



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas

Baigiamasis magistro projektas

Marius Eidimtas

Projekto autorius

Prof. Saulius Grigalevičius

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Marius Eidimtas

Projekto autorius

Prof. Saulius Grigalevičius

Vadovas

Lekt. Gintarė Kručaitė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Marius Eidimtas

Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Mariaus Eidimto, baigiamasis projektas tema „Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų katedros vedėja prof. dr. J.
Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03 2020 m. 04 mėn. 2020 m. 04 mėn. 21 d.
22 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas:

Susintetinti substituojų karbazolo žiedų donorinius fragmentus ir akceptorinius difenilsulfono arba benzofenono fragmentus turinčias medžiagas, ištirti jų termines ir optines savybes, kurios nurodo medžiagų panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybę.

Šio darbo uždaviniai:

- Susintetinti ir charakterizuoti donoriniais fragmentais substituočius difenilsulfono arba benzofenono darinius.
- Ištirti gautų produktų termines ir optines savybes, taip pat jų panaudojimą organiniuose šviestukuose.
- Sudaryti sintetinių medžiagų gamybos technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 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

Prof. Saulius Grigalevičius

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Marius Eidimtas
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Eidimtas Marius. Naujos sandaros puslaidininkių sintezė ir charakterizavimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. Saulius Grigalevičius; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: organiniai šviestukai, organiniai šviesos diodai, termiškai aktyvuojama uždelsto veikimo fluorescencija, matrica, emiteris, spalva, puslaidininkių sintezė.

Kaunas, 2020. 55 p.

Santrauka

Naujos kartos, termiškai aktyvuojami uždelsto veikimo fluorescenciniai (TAPVF) šviestukai turi didelį susidomėjimą mokslinėje bendruomenėje. Lyginant su ankstesniais metalo kompleksiniais arba tik singletinę fluorescenciją skleidžiančiais organiniais šviesos diodais, TAPVF pasižymi geromis elektroluminescencinėmis savybėmis ir nereikalauja brangių ir aplinkai pavojingų reagentų. Šios medžiagos emisiniame sluoksnyje tinkamos naudojant jas kaip emiterius ir kaip matricas. Dėl matomo didelio potencialo šių šviestukų pritaikymo rinkai, įvairios mokslininkų grupės siekia atrasti termiškai stabilesnius, ryškesnės spalvos, ir geresnių elektroluminescencinių savybių medžiagas. Didelis dėmesys skiriamas pigių ir efektyvių mėlynos ir baltos spalvos šviesą skleidžiančių prietaisų kūrimui.

Šiame darbe aprašytos susintetintos substitutuoti karbazolo žiedus turinčios difenilsulfono arba benzofenono medžiagos. Šių produktų charakteristikos patvirtintos termogravimetrinės analizės, diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos, branduolių magnetinio rezonanso ir masių spektroskopijos metodais. Medžiagos buvo panaudotos daugiasluoksnių TAPVF prietaisų kūrimui, naudojant jas emisiniame sluoksnyje kaip matricas. Geriausias efektyvumo savybes turėjo prietaisas, kurio emisinį sluoksnį sudarė bis[4-{3-(4-karbazol-9-ilfenil)karbazol-9-il}fenil]sulfono matrica su komerciniu 4CzIPN emiteriu. Prietaisas su disperguotais 12,5 % emiterio skleidė žalios spalvos šviesą. Šviestuko įsijungimo įtampa buvo 5,2 V, maksimalūs energetinis, srovės ir išorinis kvantinis efektyvumai atitinkamai buvo 39,9 lm/W, 44,7 cd/A ir 14,1 %. Maksimalus skaistis siekė 16220 cd/m².

Eidimtas Marius. Synthesis and Characterization of New Structure Semiconductors. Master's Final Degree Project/ supervisor prof. Saulius Grigalevičius; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: organic light emitting diode, organic layer, thermally activated delayed fluorescence, host, emitter, color, semiconductor synthesis.

Kaunas, 2020. 55 p.

Summary

New generation, thermally activated delayed fluorescence based light emitting diodes have big interest in scientific community. Compared to previous, metal complex or just singlet fluorescence emitting organic light diodes, TADF based devices have good electroluminescence properties, are cheap and safer to the environment. These materials in emissive layer are used as emitters or as hosts. Because of TADF diodes great potential in market, various scientific groups seek to discover more thermally stable, deeper color and better electroluminescence properties having materials. Big attention allocated to cheap and effective blue and white color emitting device production.

In this work, it is described synthesis of substituted carbazole donors having diphenylsulphone or benzophenone materials. Characteristics of the materials were approved by thermogravimetric analysis, differential scanning calorimetry, nuclear magnetic resonance, mass spectrometry and optical methods. The materials were used in emissive layer as host in multilayer OLED devices. Best electroluminescence properties had device, which emissive layer consisted of bis[4-(3-(4-carbazol-9-ylphenyl)carbazol-9-yl)phenyl]sulphone host with commercial 4CzIPN emitter. Device with dispersed 12,5 % of 4CzIPN emitted green colour light, OLED turn-on voltage was 5,2 V, maximal power, current and external quantum efficiencies respectively were 39,9 lm/W, 44,7 cd/A and 14,1 %. Maximum luminance of the device was 16220 cd/m².

