, H.X. HUANG, C.H. CHANG, S.H. LIU, G.H. LEE, P.T. CHOU. Os(II) metal phosphors bearing tridentate 2,6-di(pyrazol-3-yl)pyridine chelate: synthetic design, characterization and application in OLED fabrication. *J. Mater. Chem. C*. 2014, 2, 6269.

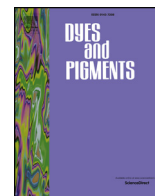
- 
32. H. XU, Q. SUN, Z. AN, Y. WEI, X. LIU. Electroluminescence from europium (III) complexes. *Coord. Chem. Rev.* 2015, 293–294, 228–249.
33. I. ONER, C. SAHIN, C. VARLIKLI. Electroluminescence from two new ruthenium(II) complexes as phosphorescent dopant: Positive effect of swallow-tail bipyridyl ligand. *Dyes Pigm.* 2012, 95, 23.
34. W. LI, J. LI, D. LIU, F. WANG, S. ZHANG. Bipolar host materials for high-efficiency blue phosphorescent and delayed-fluorescence OLEDs. *J. Mater. Chem. C.* 2015, 3, 12529.
35. B. VALEUR, M.N. BERBERAN-SANTOS. Structural Effects on Fluorescence Emission. In: *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012, pp. 75–107, ISBN 9783527650002.
36. A. ENDO, K. SATO, K. YOSHIMURA, T. KAI, A. KAWADA, H. MIYZAKI, C. ADACHI. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* 2011, 98, 083302.
37. T. NISHIMOTO, T. YASUDA, S.Y. LEE, R. KONDO, C. ADACHI. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Mater. Horiz.* 2014, 1, 264.
38. H. UOYMA, K. GOUSHI, K. SHIZU, H. NOMURA, C. ADACHI. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature.* 2012, 492, 234.
39. C. ADACHI. Third-generation organic electroluminescence materials. *Jpn. J. Appl. Phys.* 2014, 53, 060101.
40. S.-J. ZOU, F.-M. XIE, M. XIE, Y.-Q. LI, T. CHENG, X.-H. ZHANG, C.-S. LEE, J.-X. TANG. High-Performance Nondoped Blue Delayed Fluorescence Organic Light-Emitting Diodes Featuring Low Driving Voltage and High Brightness. *Adv. Sci.* 2020, 7, 1902508.
41. F. MA, G. ZHAO, Y. ZHENG, F. HE, K. HARAST, Q. ZHENGJIAN. Molecular Engineering of Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Aggregation-Induced Emission via Introducing Intramolecular Hydrogen-Bonding Interactions for Efficient Solution-Processed Nondoped OLEDs. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2020, 12, 1179.
42. P. RAJAMALLI, D. CHEN, W. LI, D.W. SAMUEL, D.B. CORDES, A.M.Z. SLAWIN, E. ZYSMAN-COLMAN. Enhanced thermally activated delayed fluorescence through bridge modification in sulfone-based emitters employed in deep blue organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.* 2019, 7, 6664.
43. R.K. KONIDENA, K.H. LEE, J.Y. LEE. Molecular design featuring carbazole-decorated 15H-diindolo[2,3-b:10',20',30'-lm]carbazole for improved efficiency and lifetime of thermally activated delayed fluorescence emitters. *J. Mater. Chem. C.* 2020, 8, 2491.
44. Y. MYAMOTO. Ionization potential of organic pigment film by atmospheric photoelectron emission analysis. *Electrophotography.* 1998, 28, 364-370. ISSN 1880-5180.
45. S.H. TUCKER. Iodination in the carbazole series. *J. Chem. Soc.* 1926, 129, 546.
46. S. LENGVINAITE, J.V. GRAZULEVICIUS, S. GRIGALEVICIUS, B. ZHANG, Z. XIE. Functional derivatives of (bi)phenyl-substituted carbazoles as building blocks for electro-active polymers. *React. Func. Pol.* 2010, 70, 477.
47. H. TAN, C. PAN, G. WANG, Y. WU, Y. ZHANG, Y. ZOU, et al. *Org Electron.* 2016, 14, 2795.
48. M. REDDY, B. VINAYAK, T. SURESH, S. NIVEDITHA, K. BHANUPRAKASH, S. SINGH, et al. *Synth Met.* 2014, 195, 208.
49. VAITKEVIČIENĖ, V., et al. Well-Defined [3,3']bicarbazolyl-Based Electroactive Compounds for Optoelectronics. *Synthetic Metals.* 2008, 158 (8–9), 383–390. ISSN 0379-6779.

- 
50. R. STANIONYTE, G. BUIKA, J.V. GRAZULEVICIUS, S. GRIGALEVICIUS. Synthesis and properties of oxetane monomers and oligomers with electro-active pendent groups. *Polymer International*. 2008, 57, 1036.
51. A. ELSCHER, F. BRUDER, H.-W. HEUER, F. JONAS, A. KARBACH, S. KIRCHMEYER, S. THURM, R. WEHRMANN. PEDT/PSS for efficient hole-injection in hybrid organic light-emitting diodes. *Synth. Met.* 2000, 111, 139.
52. L.S. HUNH, C.W. TANG, M.G. MASON. Enhanced electron injection in organic electroluminescence devices using an Al/LiF electrode. *Appl. Phys. Lett.* 1997, 70, 152.
53. *Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas*. 2003m. Liepos 1 d. Nr. IX-1672. (2003).
54. ADAMONIENĖ, Danutė ir Danguolė KAZIUKONIENĖ. *Cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktinės rekomendacijos*. Vilnius: Higienos institutas, 2012. ISBN 978-9986-457-34-3.

## **Priedai**

**Su darbu susijusių mokslinių publikacijų kopijos**





# Phenoxazines having various electron acceptor or donor fragments as new host materials for green phosphorescent OLEDs

Daiva Tavgeniene<sup>a</sup>, Dovydas Blazevicius<sup>a</sup>, Marius Eidimtas<sup>a</sup>, Gintare Krucaite<sup>a</sup>, Baohua Zhang<sup>b,\*</sup>, Simona Sutkuvienė<sup>c,d</sup>, Saulius Grigalevicius<sup>a,\*\*</sup>

<sup>a</sup> Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu Plentas 19, LT50254, Kaunas, Lithuania

<sup>b</sup> Center for Advanced Analytical Science, c/o School of Chemistry and Chemical Engineering, Guangzhou University, Guangzhou, 510006, PR China

<sup>c</sup> Department of Biochemistry, Faculty of Medicine, Lithuanian University of Health Sciences, Tilzes Str. 18, LT47181, Kaunas, Lithuania

<sup>d</sup> Department of Biochemistry, Faculty of Natural Sciences, Vytautas Magnus University, Vileikos Str. 8, LT44404, Kaunas, Lithuania

## ARTICLE INFO

### Keywords:

Phenoxazine  
Amorphous material  
Host material  
Ionization potential  
Phosphorescent  
Organic light-emitting diode

## ABSTRACT

We report on the synthesis and characterization of a new series of phenoxazine-based compounds as potential host materials of phosphorescent OLEDs. The derivatives are thermally stable materials as it was demonstrated by thermogravimetric analysis. Electron photoemission spectra of thin layers of the materials show ionization potentials in the range of 5.24–5.56 eV. Some of the developed materials formed homogenous amorphous layers with high glass transition temperatures and were used as hosts for bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), guest in green phosphorescent organic light-emitting diodes. Results indicated that a device with 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexylphenoxazine host exhibited superior performance with external quantum efficiency exceeding 5.9%, maximum current efficiency of 18.3 cd/A, maximum brightness of 5366 cd/m<sup>2</sup> and low turn on voltage of 3.1 V.

## 1. Introduction

At first, fluorescent materials were used as emitting materials of organic light emitting diodes (OLEDs), but the intrinsic low internal quantum efficiency of 25% of the fluorescent emitting materials limited the application of fluorescent OLEDs [1–4]. It is known that the ratio of singlet excitons to triplet excitons is 1:3 and the triplet excitons cannot be utilized for light emission in common organic emitting materials because of non-radiative decay of triplet excitons via internal conversion process [5]. The radiative transition from the triplet excited state to the singlet ground state is a forbidden transition, but the transition can be allowed in organometallic complexes with heavy metals, which are used in phosphorescent OLEDs [6,7].

In the phosphorescent devices, to reduce quenching associated with relatively long excited-state lifetimes of triplet emitters and triplet-triplet annihilation etc., triplet emitters are normally used as emitting guests in a host material, and thus suitable hosts are widely investigated for the phosphorescent devices [8–11]. For electro-phosphorescence from triplet guests, it is important that the triplet level of the host would be larger than that of the triplet emitter to prevent reverse energy transfer from the guest back to the host and to effectively confine triplet

excitons on guest molecules [12–15]. Another essential requirement for the successful operation of the devices is the ability of the material to form stable amorphous films. This property guarantees that the guest stays uniformly diluted in the host to minimize the effect of concentration quenching. It was reported earlier that various derivatives containing electronically isolated carbazoyl and indolyl fragments demonstrate rather large triplet energies and are suitable amorphous host materials for electro-phosphorescent devices [16–20].