Turinys

Įvadas	9
1. Literatūros apžvalga	10
2. Tiriamoji dalis	20
2.1. Naudota aparatūra	20
2.2. Naudotos medžiagos	21
2.3. Eksperimentų aprašymas	22
2.4. Matricių, turinčių substituuotus karbazolo žiedus ir benzofenono fragmentą, sintezė ir charakterizavimas.	36
2.5. Matricių, turinčių substituuotus karbazolo žiedus ir difenilsulfono fragmentą, sintezė ir charakterizavimas.	42
3. Rekomendacijos	47
3.1. Substituotų karbazolų ir benzofenono arba difenilsulfono darinių gamybos technologinė schema	47
4. Darbuotojų sauga ir sveikata.....	50
4.1. Darbuotojų asmeninės apsaugos priemonės	50
Išvados	52
Mokslinių veiklų sąrašas.....	53
Literatūros sąrašas.....	54

Santrumpos

OŠD – organiniai šviesos diodai
FKI – fotoluminescencinė kvantinė išėiga
AUOE – aukščiausios užimtos orbitalės energija
ŽLOE – žemiausios laisvos orbitalės energija
UV – ultravioletinis
IKE – išorinis kvantinis efektyvumas
VKE – vidinis kvantinis efektyvumas
TP – tarpsisteminis perkėlimas
ATP – atgalinis tarpsisteminis perkėlimas
TAPVF – termiškai aktyvuojama uždelsto veikimo fluorescencija
 ΔE_{ST} – singletinės ir tripletinės energijos lygmenų skirtumas
 k_{ATP} – atgalinio tarpsisteminio perkėlimo koeficientas
 k_B – Boltzmano konstanta
T – temperatūra
C – anglis
N – azotas
H – vandenilis
 EL_{max} – elektroluminescencinės kreivės maksimumas
UGH3 – 1,3-bis(trifenilsilil)benzenas
TSPO1 - difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas
D-A-D – donoras-akceptorius-donoras
mCP - 1,3-bis(N-karbazolil)benzenas
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
TGA – termogravimetrinė analizė
 T_d – destrukcijos temperatūra
 T_s – stiklėjimo temperatūra
 k_{TP} – tarpsisteminio perkėlimo koeficientas
DPEPO - bis[2-(difenilfosfino)fenil] eterio oksidas
TCTA - tris(4-karbazol-9-ilfenil)aminas
TBPI - 2,2',2''-(1,3,5-benzentriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas)
MS – masių spektroskopija
 1H BMR – vandenilio 1H izotopo branduolių magnetinis rezonansas
 ^{13}C BMR – anglies ^{13}C izotopo branduolių magnetinis rezonansas
Ir(ppy)₃ – tri[2-fenilpiridinato-C2,N]iridis(III)
4CzIPN – 2,4,5,6-tetra(9H-karbazol-9-il)izoftalionitrilas
ITO – indžio alavo oksidas
PEDOT:PSS – poli(3,4-etilendiokitiofeno) polistireno sulfonatas
TPBi – 1,3,5-tris(N-fenil-2-benzimidazolil)benzenas
LiF – ličio fluoridas
Al – aliuminis

Įvadas

Organiniai šviesos diodai atveria naujus pritaikymus ir galimybes apšvietimo ir ekranų srityje. Lyginant su skystųjų kristalų ekranais, OŠD – pranašesni tuo, kad pastariesiems nereikia atskiro šviesos šaltinio, jog ekranas veiktų. Tokie ekranai yra raiškesni, paprastesnės stuktūros ir plonesni. Naudojant skirtingas medžiagas, galima sukurti skirtingą spalvą skleidžiančius ar įvairių formų prietaisus. OŠD ekranai jau kurį laiką naudojami televizoriuose, mobiliuosiuose telefonuose ar planšetėse. Naujos kartos, termiškai aktyvuojamos uždelsto veikimo fluorescencijos šviestukų tiek singletiniai, tiek tripletiniai eksitonai skleidžia liuminescenciją, atgalinio tarpsisteminio perkėlimo būdu. Kuriant naujos kartos TAPVF prietaisus, siekiama atrasti stabilius ir termiškai atsparius emitterius. Junginiai turintys karbazolo fragmentą dažnai pasižymi minėtomis savybėmis, tuo pačiu turėdami aukštą tripletinės būsenos energiją ir geras donorines savybes. Naudojant difenilsulfono fragmentus kartu su substituotais karbazolo žiedais, įmanoma gauti geras elektroluminescencines charakteristikas ir sodrią mėlyną spalvą skleidžiančius emitterius. Kuriant ankstesnės kartos organometalinius šviestukus, buvo gaunami gerų savybių tik raudoną ir žalią spalvą skleidžiantys prietaisai. Neskaitant įvykusios didelės pažangos per pastaruosius metus, dar yra sričių, kurių tobulinimas reikalingas trečios kartos šviestukams. Organiniai šviestukai turi sąlyginai mažą gyvavimo trukmę ir stabilumą, lyginant su klasikiniiais, neorganiniais šviesos diodais. Taip pat garinamų prietaisų gamybos kaina išlieka gana didelė, supaprastinta prietaiso struktūra ir sluoksnių liejimas iš tirpalų yra pagrindiniai būdai sumažinti prietaisų gamybos kaštus. Išsprendus paminėtas problemas, organiniai šviestukai taptų konkurencingesni šiuo metu apšvietimo srityje naudojamiems šviesos diodams.

Šio darbo tikslas yra – susintetinti substituoatų karbazolo žiedų donorinius fragmentus ir akceptorinius difenilsulfono arba benzofenono fragmentus turinčias medžiagas, ištirti jų termines ir optines savybes, kurios nurodo medžiagų panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybę.

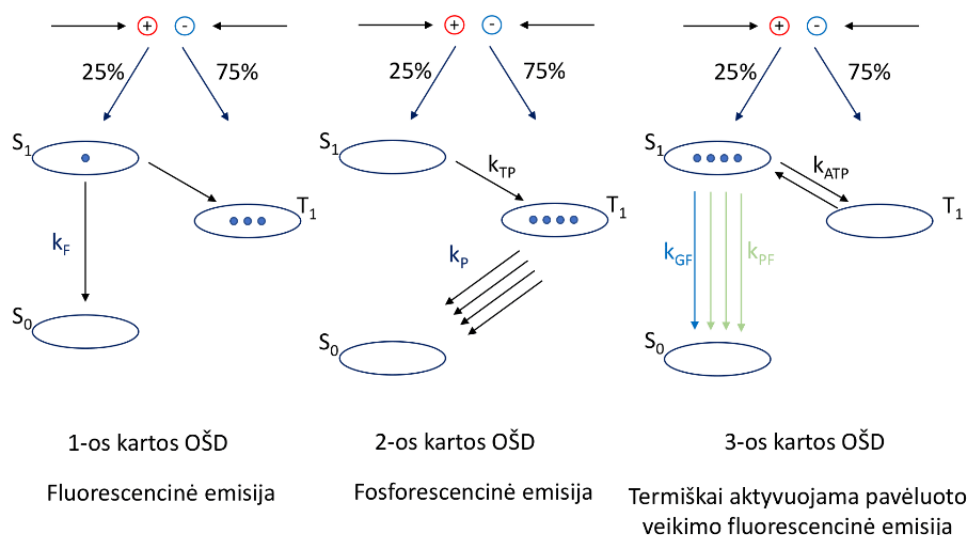
Šio darbo uždaviniai:

- susintetinti ir charakterizuoti donoriniais fragmentais substituoatų difenilsulfono arba benzofenono darinius.
- ištirti gautų produktų termines ir optines savybes, taip pat jų panaudojimą organiniuose šviestukuose.
- sudaryti sintetinamų medžiagų gamybos technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

Pirmieji organinių šviesos diodų (OŠD) technologijos pritaikymai matomi rinkoje: telefonų, planšetinių kompiuterių, televizorių ekranų gamyba jau tapo pelninga. Siekiant pritaikyti organinius šviestukus dar platesniam panaudojimui, ieškomi efektyvesni, pigesni ir ilgesnę tarnavimo trukmę turintys produktai.^[1] Siekiant tobulinti OŠD, susiduriama su iššūkiais, kuriuos reikia spręsti, kad produktai taptų komerciškai perspektyvūs apšvietimo srityse. Organiniai emiteriai turi turėti aukštą fotoluminescencinę kvantinę išeigą (FKI), kuri tiesiogiai lemia prietaiso efektyvumą. Šis matmuo nurodo molekulės arba medžiagos išspinduliuotų ir absorbuotų fotonų santykį procentais. Emiterių išorinių molekulių, aukščiausio užimto (AUOE) ir žemiausio laisvo (ŽLOE), orbitalių energijos lygiai turėtų būti santykinai vienodi. Tokiu būdu: 1) sumažėtų krūvio injekcijos nuostoliai, 2) sumažėtų rekombinacijos nuostoliai, kurie smarkiai lemia prietaiso efektyvumą ir tarnavimo trukmę.^[2] Organinės medžiagos turi būti termiškai stabilios, kad, formuojant plonas plėveles, galėtų būti naudojamas, tiek liejimas iš tirpalų, tiek preciziškesnis vakuuminis-terminis išgarinimas. Nepaisant gamybos metodo, organinė medžiaga turi būti morfologiškai stabili produkto naudojimo metu, kad būtų atspari Džaulio kaitinimui, kuris susidaro dėl organinių sluoksnių didelės varžos. Gautą šilumą galima sumažinti gerinant organinių sluoksnių laidumą, naudojant priedus ar papildomus sluoksnius, siekiant sumažinti krūvio injekcijos ir rekombinacijos nuostolius. Tačiau tokiu būdu šilumą galima sumažinti tik iš dalies. Toliau gerinant tarnavimo trukmę, šilumą galima išsklaidyti naudojant termiškai laidžių medžiagų sluoksnius.^[3]

Be paminėtų trūkumų, kita problema yra skylių ir elektronų sukiniai. Priešingai nuo sužadavimo spinduliuotės bangomis kuomet organiniuose fluorescuojančiuose emiteriuose aktyvuojami sigletiniai eksitonai, sužadinant elektros krūviu eksitonai pasiskirsto į 25 % singletinio ir 75 % tripletinio tipo (žr. pav. 1.1).^[4]

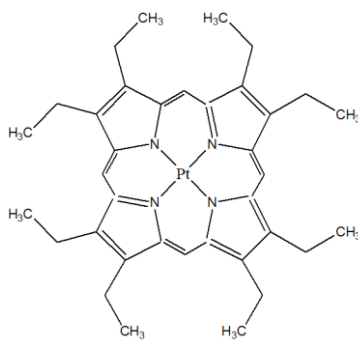


Pav. 1.1 Skirtingų kartų OŠD emisijos mechanizmai, kur k_{GF} - greitos fluorescencinės emisijos koeficientas; k_{PF} - uždelstos fluorescencinės emisijos koeficientas.

Singletinė emisija išspinduliuoja fluorescuojančią šviesą, tripletinė emisija išspinduliuoja fosforescuojančią šviesą. Ilgiau prietaisams šviečiant tripletiniai eksitonai deaktyvuojasi ir į aplinką sklaidžia tik šilumą. Pagal Lambert'o emisijos taisyklę skaičiuojant, kad prietaisas į vieną pusę

skleidžia apie 20 % generuojamos šviesos, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas (IKE) tokio tipo organiniame šviestuke būtų tik iki 5 %.

Siekiant gerinti prietaisų efektyvumą, mokslininkas Marc Baldo susintetino fosforescuojantį organometalinį kompleksą L1. Matricoje disperguoto emiterio IKE buvo 4 %, o vidinio kvantinio efektyvumo (VKE) vertė buvo 23 %. Efektyviu energijos perdavimu iš matricos į emiterį, tiek singletiniai, tiek tripletiniai eksitonai skleidė fosforescuojantį šviesos srautą.