In this paper, we describe a series of new phenoxazine-based derivatives as host materials for triplet emitters. The device with the host of synthesized 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexylphenoxazine exhibited the best overall performance. The efficient green OLED using the host demonstrated low turn-on voltage of 3.1 V, a maximum brightness of 5366 cd/m<sup>2</sup>, external quantum efficiency exceeding 5.9% and maximum current efficiency of 18.3 cd/A.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

<sup>1</sup>H and <sup>13</sup>C nuclear magnetic resonance (NMR) spectra were

\* Corresponding author.

\*\* Corresponding author.

E-mail addresses: [cbhzhang@gzhu.edu.cn](mailto:cbhzhang@gzhu.edu.cn) (B. Zhang), [saulius.grigalevicius@ktu.lt](mailto:saulius.grigalevicius@ktu.lt) (S. Grigalevicius).

obtained using a Bruker Avance III (400 MHz) apparatus. The data are given as chemical shifts ( $\delta$ ) in ppm against trimethylsilane (in parenthesis: multiplicity, integration, coupling constant). IR spectra were recorded using a Vertex 70 Bruker spectrophotometer. Mass spectra were obtained on a Waters ZQ 2000 mass spectrometer (electron spray ionization).

Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a Bruker Reflex II thermosystem. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Netzsch STA 409. TGA and DSC curves were recorded in a nitrogen atmosphere at a heating rate of 10 °C/min.

The electron photoemission method for measurement of ionization potentials ( $I_p$ ) of the solid state layers of the studied compounds was exploited in air [21]. The vacuum deposited layers of the compounds onto commercial indium tin oxide (ITO) coated glass substrates were utilized as the samples for the electron photoemission measurements. The deep-UV deuterium light source ASBN-D130-CM, CM110 1/8 m monochromator, and 6517B Keithley electrometer were used in the experimental setup, which was similar as previously described [22].

The multilayer phosphorescent devices were fabricated on glass substrates and had the typical structure with the organic layers sandwiched between a bottom indium tin oxide (ITO) anode and a top metal cathode. The fabrication process included firstly spin-coating an aqueous solution of PEDOT:PSS at 4000 rpm for 20 s to form a hole-injection layer (HIL) on a pre-cleaned ITO anode. Before depositing the following emissive layer, the solution was prepared by dissolving bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III), Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), guest in two different novel host materials, 5 and 6, in tetrahydrofuran at room-temperature for 0.5 h with stirring. The resulting solution was then spin-coated at 2500 rpm for 20 s under nitrogen. Then electron-transporting layer of 1,3,5-tri(m-pyridin-3-ylphenyl)benzene, TmPyPB, electron injecting layer of LiF and Al cathode were deposited by thermal evaporation in a vacuum chamber at the vacuum level of less than  $5 \times 10^{-6}$  Torr. The luminance was measured by using Photo Research PR-655 spectra scan. Keithley 2400 electrometer was used to measure the current-voltage (I-V) characteristics. The emission area of the devices was 25 mm<sup>2</sup>, and only the luminance in the forward direction was measured.

## 2.2. Materials

10H-Phenoxazine (1), 1-bromohexane, indan-1,3-dione, 9-ethylcarbazole, aniline, ammonium acetate, phenanthrene-9,10-dione, KOH, potassium carbonate (K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>), phosphorus trichloride (POCl<sub>3</sub>), dimethylformamide (DMF), acetic acid, 35% HCl, Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac), TmPyPB and 1,4-dioxane were purchased from Aldrich and used as received.

10-Hexylphenoxazine (2) was prepared from 10H-phenoxazine (1) by alkylation reaction with 1-bromohexane according to the procedure outlined in literature [23].

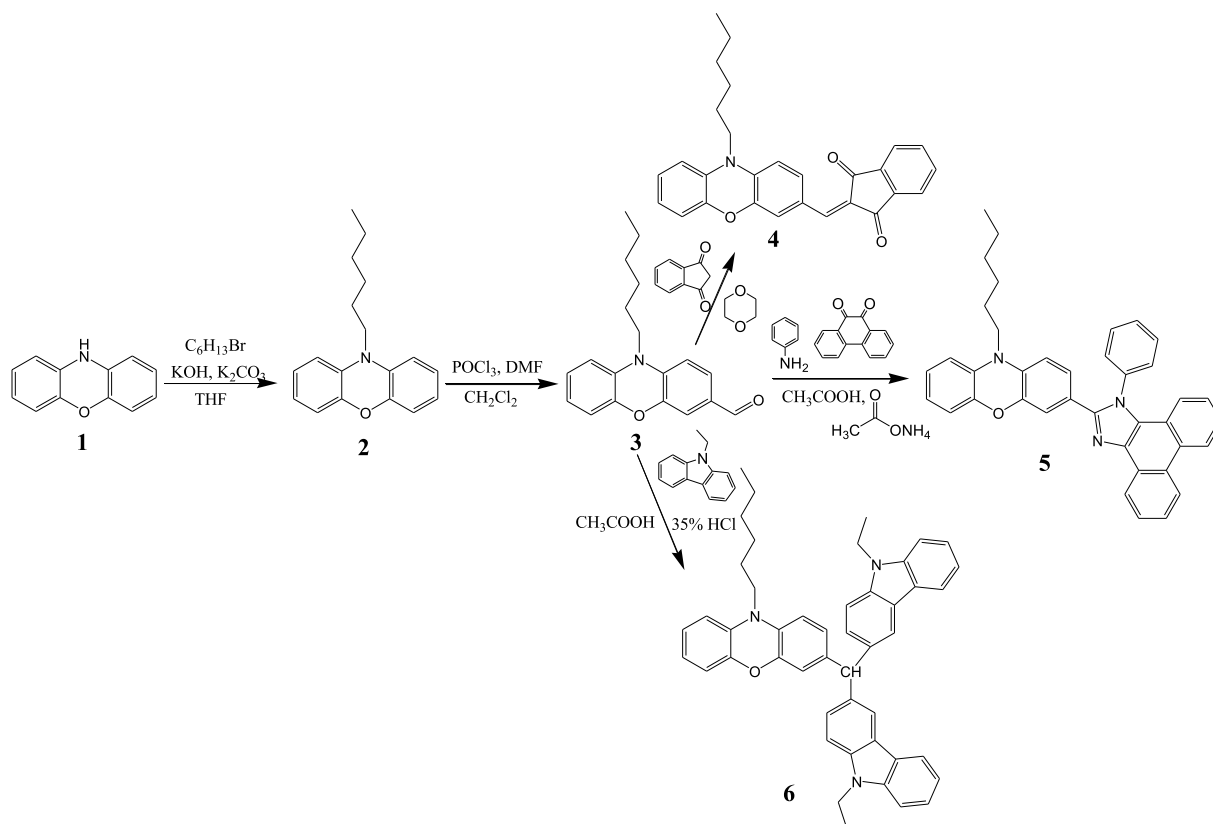
3-Formyl-10-hexylphenoxazine (3) was obtained by Vilsmeier formylation reaction of the 10-hexylphenoxazine (2) according to described procedure [24].

10-Hexyl-3-(1,3-dioxindan-2-ylmethylene)phenoxazine (4) was prepared by the reaction of 3-formyl-10-hexylphenoxazine (3) with an excess of indan-1,3-dione in 1,4-dioxane. The aldehyde 3 (1.0 g, 3.39 mmol) and indan-1,3-dione (1.0 g, 6.84 mmol) were stirred in 1,4-dioxane (20 mL) at room temperature for 24 h. Then the mixture was poured into ice water and neutralized with sodium acetate till pH 6–8. The resulting precipitate that had been formed was filtered off, washed with ethanol and dissolved in chloroform. The organic fraction was dried by NaSO<sub>4</sub> and the solvent was removed by evaporation. The product was purified by column chromatography with silica gel using ethyl acetate/hexane (vol. ratio 1:10) as an eluent. Yield: 1.10 g (77%) of purple crystals. M.p: 199 °C (DSC). MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 424.18 ([M + H], 100%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 8.33 (s, 1 H, Ar), 8.04–7.82 (m, 5H, Ar), 7.61 (s, 1H, Ar), 6.99–6.75 (m, 5H, Ar), 4.69 (t, 2H,

$J = 7.8$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 1.64–1.52 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.50–1.40 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.38–1.25 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.89 (t, 3H,  $J = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 191.15, 189.66, 145.94, 145.05, 144.18, 142.40, 139.96, 138.99, 134.80, 134.53, 134.50, 130.94, 126.64, 125.30, 123.72, 122.82, 122.80, 119.56, 115.90, 112.22, 110.65, 44.30, 31.52, 26.25, 25.25, 22.65, 14.02. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3063, 2958, 2920, 2856, 1717, 1676, 1599, 1566, 1547, 1489, 1458, 1393, 1373, 1299, 1213, 1156, 1136, 810, 786, 736, 653. Elemental analysis; found: C, 79.39; H, 5.97; N, 3.32%; molecular formula C<sub>28</sub>H<sub>25</sub>NO<sub>3</sub> requires C, 79.41; H, 5.95; N, 3.31%.