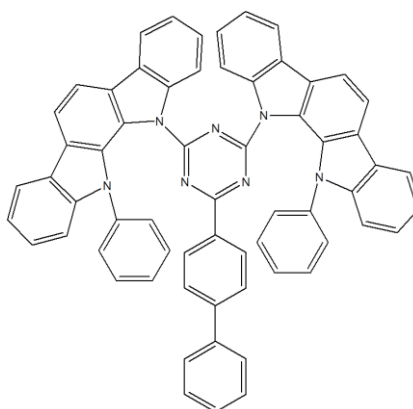


L1

Šis mokslinis indėlis gali būti vertinamas, kaip fosforescuojančių, antros kartos, OŠD pradžia. Emiteriais naudojant organometalinius kompleksus, sunkieji metalai (pvz.: iridis ar platina) gali singletinius eksitonus tarpisteminiu perkėlimu (TP) pakeisti į tripletinę būseną (žr. pav. 1.1).^[4] Šiuose kompleksuose fosforescuojanti emisija išnyksta per trumpą mikrosekundžių laiką. Dabartiniai organometaliniai kompleksai turi arti 100 % IKE.^[2] Komerciniai OŠD šviestukai yra su žalią arba raudoną spalvą skleidžiančiais iridžio kompleksais.^[5] Tačiau tokio tipo medžiagų gamyba turi keletą problemų:

- dėl jose esančių sunkiųjų metalų, netinkamai utilizuojant, gali būti pavojingi aplinkai;
- reagentų išteklių greitai mažėja ir tai kelia prietaisų gamybos kainą;
- mėlyną spalvą skleidžiantys prietaisai netinkami dėl spalvos grynumo, šviesos ryškumo ir bendro stabilumo naudojimo metu.^[6]

Siekiant rasti sprendimą esančioms problemoms, buvo atrasta nauja, termiškai aktyvuojamų, uždelsto veikimo fluorescuojančių (TAPVF) šviestukų, karta. Pirmąjį, visiškai organinį TAPVF emiterį, L2 pristatė mokslininkas Chihaya Adachi 2011 metais.^[2] Plėvelė su 6 % masės disperguoto emiterio turėjo sąlyginai mažą 39 % FKI ir 5,3 % IKE prietaise.



L2

TAPVF emiteriai, kaip ir organometaliniai emiteriai, gali įgalinti tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus šviesos emisijai skleisti, taip pasiekiant iki 100 % VKE. Svarbiausias TAPVF medžiagų privalumas yra tai, kad produktai gali būti visiškai organiniai, taip išvengiant sunkiųjų metalų naudojimo ir galimų aplinkosaugos problemų. Trečios kartos emiteriai remiasi mažu singletinės ir tripletinės energijos lygmenų skirtumu ΔE_{ST} , kuris apibrėžia atstumą tarp tripletinės mažiausios energijos būsenos (T_1) ir singletinės mažiausios energijos būsenos (S_1). Kai ΔE_{ST} pakankamai mažas ($<0,1$ eV), vyksta terminė grįžtamoji energijos konversija iš tripletinės būsenos į singletinę atgaliniu tarpstempliniu perkėlimu (ATP) (žr. pav. 1.1).

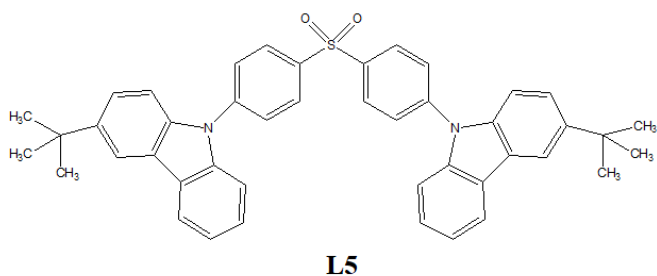
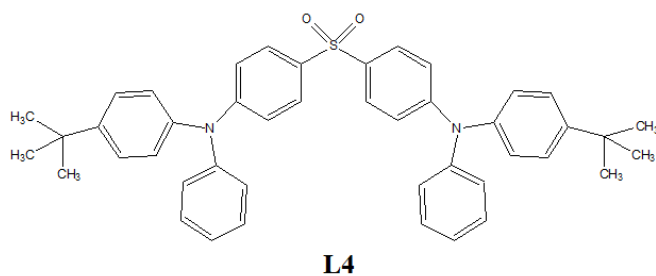
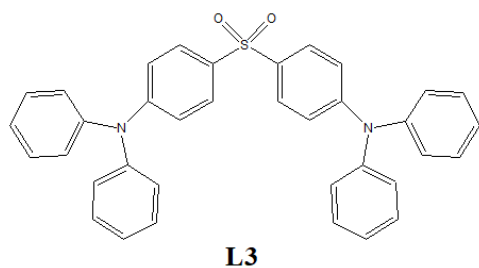
TAPVF emiteriai įprastai skleidžia dviejų tipų fotoluminescenciją: greitą fluorescenciją, kurioje singletiniai eksitonai neturi ryšių su tripletiniais eksitonais, ir uždelstą fluorescenciją, kurioje singletai pradiniu TP pereina į tripletinę stadiją ir tada pastarieji eksitonai grįžta į singletinę stadiją ATP būdu. ATP priklausomybę nuo ΔE_{ST} nurodo Boltzmano pasiskirstymo formulė:^[2]

$$k_{ATP} \propto \left(\frac{\Delta E_{ST}}{k_B T} \right) \quad (1)$$

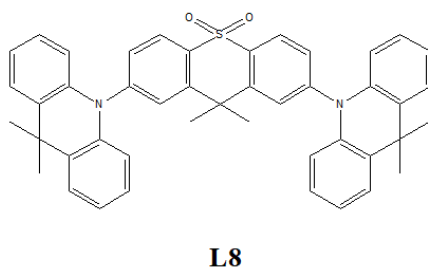
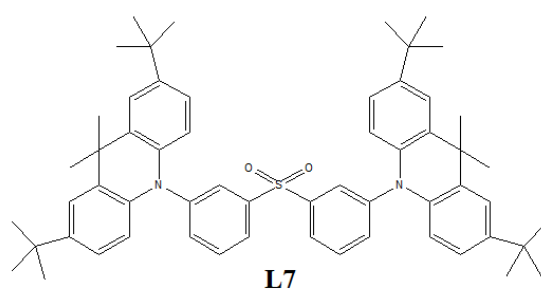
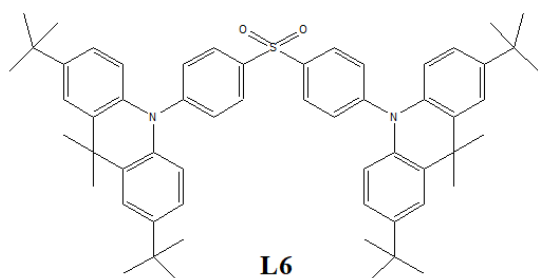
čia k_{ATP} ATP konstantos koeficientas, k_B – Boltzmano konstanta, T – temperatūra.