2-(10-Hexylphenoxazin-3-yl)-1-phenylphenanthro[9,10-d]imidazole (5). 3-Formyl-10-hexylphenoxazine (3) (1.0 g, 3.39 mmol), phenanthrene-9,10-dione (0.78 g, 3.75 mmol), ammonium acetate (1.05 g, 13.62 mmol) and aniline (1.58 g, 16.96 mmol) were stirred in acetic acid (20 mL) at 120 °C under nitrogen for 2 h. After thin layer chromatography (TLC) control the reaction mixture was cooled down to the room temperature and poured into ice water. The resulting residue that had been formed was filtered off, washed with water and dissolved in chloroform. The solution was dried by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was removed by evaporation. The product was purified by column chromatography with silica gel using ethyl acetate/hexane (vol. ratio 1:7) as an eluent. Yield: 0.9 g (48%) of yellow crystals. M.p: 167 °C (DSC). MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 560.26 ([M + H], 100%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 8.91 (d, 1H,  $J = 6.8$  Hz, Ar), 8.86 (d, 1H,  $J = 6.8$  Hz, Ar), 8.68 (dd, 1H,  $J_1 = 1.2$  Hz,  $J_2 = 8.0$  Hz, Ar), 7.82–7.64 (m, 7H, Ar), 7.59–7.49 (m, 1H, Ar), 7.31 (t, 1H,  $J = 8.0$  Hz, Ar), 7.02 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz, Ar), 6.96 (dd, 1H,  $J_1 = 2.0$  Hz,  $J_2 = 8.4$  Hz, Ar), 6.89 (d, 1H,  $J = 8.0$  Hz, Ar), 6.87–6.79 (m, 1H, Ar), 6.73–6.57 (m, 4H, Ar), 3.52 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 1.60–1.47 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.43–1.33 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.32–1.24 (m, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.87 (t, 2H,  $J = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 150.05, 144.24, 143.94, 138.86, 136.83, 134.11, 132.47, 130.98, 130.82, 129.59, 128.80, 128.12, 128.09, 127.87, 127.09, 127.05, 126.13, 125.48, 125.32, 124.95, 124.72, 124.11, 122.93, 122.86, 122.49, 121.76, 120.48, 115.66, 115.63, 112.69, 111.89, 43.29, 31.49, 26.13, 24.79, 22.61, 14.37. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3059, 2950, 2925, 2856, 1633, 1597, 1497, 1479, 1454, 1382, 1351, 1284, 1270, 1228, 813, 755, 738, 727, 698. Elemental analysis; found: C, 83.67; H, 5.96; N, 7.53%; molecular formula C<sub>39</sub>H<sub>33</sub>NO<sub>3</sub> requires C, 83.69; H, 5.94; N, 7.51%.

3-[Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexylphenoxazine (6). 3-Formyl-10-hexyl phenoxazine (3) (1.0 g, 3.39 mmol) and 9-ethylcarbazole (1.98 g, 10.14 mmol) were stirred in acetic acid (32 mL) at 120 °C under nitrogen atmosphere. Then 35% HCl (21 mL) was added dropwise to the reaction vessel. The resulting mixture was stirred for 24 h, until the starting compound 3 reacted completely. Then the mixture was poured into ice water and neutralized with sodium acetate till pH 6–8. The precipitate that had been formed was filtered off and dissolved in chloroform. The solution was dried by Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and the solvent was then removed by evaporation. The product was purified by column chromatography with silica gel using ethyl acetate/hexane (vol. ratio 1:10) as an eluent. Yield: 1.1 g (49%) of yellow amorphous material. MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 668.36 ([M + H], 100%). <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 8.02 (d, 2H,  $J = 8.0$  Hz, Ar), 7.97 (s, 2H, Ar), 7.63–7.50 (m, 4H, Ar), 7.42 (t, 2H,  $J = 7.6$  Hz, Ar), 7.29 (dd, 2H,  $J_1 = 1.4$  Hz,  $J_2 = 8.2$  Hz, Ar), 7.13 (t, 2H,  $J = 8.4$  Hz, Ar), 6.85–6.51 (m, 6H, Ar), 6.44 (s, 1H, Ar), 5.77 (s, 1H, CH), 4.35–4.53 (m, 4H, 2 × NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>), 3.51 (t, 2H,  $J = 7.4$  Hz, NCH<sub>2</sub>), 1.62–1.46 (m, 2H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 1.40–1.22 (m, 12H, 2 × NCH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>; NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>), 0.85 (t, 3H,  $J = 6.8$  Hz, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ ): 144.43, 144.27, 140.29, 138.65, 135.65, 133.34, 131.27, 127.54, 126.09, 124.93, 122.55, 122.48, 120.98, 120.83, 120.76, 119.02, 116.24, 115.46, 112.14, 109.49, 109.33, 43.40, 37.44, 31.47, 26.23, 24.73, 22.60, 18.20, 14.35, 14.21. IR (KBr, cm<sup>-1</sup>): 3048, 2950, 2928, 2862, 1629, 1599, 1491, 1470, 1380, 1330, 1272, 1231, 1151, 1124, 807, 771, 743, 627. Elemental analysis; found: C, 84.49; H, 6.78; N, 6.27%; molecular formula C<sub>47</sub>H<sub>45</sub>NO<sub>3</sub> requires C, 84.52; H, 6.79; N, 6.29%.



Scheme 1. Synthetic pathway for the materials 4–6.

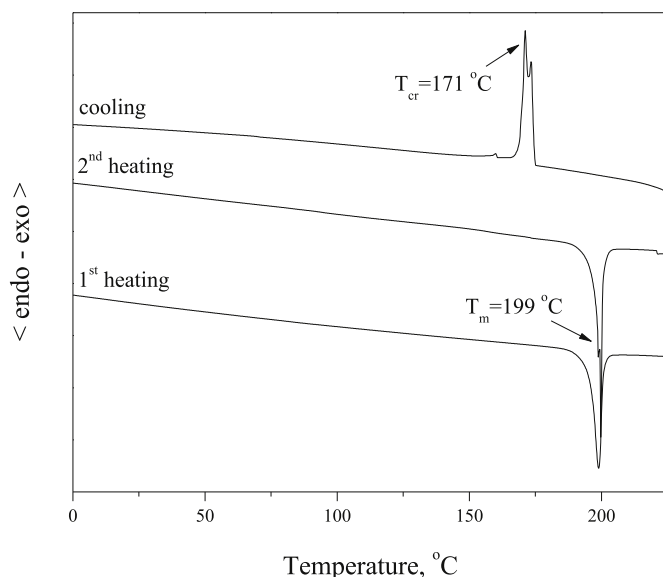


Fig. 1. DSC curves of compound 4. Heating rate: 10 °C/min.

### 3. Results and discussion

The synthesis of phenoxazine-based host materials 4–6 was carried out by a multi-step synthetic route shown in Scheme 1. 10-Hexylphenoxazine (2) was firstly synthesized by reaction of commercially available 10H-phenoxazine (1) with an excess 1-bromohexane under basic conditions in acetone. 3-Formyl-10-hexylphenoxazine (3) was then prepared from the compound 2 by the Vilsmeier formylation procedure. The objective material 10-hexyl-3-(1,3-dioxindan-2-ylmethylene)phenoxazine (4) was prepared by the reaction of aldehyde 3

with an excess of indan-1,3-dione in 1,4-dioxane. 2-(10-Hexylphenoxazin-3-yl)-1-phenylphenanthro[9,10-d]imidazole (5) was synthesized by reaction of the aldehyde with phenanthrene-9,10-dione, ammonium acetate and aniline in acetic acid. 3-[Bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexylphenoxazine (6) was prepared in reaction of the aldehyde 3 with an excess 9-ethylcarbazole. The synthesized derivatives were all identified by mass spectrometry, elemental analysis and NMR spectroscopy. The data were found to be in good agreement with the proposed structures. The materials were soluble in common organic solvents. Transparent thin films of these materials could be prepared by spin coating from solutions or by vacuum evaporation.

The behaviour under heating of the synthesized materials 4–6 was studied by DSC and TGA under a nitrogen atmosphere. It was established that all the objective compounds demonstrate very high thermal stability. The temperatures of 5% weight loss were at 324 °C for 4, at 389 °C for 5 and at 387 °C for 6, as confirmed by TGA with a heating rate of 10 °C/min. It could be observed that 1,3-dioxindan-2-ylmethylene fragment containing derivative 4 demonstrates slightly lower thermal stability than those of other objective materials 5 and 6.

Both the compounds 4 and 5 were obtained as crystalline materials after synthesis as confirmed by DSC, however derivative 5 could be easily converted to amorphous material by cooling the melted samples. On the other hand the derivative 4 demonstrated very strong tendency to crystallization. DSC thermo-grams of the compound are shown in Fig. 1. When the crystalline sample was heated during the experiment, an endothermic peak due to melting ( $T_m$ ) was observed at 199 °C. When the melt sample was cooled down, its crystallization ( $T_{cr}$ ) was observed at 171 °C to form the same crystals, which were obtained by crystallization from solution.

Compound 5 demonstrated different behaviour during the DSC experiments. The thermo-grams of the derivative 5 are shown in Fig. 2. When the crystalline sample was heated, melting was observed at 167 °C. When the melt sample was cooled down, it formed an

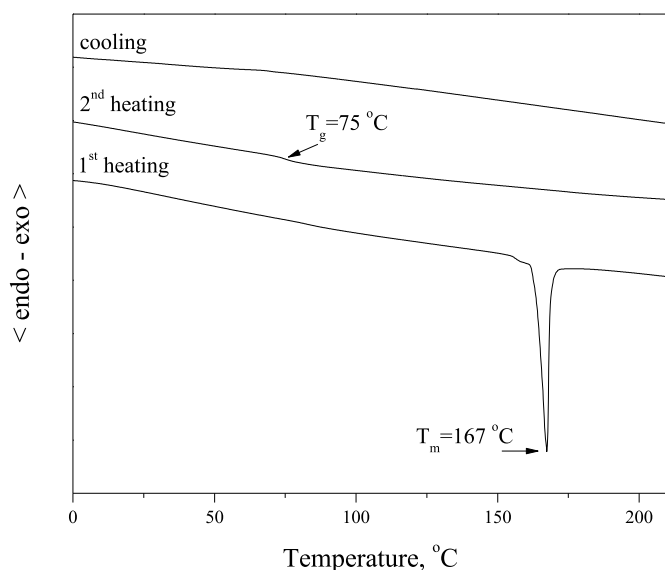


Fig. 2. DSC curves of compound 5. Heating rate: 10 °C/min.

amorphous material with glass transition temperature ( $T_g$ ) of 75 °C and no peaks due to crystallization and melting appeared during the second heating in the range from 0 °C to 220 °C.

The DSC measurements also confirmed that the synthesized derivative 6 is fully amorphous material with rather high glass transition temperature of 93 °C, which is desirable for application of the electroactive materials in OLEDs. DSC curve of the material is added in supporting information.

The ionization potentials ( $I_p$ ) of layers of the compounds synthesized were measured by the electron photoemission method. The photoemission spectra of thin films of the compounds 4–6 are presented in Fig. 3. The established  $I_p$  values were 5.24 eV for 4, 5.56 eV for 5, and 5.27 eV for 6. It is evident that thin layers of the materials are relevant for hole injection from PEDOT:PSS injecting layer; however derivatives 4 and 6 have more suitable  $I_p$  as a hole transporting host materials.

To evaluate the performance of the synthesized materials as hosts, green phosphorescent OLEDs were fabricated by using green emitter Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) as the guest; however the highly crystalline derivative 4 could not form homogenous amorphous films with the emitter for application in the devices. Phosphorescent spectra (see Figs. S4 and S5 in supporting information) measured at 77K aimed to characterize the triplet energy of the compounds 5 and 6. It was observed that the triplet energy values were 2.71 eV for host material 5 and 2.85 eV for host

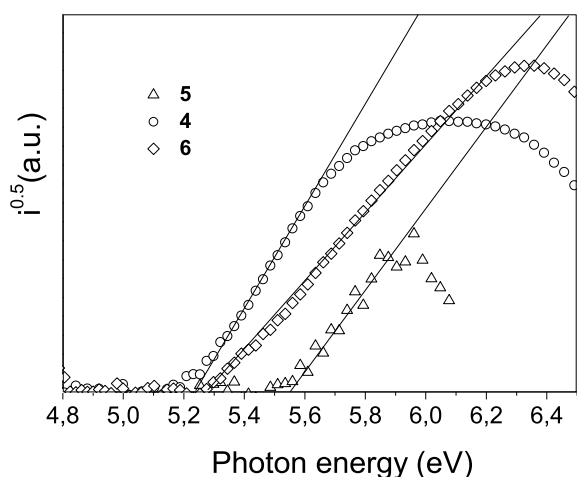


Fig. 3. Electron photoemission spectra of thin layers of materials 4, 5, and 6.

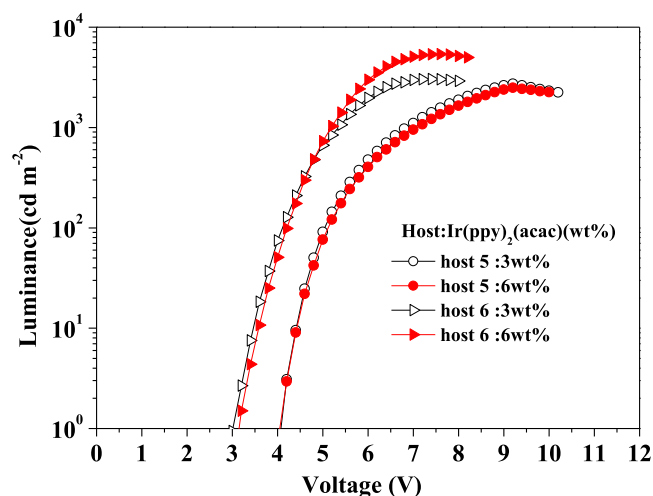
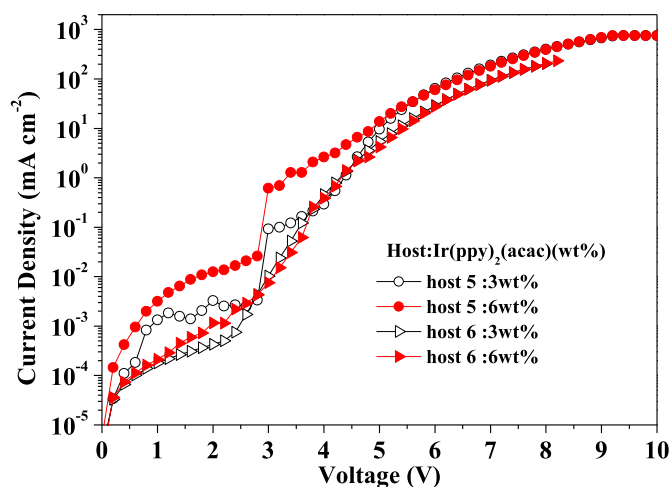


Fig. 4. OLED characteristics of green devices with Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) guest dispersed in 5 or 6 host.

material 6. The triplet energy gap of each derivative was higher than those found in green phosphors, thus enabling their use as host materials in green phosphorescent OLEDs applications.

The host materials 5 and 6 were tested as the components of the green phosphorescent OLEDs in concentration-dependent experiments with the Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) guest amount of 3 or 6 wt%. The structure of the multilayer devices is described in Experimental part. Fig. 4 shows the current density–voltage–luminance characteristics for the devices. Curves of current efficiency versus luminance and external quantum efficiencies (EQE) of the devices are presented in Fig. 5. Host 5-based OLEDs exhibited turn-on voltages of 4.1 V and maximum brightness of 2495–2731 cd/m<sup>2</sup>, however maximum efficiencies of the devices were low. The device fabricated using 3 wt% of Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) guest exhibited slightly better overall performance, including the maximum current efficiency of 1 cd/A, EQE exceeding 0.3% and maximum brightness exceeding 2730 cd/m<sup>2</sup>.

The devices containing compound 6 as a host demonstrated reasonably superior performance relative to that of OLEDs containing compound 5 as a host. The devices with host 6 exhibited rather low turn-on voltages of 3.1 V, maximum brightness of 3043–5366 cd/m<sup>2</sup>, maximum EQE of 5.1–5.9% and maximum current efficiencies of 16.5–18.3 cd/A. The device containing 3 wt% of Ir(ppy)<sub>2</sub>(acac) guest exhibited the best overall performance with maximum brightness exceeding 5360 cd/m<sup>2</sup>, EQE exceeding 5.9% and current efficiency of

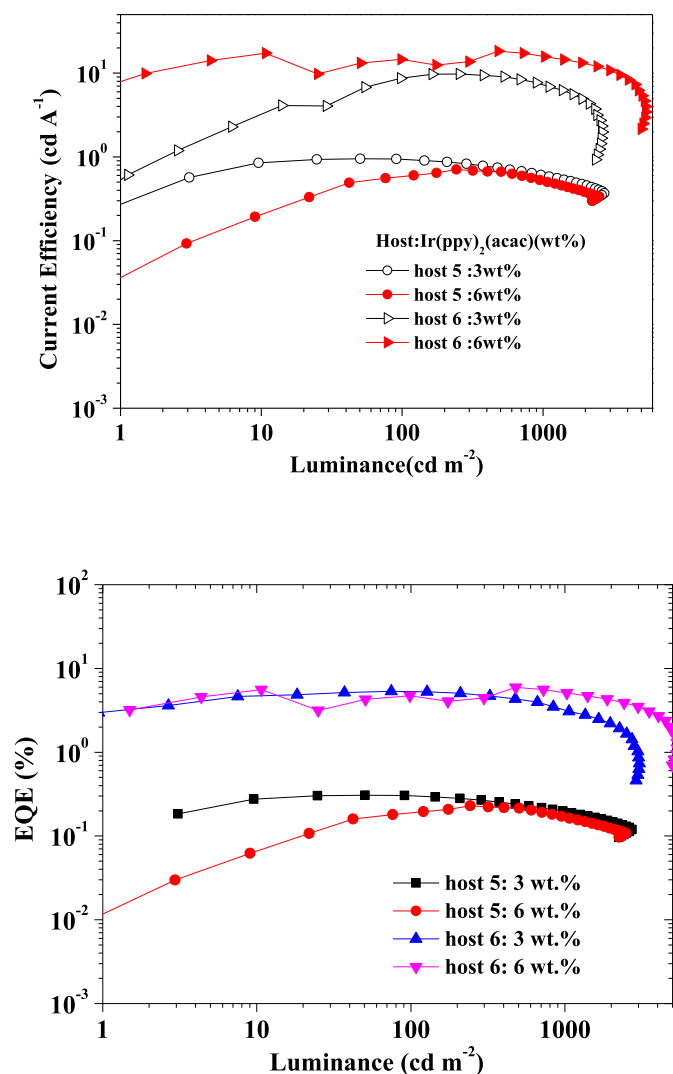


Fig. 5. Curves of current efficiency and of external quantum efficiency versus luminance of green devices with  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  guest dispersed in 5 or 6 host.