Siekiant padidinti k_{TP} arba k_{ATP} rodiklį, TAPVF emiteriai turi cheminius elementus, kurie santykinai sunkesni už įprastai organinėje chemijoje sutinkamus C, H ar N atomus. Tipinis pavyzdys būtų sieros atomas, kuris dažnai naudojamas, siekiant išgauti sodriai mėlynos ir žydros spalvos šviestukus. Didesnės molinės masės atomai remiasi sunkiojo atomo efektu, kuris lemia lengvesnį dalelės sužadinimą, taip sukurdamas efektyvesnę tarpstemplinį perkėlimą singletinio eksitono į tripletinę būseną.^[9]

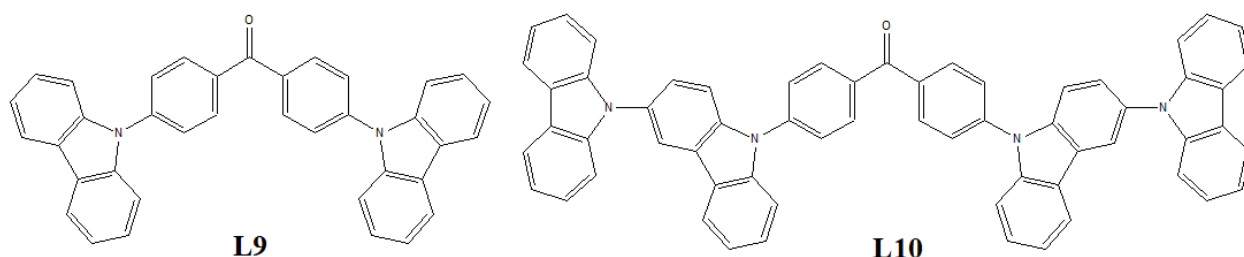
Kadangi organometalinių kompleksų mėlynos spalvos šviestukai pasižymi nestabilumu, tikimasi, kad TAPVF išspręstų problemą su šios spalvos OŠD. Mėlynos spalvos emiteriais apibrėžiamos medžiagos, kurių elektroluminescencinės kreivės maksimumas (EL_{max}) yra mažesnis už 500 nm. Nustatant spalvą, taip pat gali būti pateikiamos CIE koordinatės. Siekiant surasti sodriai mėlynos spalvos TAPVF emiterius, mokslininkas Chihaya Adachi su savo darbo grupe susintetino tris difenilsulfono akceptorius pagrindus medžiagas L3 – L5, prietaisuose disperguotas TBPI matricoje. Geriausias rezultatas buvo gautas dariniui su 3,3'-dibutylkarbazolo donoru (L5), kurio prietaiso IKE siekė 9,9 %, EL_{max} – 423 nm, ΔE_{ST} – 0,32 eV, o FKI – 80 %. Difenilamino donorą turinčių medžiagų energetinis skirtumas buvo didesnis: L3 emiterio ΔE_{ST} – 0,54 eV, o L4 darinio ΔE_{ST} – 0,45 eV. Atitinkamai gaunamos mažesnės fotoluminescencinės kvantinės išeigos: L3 FKI – 60 %, L4 FKI – 66 %.^[2]



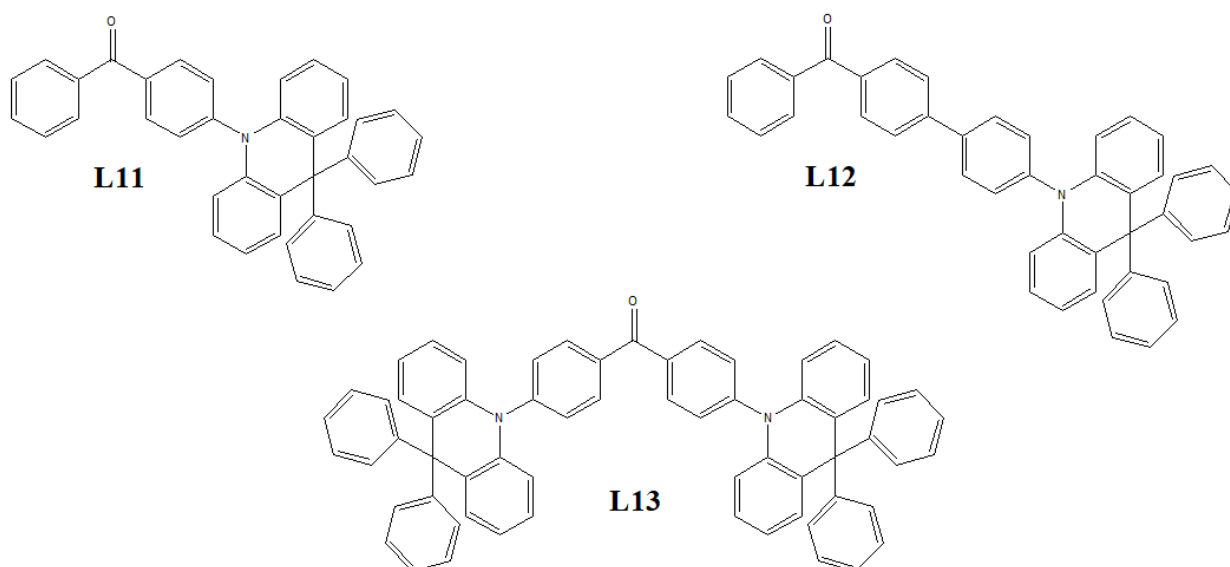
Tolimesni tyrimai leido susintetinti medžiagas su difenilsulfono fragmentu, turinčias dar geresnes spalvines ir optines savybes. Mokslininko Jiun Haw Li grupė susintetino difenilsulfono medžiagas su dihidroakridino donoro fragmentais *meta*- ir *para*- padėtyse. Emiteris L6 su pakaitu *para*- padėtyje prietaise pasiekė didesnę 24,1 % išorinį kvantinį efektyvumą, maksimalius 64 lm/W energetinį ir 61,1 cd/A srovės efektyvumus. TAPVF šviestukas skleidė šviesiai mėlyną šviesą: LE_{\max} – 495 nm, CIE (x;y) – (0,18;0,41). Emiteris su *meta*- padėtyje esančiu dihidroakridino donoru pasiekė prastesnes charakteristikas. Prietaiso su L7 išorinis kvantinis efektyvumas, maksimalus energetinis ir srovės efektyvumai atitinkamai siekė 19,4 %, 52,4 lm/W ir 58,4 cd/A. Taip pat emiterio elektroluminescencinės bangos maksimumas krypo į raudonąją spektro pusę, EL_{\max} – 518 nm; CIE (0,26; 0,51).^[10] Mokslininkas Inho Li susintetino iš panašių fragmentų junginių L8. Šis emitерis skleidė sodriai mėlyną spalvą: LE_{\max} – 451 nm, CIE (x;y) – (0,15;0,13). Disperguojant emitерį (30 %) UGH3 ir TSPO1 mišinio matricoje, prietaisas pasiekė maksimalų IKE – 19,8 %, energetinį efektyvumą – 23,3 lm/W ir srovės efektyvumą – 23,3 cd/A.^[11]