18.3 cd/A. The efficiency showed an only a moderate drop in the observed luminance window, for the technically important brightness of  $1000 \text{ cd/m}^2$  an efficiency above 15.7 cd/A (4.9%) was detected.

It should be pointed out that these characteristics were obtained in non-optimized test devices under ordinary laboratory conditions and can not be compared with optimized and efficient green devices, which are described in literature [25–27]. The device performance could be further improved by an optimization of the layer thicknesses and processing conditions.

In conclusion, new electro-active materials were synthesized using phenoxazine as electron donor fragment connected with various electron acceptors or donors. Some of the materials formed homogeneous solid amorphous films with glass transition temperatures of  $75\text{--}93^\circ\text{C}$ . Layers of the synthesized compounds showed ionization potentials of

5.24–5.56 eV. The compounds, which formed homogenous amorphous layers, were tested as host materials for green phosphorescent OLEDs by using green triplet emitter of bis[2-(2-pyridinyl-N)phenyl-C](acetylacetonato)iridium(III),  $\text{Ir}(\text{ppy})_2(\text{acac})$  as the guests. The device with the host of 3-[bis(9-ethylcarbazol-3-yl)methyl]-10-hexylphenoxazine exhibited the best overall performance. The efficient green OLED using the host demonstrated low turn-on voltage of 3.1 V, a maximum brightness of  $5366 \text{ cd/m}^2$ , external quantum efficiency exceeding 5.9% and maximum current efficiency of 18.3 cd/A. For the technically important brightness of  $1000 \text{ cd/m}^2$  an efficiency above 15.7 cd/A (4.9%) was detected in the device.

#### Acknowledgements

The OLED materials were developed in the frame of project funded by a grant No. S-MIP-17-64 from the Research Council of Lithuania. Dr. D. Volyniuk is acknowledged for measurements of ionization potentials.

#### Appendix A. Supplementary data

Supplementary data to this article can be found online at <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107839>.

#### References

- [1] Krucaite G, Tavgeniene D, Grazulevicius JV, et al. *Dyes Pigments* 2014;106:1.
- [2] Zhong C, Duan C, Huang F, Wu H, Cao Y. *Chem Mater* 2011;23:326.
- [3] Sasabe H, Kido J. *Chem Mater* 2011;23:621.
- [4] Lo D, Chang CH, Krucaite G, et al. *J Mater Chem C* 2017;5:6054.
- [5] Adachi C, Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. *J Appl Phys* 2001;90:5048.
- [6] Baldo MA, Obrien DF, You Y, Shoustikov A, Sibley S, Thompson ME, Forrest SR. *Nature* 1998;395:151.
- [7] Szafraniec-Gorol G, Slodek A, Schab-Balcerzak E, et al. *Opt Mater* 2016;62:543.
- [8] Yook KS, Lee JY. *Adv Mater* 2014;26:4218.
- [9] Tao Y, Wang Q, Yang C, Wang Q, Zhang Z, Zou T, Qin J, Ma D. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:8104.
- [10] Holder E, Langeveld BMW, Schubert US. *Adv Mater* 2005;17:1109.
- [11] Yook KS, Lee JY. *Adv Mater* 2012;24:3169.
- [12] Adachi C, Kwong RC, Djurovich P, Adamovich V, Baldo MA, Thompson ME, Forrest SR. *Appl Phys Lett* 2001;79:2082.
- [13] Avilov I, Marsal P, Bredas J-L, Beljonne D. *Adv Mater* 2004;16:1624.
- [14] Ulbricht C, Beyer B, Friebe C, Winter A, Schubert US. *Adv Mater* 2009;21:4418.
- [15] Konieczkowska J, Kozanecka-Szmigiel A, Janeczek H, et al. *Dyes Pigments* 2018;156:250.
- [16] Jou JH, Sahoo S, Kumar S, Yu HH, Fang PH, Singh M, Krucaite G, Volyniuk D, Grazulevicius JV, Grigalevicius S. *J Mater Chem C* 2015;3:12297.
- [17] Yeh S-J, Wu M-F, Chen C-T, Song Y-H, Chi Y, Ho M-H, Hsu S-F, Chen C-H. *Adv Mater* 2005;17:285.
- [18] Chang CH, Griniene R, Su YD, Yeh CC, Kao HC, Grazulevicius JV, Volyniuk D, Grigalevicius S. *Dyes Pigments* 2015;122:257.
- [19] Dumur F. *Org Electron* 2015;25:345.
- [20] Chou HH, Cheng CH. *Adv Mater* 2010;22:2468.
- [21] Miyamoto E, Yamaguchi Y, Yokoyama M. *Denshi Shashin/Electrophotog* 1989;28:364.
- [22] Kukhta NA, Volyniuk D, Peculyte L, Ostrauskaite J, Juska G, Grazulevicius JV. *Dyes Pigments* 2015;117:122.
- [23] Tan H, Pan Ch, Wang G, Wu Y, Zhang Y, Zou Y, et al. *Org Electron* 2016;14:2795.
- [24] Reddy MA, Vinayak B, Suresh T, Niveditha S, Bhanuprakash K, Singh SP, et al. *Synth Met* 2014;195:208.
- [25] Thiery S, Tondelier D, Geffroy B, Jeannin O, Rault-Berthelot J, Poriel Cyril. *Chem Eur J* 2016;22:10136.
- [26] Quinton C, Thiery S, Jeannin O, Tondelier D, Geffroy B, Jacques E, Rault-Berthelot J, Poriel C. *ACS Appl Mater Interfaces* 2017;9:6194.
- [27] Li W, Li J, Liu D, Jin Q. *ACS Appl Mater Interfaces* 2016;8:22382.



# Oligomers containing pyridinyl-substituted carbazole rings as host materials for phosphorescent OLEDs

G. Krucaite, D. Tavgeniene, D. Blazevicius, U. Baranauskyte & E. Zaleckas

To cite this article: G. Krucaite, D. Tavgeniene, D. Blazevicius, U. Baranauskyte & E. Zaleckas (2018) Oligomers containing pyridinyl-substituted carbazole rings as host materials for phosphorescent OLEDs, *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 670:1, 160-167, DOI: [10.1080/15421406.2018.1542076](https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542076)

To link to this article: <https://doi.org/10.1080/15421406.2018.1542076>



Published online: 07 Jun 2019.



Submit your article to this journal [↗](#)



View Crossmark data [↗](#)



RESEARCH-ARTICLE



# Oligomers containing pyridinyl-substituted carbazole rings as host materials for phosphorescent OLEDs

G. Krucaite<sup>a</sup>, D. Tavgeniene<sup>a</sup>, D. Blazevicius<sup>a</sup>, U. Baranauskyte<sup>a</sup>, and E. Zaleckas<sup>b</sup>

<sup>a</sup>Department of Polymer Chemistry and Technology, Kaunas University of Technology, Radvilenu plentas 19, LT50254, Kaunas, Lithuania; <sup>b</sup>Aleksandras Stulginskis University, Studentu 11, Akademija, LT53361, Kaunas district, Lithuania

## ABSTRACT

Two oligoethers containing electroactive pendent pyridinyl-carbazole moieties have been synthesized by the multi-step synthetic route. Full characterization of their structures is presented. The oligomers represent derivatives of very high thermal stability with initial thermal degradation temperatures exceeding 400 °C. Glass transition temperatures of the amorphous materials were also very high and reached values of 124 °C and 145 °C, respectively. Bipolar chemical structure having oligomer, i.e. poly{3-(2-methoxy-3-pyridinyl)-9-(3-methyloxetan-3-yl)methyl-carbazole} was tested as host material for green phosphorescent organic light emitting diode using tris(2-phenylpyridine)iridium(III) as a triplet emitter. A green device containing 10 wt% of the green guest demonstrated among all the devices the best performance with current efficiency of 8.8 cd/A and power efficiency of 5.1 lm/W at 100 cd/m<sup>2</sup>. At higher brightness, such as 1000 cd/m<sup>2</sup>, used for illumination applications, this PhOLED showed enhanced efficiency of 11.7 cd/A (5.4 lm/W) with brightness exceeding 4000 cd/m<sup>2</sup>.

## KEYWORDS

Carbazole derivative; oligomer; thermal stability; organic light emitting diode

## 1. Introduction

Organic light emitting diode (OLED) is a potential technology to realize high quality displays and solid state lightings [1, 2]. Nowadays, wide range of OLED based portable display products and few large size displays have already been in the market [3, 4]. The efficiencies of the devices have advanced rapidly in recent years because of the development of efficient phosphorescent guests. In phosphor-doped OLEDs (PhOLEDs), to reduce quenching associated with relatively long excited-state lifetimes of triplet emitters and triplet-triplet annihilation etc., the triplet emitters of heavy-metal complexes are normally used as emitting guests in a host material, and thus suitable host materials are of equal importance for the phosphorescent devices [5–7]. For electrophosphorescence from triplet guests, it is essential that the triplet level of the host is larger than that of the triplet emitter to prevent reverse energy transfer from the guest back to the host and to effectively confine triplet excitons on guest molecules [8–10].

It was reported earlier that carbazole-based derivatives demonstrate rather large triplet energies and are potential host materials for blue electrophosphorescent devices

\*CONTACT Dr. Gintare Krucaite  [gintare.krucaite@ktu.lt](mailto:gintare.krucaite@ktu.lt)

[11–15]. The derivatives are also used as hole transporting materials and emitters [16–21]. Here, we report on bipolar solution process-able host materials containing electroactive pendent pyridinyl-carbazole moieties.

## 2. Experimental

### 2.1. Instrumentation

$^1\text{H}$  NMR spectra were recorded using a Varian Unity Inova (300 MHz) apparatus. Mass spectra were obtained on a Waters ZQ 2000 spectrometer. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a Bruker Reflex II thermosystem. Thermogravimetric analysis (TGA) was performed on a Netzsch STA 409. TGA and DSC curves were recorded in a nitrogen atmosphere at a heating rate of  $10^\circ\text{C}/\text{min}$ .

The PhOLEDs were fabricated on glass substrates and consisted of multiple organic layers sandwiched between the bottom indium tin oxide (ITO) anode and the top metal cathode (Al). The device structure used was ITO/PEDOT:PSS (ca. 30 nm)/new oligomeric host doped with  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ /LiF (0.5 nm)/Al (150 nm), where the conducting polymer poly(3,4-ethylenedioxythiophene): poly(styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) was used as the hole-injection layer [22], the oligomeric host 7 doped with the green phosphorescent tris(2-phenylpyridine)iridium(III) ( $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ ) was used as the emitting layers ( $\sim 40$  nm), and LiF was used as the electron-injecting layer for the devices [23]. All the emitting layers were prepared by spin coating from solutions. Thickness of the layers was controlled by changing speed (rpm) of the substrate. The layers of LiF and of Al cathode were then deposited at  $1 \times 10^{-5}$  torr.

The luminance and CIE chromatic coordinates of the resulting OLEDs were measured using a Minolta CS-100 luminance meter. A Keithley 2400 electrometer was used to measure the current-voltage (I-V) characteristics. All the devices were characterized without encapsulation and all the measurements were carried out under ambient condition. The emission area of all the devices was  $25\text{ mm}^2$  and only the luminance in the forward direction was measured.

### 2.2. Materials

9H-Carbazole (**1**), 3-bromomethyl-3-methyloxetane, 6-methoxy-3-pyridinylboronic acid, 2-methoxy-3-pyridinylboronic acid, bis(triphenylphosphine)palladium(II) dichloride [ $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_2\text{Cl}_2$ ], boron trifluoride diethyl etherate [ $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ ], tetra-N-butylammonium bromide,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  and KOH were purchased from Aldrich and used as received.

3-Iodo-9H-carbazole (**2**) [24] and 3-iodo-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole (**3**) [25] were synthesized according to the procedures outlined in literature.

3-(6-Methoxy-3-pyridinyl)-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole (**4**). 1.4g (3.7mmol) of 3-iodo-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole (**3**), 1g (6.6mmol) of 6-methoxy-3-pyridinylboronic acid, 0.14g (0.19mmol) of  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  and 1.4g (24.9mmol) of powdered potassium hydroxide were stirred in 20 ml of THF containing degassed water (1.5 ml) at  $80^\circ\text{C}$  under nitrogen for 24h. After TLC control the reaction mixture was cooled and quenched by the addition of ice water. The product was extracted by ethylacetate. The combined extract was dried over anhydrous  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . The crude product was purified by



silica gel column chromatography using the mixture of ethylacetate and hexane (vol. ratio 1:3) as an eluent. Yield: 0.8 g of yellowish crystals. M.p.: 134 °C (DSC).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 359.1 ([M + H], 100%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.48 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz Ar), 8.22 (d, 1H, *J* = 2.1 Hz Ar), 8.14 (d, 1H, *J* = 7.2 Hz Ar), 7.90 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 2.4 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.7 Hz Ar), 7.61 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 1.8 Hz, *J*<sub>2</sub> = 8.7 Hz Ar), 7.52–7.38 (m, 4H, Ar), 7.35–7.23 (m, 1H, Ar), 4.80 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH<sub>2</sub> of oxetanyl fragment), 4.47 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.38 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH<sub>2</sub> of oxetanyl fragment), 4.01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

3-(2-Methoxy-3-pyridinyl)-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole (5). 1g (2.6 mmol) of 3-iodo-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole (3), 0.8g (5.3 mmol) of 2-methoxy-3-pyridinylboronic acid, 0.07g (0.101 mmol) of PdCl<sub>2</sub>(PPh<sub>3</sub>)<sub>2</sub> and 0.7g (11 mmol) of powdered potassium hydroxide were stirred in 20 ml of THF containing degassed water (1.5 ml) at 80 °C under nitrogen for 24 h. After TLC control the reaction mixture was cooled and quenched by the addition of ice water. The product was extracted by ethylacetate. The combined extract was dried over anhydrous Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. The crude product was purified by silica gel column chromatography using the mixture of ethylacetate and hexane (vol. ratio 1:2) as an eluent. Yield: 0.72 g of rosy crystals. M.p.: 117 °C (DSC).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V): 359.1 ([M + H], 100%). <sup>1</sup>H NMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 8.26 (d, 1H, *J* = 1.8 Hz Ar), 8.17 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 1.2 Hz, *J*<sub>2</sub> = 4.8 Hz Ar), 8.12 (d, 1H, *J* = 8.1 Hz Ar), 7.65–7.63 (m, 2H, Ar), 7.50–7.36 (m, 3H, Ar), 7.29–7.22 (m, 1H, Ar), 7.00 (dd, 1H, *J*<sub>1</sub> = 5.1 Hz, *J*<sub>2</sub> = 7.2 Hz Ar), 4.80 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH<sub>2</sub> of oxetanyl fragment), 4.47 (s, 2H, NCH<sub>2</sub>), 4.38 (d, 2H, *J* = 6.0 Hz, CH<sub>2</sub> of oxetanyl fragment), 4.01 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 1.47 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

Poly{3-(6-methoxy-3-pyridinyl)-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole} (6). Monomer 4 (0.7g, 1.95 mmol) was polymerized in 3.9 ml of 1,2-dichloroethane by using 8.3 mg (0.058 mmol) of BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> as an initiator. Polymerization mixture was stirred at 60 °C under nitrogen for 24 h. After precipitation into methanol, the low molecular weight fractions of the polymer were removed by Soxhlet extraction of the raw material with methanol. Yield: 0.3 g (42%) of yellowish amorphous powder. GPC: *M*<sub>w</sub> = 1100, *M*<sub>n</sub> = 860. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8.52–6.78 (m, 10H, Ar); 4.83–3.40 (m, 9H, NCH<sub>2</sub> ir CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> ir OCH<sub>3</sub>), 1.68–0.81 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

Poly{3-(2-methoxy-3-pyridinyl)-9-(3-methyloxetan-3-yl)methylcarbazole} (7). Monomer 5 (0.5g 1.38 mmol) was polymerized in 2.7 ml of 1,2-dichloroethane by using 5.9 mg (0.042 mmol) of BF<sub>3</sub>·O(C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub> as an initiator. Polymerization mixture was stirred at 60 °C under nitrogen for 24 h. After precipitation into methanol, the low molecular weight fractions of the polymer were removed by Soxhlet extraction of the raw material with methanol. Yield: 0.3 g (42%) of white amorphous powder. GPC: *M*<sub>w</sub> = 6350, *M*<sub>n</sub> = 1920. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8.23–6.71 (m, 10H, Ar); 4.40–3.15 (m, 9H, NCH<sub>2</sub> ir CH<sub>2</sub>OCH<sub>2</sub> ir OCH<sub>3</sub>), 1.24–0.73 (m, 3H, CH<sub>3</sub>).

### 3. Results and discussion

Synthesis of the oligoethers (4–5) was carried out by a multi-step synthetic route as shown in Figure 1. 3-Iodo-9H-carbazole (2) as a key material was synthesized from

**Table 1.** Molecular weights and PDI of oligomers **6** and **7**

Polymer	$M_w$	$M_n$	PDI	$T_g$
<b>6</b>	860	1100	1.28	124
<b>7</b>	1920	635	3.31	145

commercially available 9H-carbazole (**1**) by Tucker iodination procedure. The iodo-derivative **2** was converted to oxetanyl-functionalized compound **3** by reaction with large excess of 3-bromomethyl-3-methyloxetane under basic conditions in the presence of a phase transfer catalyst. The monomers **4** and **5** were then obtained from 3-iodo-9-(3-methyloxetan-3-ylmethyl)carbazole by its Suzuki reaction with 6-methoxy-3-pyridinylboronic acid or 2-methoxy-3-pyridinylboronic acid, correspondingly. Oligomers **6** and **7** were prepared by cationic polymerization of the corresponding monomers **4** or **5** in 1,2-dichloroethane solutions using  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$  as an initiator. Low-molecular-weight fractions of the products of polymerizations were removed by Soxhlet extraction of the raw polymers with methanol.