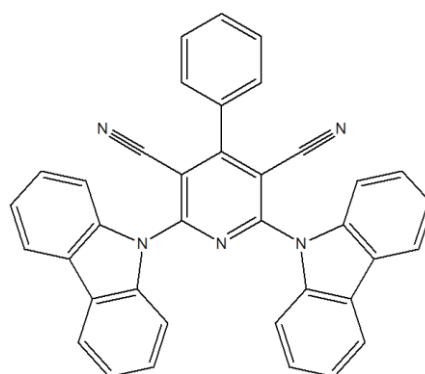
Sintetinant mėlynos šviesos spalvos TAPVF emiterius, akceptoriumi taip pat gali būti benzofenono fragmentai. Mokslininkas S. Y. Li susintetino medžiagas L9 ir L10, prietaisuose disperguotas mCP matricoje. Abi medžiagos skleidė sodriai mėlyną šviesą. Emiterio L9 elektroliuminescencinės kreivės maksimumas ir CIE koordinatės atitinkamai buvo $EL_{max} - 444$ nm ir (0,16; 0,14), o medžiagos L10 $EL_{max} - 475$ nm ir CIE (0,17; 0,27). Fotoluminescencinės kvantinės išieigos L9 ir L10 emiteriams buvo 55 % ir 73 %. L10 dėl pratęstos karbazolų grandinės konjugacijos prietaise turi didesnę IKE: 14,3 % (L9 IKE – 8,1 %), tačiau elektroliuminescencija krypsta į raudonąją spektro pusę^[2].



Vėliau buvo susintetinti benzofenono akceptoriaus pagrindo TAPVF junginių šviestukai turintys didesnę IKE. Mokslininkas Rongjuan Yang su kolegomis susintetino junginius L11-L13. Tyrimo metu buvo siekiama pastebėti, kokie molekulių pakeitimai padidintų fluorescencinį efektyvumą. L11 buvo naudojama kaip etalonas, palyginimui su kitais emiteriais. L12 medžiaga tarp donoro ir akceptoriaus fragmentų turėjo papildomą fenilžiedį. L13 turėjo antrą donoro fragmentą, gaunant D-A-D struktūrą. Emiterių maksimalūs IKE prietaisuose atitinkamai buvo L11 – 6,82 %, L12 – 4,25 % ir L13 – 18,67 %. Matuojant medžiagų elektroliuminescencinių bangų maksimumus, L11 emiterio siekė 493 nm, L12 – 472 nm ir L13 – 499 nm.^[12] Tyrimo metu pastebėta, jog D-A-D struktūros emiteris turėjo žymiai didesnę išorinę kvantinę efektyvumą, o maksimalus energetinis ir srovės efektyvumas siekė 35,19 lm/W ir 43,7 cd/A. L12 prietaise turėjo prastesnes elektrines charakteristikas, atitinkamai, 3,88 lm/W ir 4,08 cd/A, tačiau EL maksimumas pasislinkęs 21 nm į mėlynąją spektro pusę, lyginant su etalonu, ir 27 nm, lyginant su emiteriu L13. Ši informacija buvo naudinga, siekiant susintetinti mėlyną šviesą skleidžiančius šviestukus su benzofenono dariniais, kadangi nemaža dalis tokių emiterių, turinčių didelį IKE, skleidžia žalią arba melsvai žalią šviesą.^[2, 13, 14]

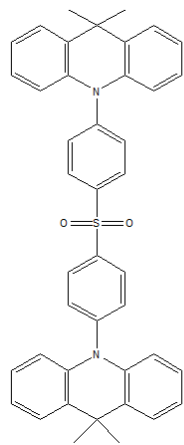


Sintetinant TAPVF emiterius, plačiai yra naudojami karbazolo dariniai. Šios medžiagos struktūra gali būti paprastai modifikuota, pradinė medžiaga yra pigi, turi geras skylių perdavimo savybes ir terminį stabilumą.^[15] Mokslininkas Wie Liu su savo grupe sukūrė mėlynos spalvos šviestukus su piridino darinio emiteriu L14. Elektroluminescencinės savybės buvo tirtos naudojant skirtingą matricos mCP masės kiekį. Termogravimetrinė analizė parodė, jog L14 destrukcijos temperatūra siekė 350 °C. Didžiausias prietaiso IKE – 21.2 % buvo pasiektas su 13 % emiterio masės mCP matricioje. Elektroluminescencinės bangos EL_{max} buvo 490 nm, CIE koordinatės (0,20; 0,35), srovės ir energetinis efektyvumai atitinkamai pasiekė 47,7 cd/A ir 42,8 lm/W. Tą patį emiterį disperguojant (15 % masės) DPEPO matricioje, elektroluminescencija stipriai kryo į mėlynąją spektro pusę, EL_{max} – 474 nm, o CIE koordinatės buvo (0,18; 0,26). Deja, naudojant šią matricią, suprastėjo emisinės charakteristikos, išorinis kvantinis efektyvumas buvo 11,7 %.^[16]