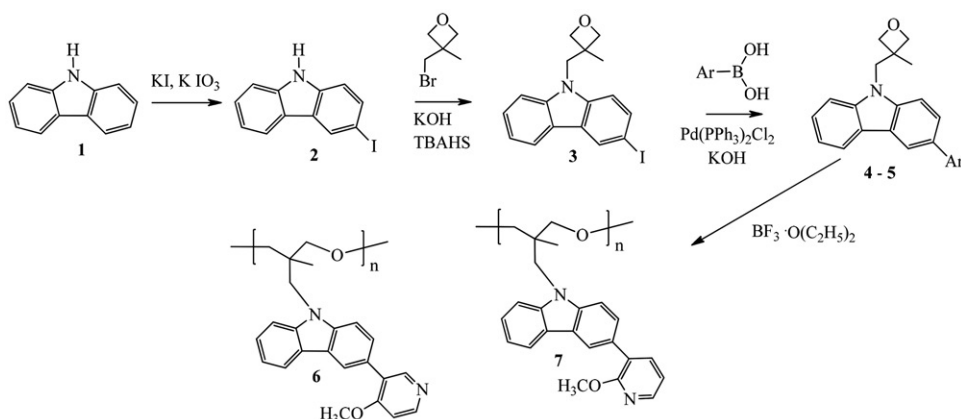
The newly synthesized derivatives were identified by mass spectrometry (low molar mass derivatives) and NMR spectroscopy (oligomers). The data were found to be in good agreement with the proposed structures. Oligomers **6** and **7** were soluble in common organic solvents, such as chloroform and THF at room temperature. Transparent thin films of these materials could be prepared by spin coating from their solutions.

The number-average molecular weights ( $M_n$ ), weight-average molecular weights ( $M_w$ ) and polydispersity indexes (PDI) of these oligomers were estimated by GPC. The data are presented in the Table 1. It was observed that low-molecular-weight oligomers, i.e. oligomers were obtained after the cationic polymerization. It should be mentioned that molecular weights of the oligomers **6** and **7** are very close to those of the earlier described polyethers containing unsubstituted carbazole rings [26].

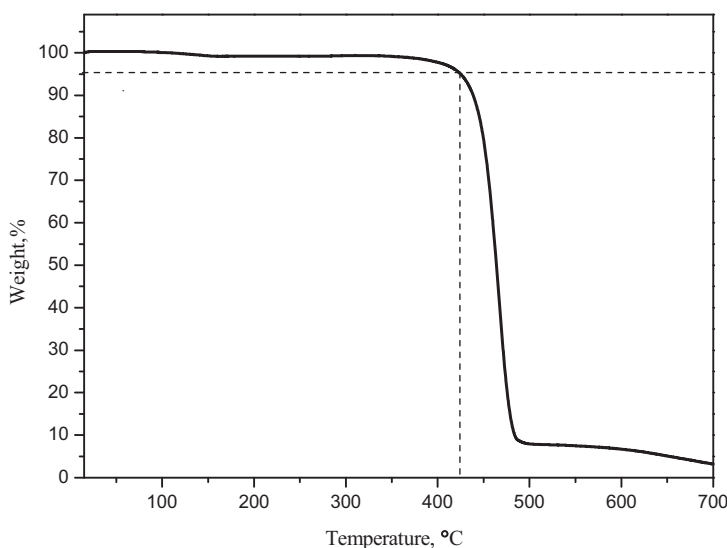
The behaviour under heating of the materials **6** and **7** was studied by DSC and TGA under a nitrogen atmosphere. DSC measurements confirmed that the synthesized oligomers are amorphous materials with high glass transition temperatures ( $T_g$ ), which are desirable for application of the electroactive materials in OLEDs. When sample of oligomer **6** was heated, glass transition was observed at 124 °C and no peaks due to crystallisation and melting appeared in the range from -30 °C to 220 °C. When the sample was cooled, it formed again the amorphous material with  $T_g$  of 124 °C. The sample of oligomer **7** demonstrated analogous behaviour during the DSC experiment. Its glass transition was observed at 145 °C and no peaks due to crystallisation and melting appeared in the range from -30 °C to 220 °C.

The oligomers demonstrated rather high thermal stability during the TGA experiment as it could be seen from Figure 2 as an example. The temperature at 5% weight loss ( $T_{ID}$ ) of oligomer **7** was 412 °C indicating good thermal stability of the material. The sample of oligomer **6** demonstrated similar behaviour during the DSC experiment. Its  $T_{ID}$  was exceeded 400 °C.

To evaluate the performance of the new electroactive oligomers as host materials, phosphorescent green OLEDs were fabricated using green triplet emitter  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  as the guest. The structure of the multilayer devices was ITO/PEDOT:PSS/oligomeric host **7**



**Figure 1.** Synthetic pathway of the electroactive oligomers.

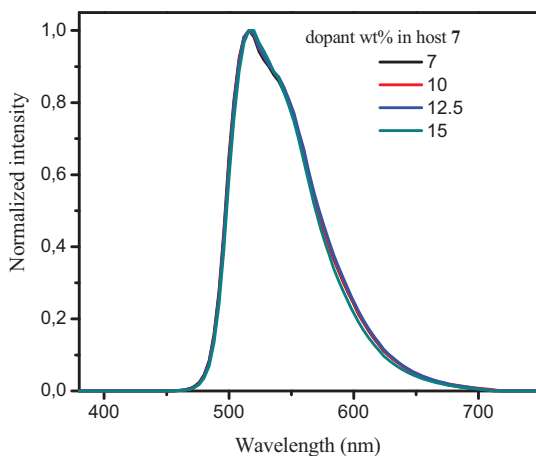


**Figure 2.** TGA curve of the oligomer 7. Heating rate: 10 °C/min.

doped with  $\text{Ir(ppy)}_3/\text{LiF/Al}$ . Details of fabrication of the devices are described in Experimental part.

The oligomer 7 demonstrated better film forming properties as well as compatibility with  $\text{Ir(ppy)}_3$  guest. It was used in concentration-dependent PhOLED experiments with the green guest amount ranging from 7 to 15 wt%. The electro-phosphorescence was found to originate only from  $\text{Ir(ppy)}_3$  at different bias voltages in all these devices as it is demonstrated in Figure 3. No host and doped transport molecular emission was visible from the OLEDs, indicating an energy transfer or charge transfer from the host to the guest as well as the sufficient injection of both holes and electrons into the emitting layer.

Figure 4 shows characteristics of the devices. These PhOLEDs exhibited rather low turn-on voltages of 4.0 – 5.1 V, maximal current efficiencies of 12.2 – 14.9 cd/A, maximal power efficiencies of 6.1 – 7.3 lm/W and maximal brightness of 3500–4073 cd/m<sup>2</sup>.



**Figure 3.** Electro-phosphorescent spectra of PhOLEDs with the green guest amount ranging from 7 to 15 wt%.

Efficiency roll-off at higher currents, which is typical for phosphorescent OLEDs, was also observed here; however at high brightness of  $1000 \text{ cd/m}^2$  current efficiencies of  $11.0 - 11.9 \text{ cd/A}$  and maximal power efficiencies of  $4.9 - 5.6 \text{ lm/W}$  were still obtained. It could be observed that rather high efficiencies of  $6.8 - 7.3 \text{ cd/A}$  ( $2.3 - 2.8 \text{ lm/W}$ ) were established even at very high brightness of  $3000 \text{ cd/m}^2$ .

A green device containing 10 wt% of  $\text{Ir(ppy)}_3$  guest exhibited among all the devices the best performance with current efficiency of  $8.8 \text{ cd/A}$  and power efficiency of  $5.1 \text{ lm/W}$  at  $100 \text{ cd/m}^2$ . At higher brightness, such as  $1000 \text{ cd/m}^2$ , used for illumination applications, this PhOLED showed even enhanced efficiency of  $11.7 \text{ cd/A}$  ( $5.4 \text{ lm/W}$ ). Maximal brightness of the device exceeded  $4000 \text{ cd/m}^2$  at 10 V.

In conclusion, new oligoethers with pyridinyl-carbazole electroactive units have been synthesized by cationic polymerization of the corresponding oxetane-based monomers. The amorphous oligomers have high thermal stability as well as very high glass transition temperatures ( $124^\circ\text{C}$  and  $145^\circ\text{C}$ ) and are expected to show also high morphological stability of thin electroactive films. Better film forming properties and compatibility with triplet emitter of tris(2-phenylpyridine)iridium(III) ( $\text{Ir(ppy)}_3$ ) having bipolar polymer was tested as host material for green phosphorescent organic light emitting diode. The host was used in concentration-dependent PhOLED experiments with the green guest amount ranging from 7 to 15 wt%. A green device containing 10 wt% of  $\text{Ir(ppy)}_3$  guest demonstrated among all the devices the best performance with current efficiency of  $8.8 \text{ cd/A}$  and power efficiency of  $5.1 \text{ lm/W}$  at  $100 \text{ cd/m}^2$ . At higher brightness, such as  $1000 \text{ cd/m}^2$ , used for illumination applications, this PhOLED showed enhanced efficiency of  $11.7 \text{ cd/A}$  ( $5.4 \text{ lm/W}$ ). Maximal brightness of the device exceeded  $4000 \text{ cd/m}^2$  at 10 V.

## Acknowledgements

The OLED materials were developed in the frame of project funded by the Kaunas University of Technology (grant No. PDN2/18).

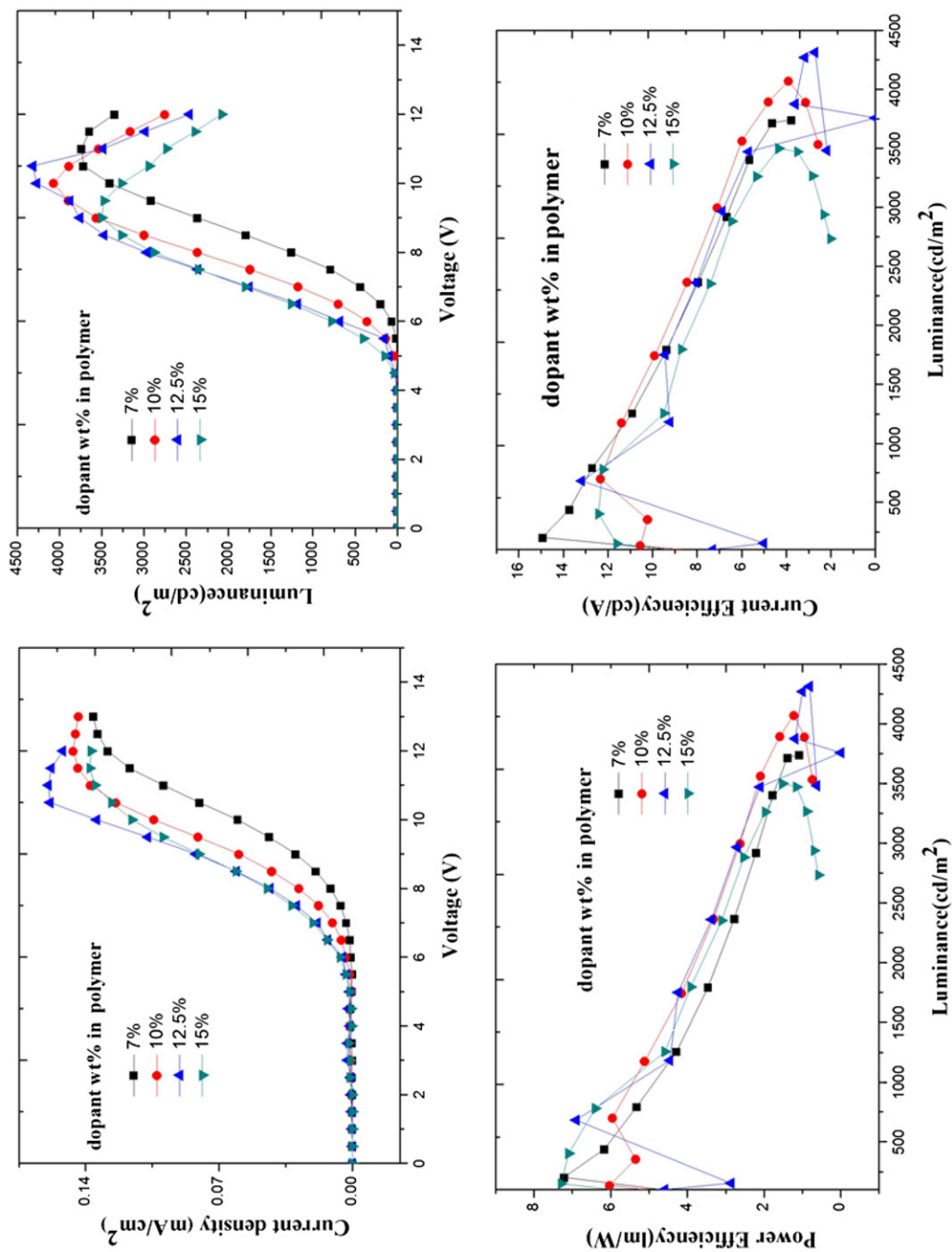


Figure 4. OLED characteristics of the devices with the configuration: ITO/PEDOT:PSS/oligomeric host 7 doped with Ir(ppy)<sub>3</sub>/LiF/Al.

## References

- [1] So, F., Kido, J., & Burrows, P. (2008). *MRS Bull.*, 33, 663.
- [2] Gather, M. C., Kohnen, A., & Meerholz, K. (2011). *Adv. Mater.*, 23, 233.
- [3] Forrest, S. R. (2004). *Nature.*, 428, 911.
- [4] Reineke, S., Lindner, F., Schwartz, G., Seidler, N., Walzer, K., Lussem, B., & Leo, K. (2009). *Nature.*, 459, 234.
- [5] Adachi, C., Baldo, M.A., Thompson, M.E., & Forrest, S.R. (2001). *J. Appl. Phys.*, 90, 5048.
- [6] Tao, Y., Wang, Q., Yang, C., Wang, Q., Zhang, Z., Zou, T., Qin, J., & Ma, D. (2008). *Angew. Chem. Int. Ed.*, 47, 8104.
- [7] Holder, E., Langeveld, B.M.W., & Schubert, U. S. (2005). *Adv. Mater.*, 17, 1109.
- [8] Adachi, C., Kwong, R.C., Djurovich, P., Adamovich, V., Baldo, M. A., Thompson, M.E., & Forrest, S.R. (2001). *Appl. Phys. Lett.*, 79, 2082.
- [9] Avilov, I., Marsal, P., Bredas, J. L., & Beljonne, D. (2004). *Adv. Mater.*, 16, 1624.
- [10] Ulbricht, C., Beyer, B., Friebe, C., Winter, A., & Schubert, U.S. (2009). *Adv. Mater.*, 21, 4418.
- [11] Holmes, R. J., Forrest, S. R., Tung, Y. J., Kwong, R. C., Brown, J. J., Garon, S., & Thompson, M. E. (2003). *Appl. Phys. Lett.*, 82, 2422.
- [12] Yeh, S. J., Wu, M. F., Chen, C. T., Song, Y. H., Chi, Y., Ho, M. H., Hsu, S. F., & Chen, C. H. (2005). *Adv. Mater.*, 17, 285.
- [13] Chang, C. H., Griniene, R., Su, Y.D., Chia, C. Y., & Grigalevicius, S. (2015). *Dyes. Pigment.*, 122, 257.
- [14] Jou, J.H., Sahoo, S., Kumar, S., Yu, H.H., Hsun, P., Singh, M., Krucaite, G., Volyniuk, D., Grazulevicius, J. V., & Grigalevicius, S. (2015). *J. Mater. Chem. C.*, 3, 12297.
- [15] Tavgeniene, D., Krucaite, G., Grazulevicius, J.V., Wang, Y. C., Hsieh, C. Y., Jou, J. H., Gasva, S., & Grigalevicius, S. (2014). *Dyes. Pigment.*, 106, 1.
- [16] Krucaite, G., Tavgeniene, D., Baranauskyte, U., Su, H. Y., Huang, C. W., Chang, C. H., & Grigalevicius, S. (2017). *Dyes. Pigment.*, 137, 615.
- [17] Jou, J.H., Li, T.H., Kumar, S., An, C. C., Agrawal, A., Chen, S. Z., Fang, P. H., Krucaite, G., Grigalevicius, S., Grazulevicius, J. V., & Sung, C. F. (2015). *Organ. Electron.*, 24, 254.
- [18] Lo, D., Chang, C.H., Krucaite, G., Volyniuk, D., Grazulevicius, J. V., & Grigalevicius, S. (2017). *J. Mater. Chem. C.*, 24, 6054.
- [19] Grigalevicius, S., Zhang, B., Xie, Z. Forster, M., Scherf, U. (2011). *Organ. Electron.*, 12, 2253.
- [20] Grigalevicius, S., Buika, G., Grazulevicius, J. V., Gaidelis, V., Jankauskas, V., & Montrimas, E. (2001). *Synth. Met.* 122, 311.
- [21] Simokaitiene, J., Grigalevicius, S., & Grazulevicius, J.V. (2006). *J. Optoelectron. Advanc. Mat.*, 8, 876.
- [22] Elscher, A., Bruder, F., Heuer, H.W., Jonas, F., Karbach, A., Kirchmeyer, S., Thurm, S., & Wehrmann, R. (2000). *Synth. Met.* 111, 139.
- [23] Hung, L. S., Tang, C. W., & Mason, M. G. (1997). *Appl. Phys. Lett.*, 70, 152.
- [24] Tucker, S. H. (1926). *J. Chem. Soc.* 1, 548.
- [25] Lengvinaite, S., Grazulevicius, J.V., Grigalevicius, S., Zhang, B., & Xie, Z. (2010). *React. Func. Pol.*, 70, 477.
- [26] Stanionyte, R., Buika, G., Grazulevicius, J.V., & Grigalevicius, S. (2008). *Pol. Inter.*, 57, 1036.