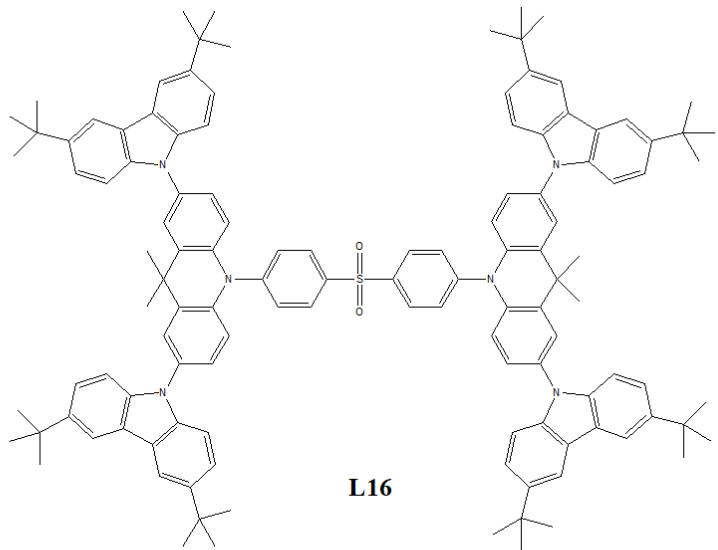


L14

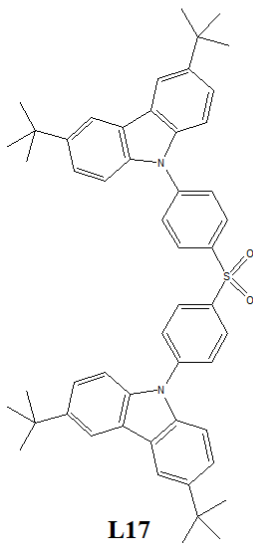
Mokslininkas Jie Li su savo kolegomis susintetino du skirtingus emisinius junginius L15 ir L16 karbazolo dendronų pagrindu ir ištyrė jų fotofizikines savybes. Geresnįjį prietaiso IKE (12,2 %) pasiekė mėlynai žalią šviesą sklaidžiantis emiteris L16, CIE (0,22; 0,44). Maksimalus srovės ir energetinis efektyvumas atitinkamai siekė 30,6 cd/A ir 24 lm/W. Šie rodikliai yra vieni geriausių tarp TAPVF šviestukų, kuriuose emiteris naudotas be matricos. Medžiagos L15 prietaiso maksimalus srovės, energetinis ir išorinis kvantinis efektyvumas atitinkamai buvo 11,4 cd/A, 10,1 lm/W ir 7 %. DSK ir TGA metodais ištyrus medžiagas, paaiškėjo jų destrukcijos ir stiklėjimo temperatūros: T_d – 459 °C ir T_s – 272 °C junginiui L15, ir T_d – 479 °C ir T_s – 274 °C junginiui L16. Geros terminės savybės ir tirpumas garantuoja homogeniškas ir stabilias plonas amorfinės plėveles. Šis darbas parodė galimą TAPVF emiterių sluoksnių gavimą iš tirpalų, formuojant didelio ploto šviestukus.^[17] Šios struktūros vėliau buvo modifikuotos tos pačios grupės mokslininkų, sukuriant šviestukus su L17- L18 emiteriais, sklaidžiančius sodriai mėlyną spalvą. Šių emiterių elektroluminescencija buvo atitinkamai 406 nm ir 426 nm. Atlikus termogravimetrinę analizę, paaiškėjo aukštos destrukcijos temperatūros: 311 °C (L17) ir 372 °C (L18).^[18]



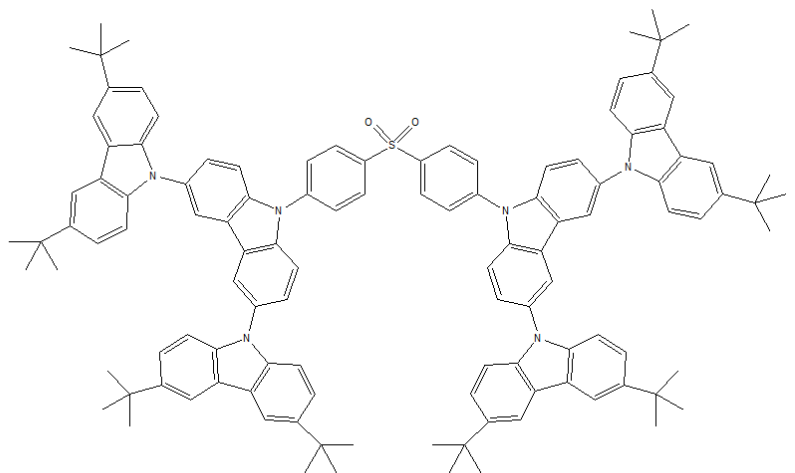
L15



L16



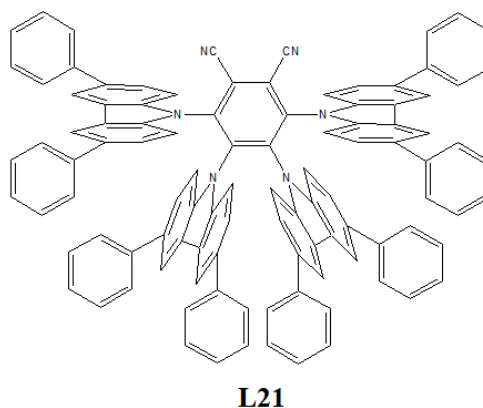
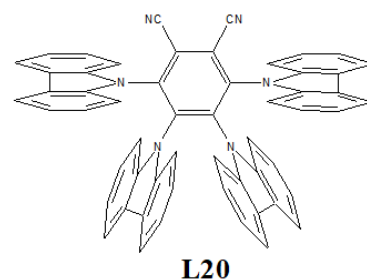
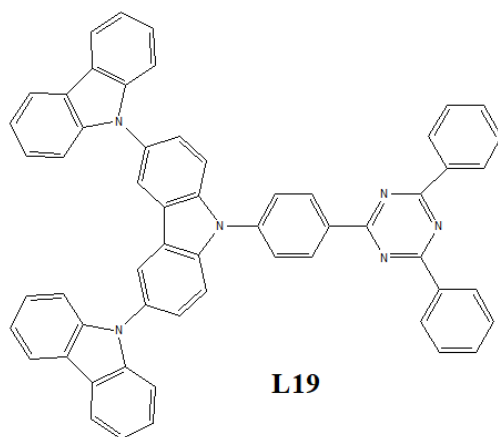
L17



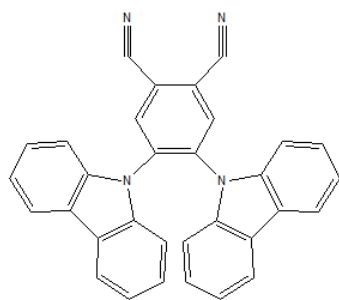
L18

Efektīvūs mėlynos spalvos šviesos emiteriai taip pat reikalingi gaminant baltos spalvos organinius šviestukus. Vienas iš tokių OŠD gamybos būdų yra kelių skirtingų emiterių naudojimas. Dažniausiai baltą spalvą skleidžiantiems šviestukams naudojami trys – raudonos, žalios ir mėlynos šviesos spalvos emiteriai arba du plačių spektrų ir skirtingų spalvų emiteriai. Pastarojo būdo privalumas, jog galima lengvai kontroliuoti CIE (x,y) spalvų koordinatas, tačiau dėl prasto spalvos indekso tokie šviestukai nenaudojami raiškių ekranų gamyboje. Šią problemą sprendžia trijų spalvinių sluoksnių metodas, turintis platesnį spalvos spektrą. Pagal prietaiso struktūrą balti OŠD gali būti skirstomi į vieno emisinio sluoksnio ir kelių emisinių sluoksnių šviestukus. Pastarojo tipo prietaisai turi didesnę efektyvumą ir, keičiant įtampą, taip pat galima reguliuoti CIE koordinatas. Tačiau įtampos didinimas ir didelis E_{ST} sutrumpina šviestukų tarnavimo laiką.

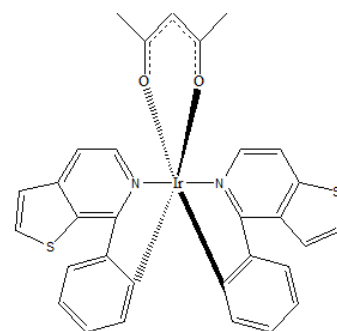
Pirmąjį, vien iš TAPVF emiterių, baltą šviestuką sukūrė mokslininkas Chihaya Adachi su kolegomis, kurio IKE siekė 17,1 %, o CIE koordinatės buvo (0,30; 0,38), esant 3,6 V įtampai. Išgauti mėlyną, žalią ir raudoną spalvą, atitinkamai buvo panaudoti L19 – L21 emiterių sluoksniai.^[2]



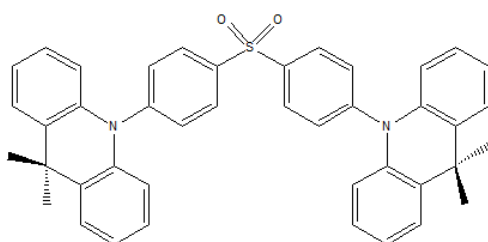
Mokslininkas Dongdong Zhang su savo grupe tikrino sunkiųjų metalų kompleksų gesinimo efektą TAPVF emiteriams baltų šviestukų gamyboje. Buvo pastebėtas padidėjęs fluoroforo TP, tačiau kTP koeficientas liko nepakitęs, taip išlaikant emisinį efektyvumą. Mokslinė grupė naudojo mėlynos spalvos fluoroforą – L22 ir geltonos spalvos fosforoforą– L23. Gauto šviestuko išorinis kvantinis efektyvumas ir CIE koordinatės atitinkamai buvo 19,6 % ir (0,42; 0,48).^[19] Matant pozityvius tyrimus, naudojant TAPVF ir sunkiųjų metalų emiterius šviestuke, buvo toliau ieškomi baltesnę šviesą skleidžiantys OŠD. Mokslininkai W. Song ir J. H. Li sukūrė šviestuką su mėlynos spalvos šviesos emiteriu L24 ir fosforescuojančiu L23 emiteriu DPEPO matricoje. Baltos spalvos šviestukas pasiekė 22,4 % išorinį kvantinį efektyvumą ir spalvą, kurios CIE koordinatės buvo (0,30; 0,37). Elektroliumisencinis spektras buvo stabilus skaisčiui didėjant iki 5000 cd/m².^[20] Ši grupė taip pat pagamino kitą šviestuką, kuriame pakeitė medžiagą L23 į geltonos spalvos emiterį L25. Prietaiso IKE buvo 15,5 %, o CIE koordinatės – (0,28; 0,35).^[21]



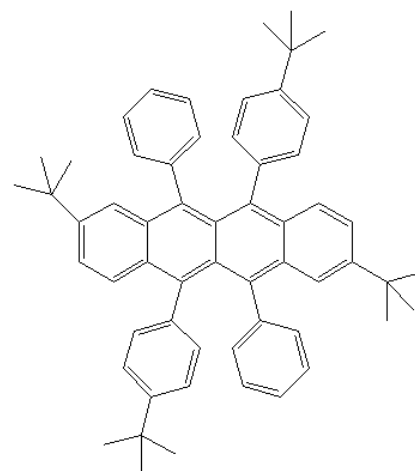
L22



L23

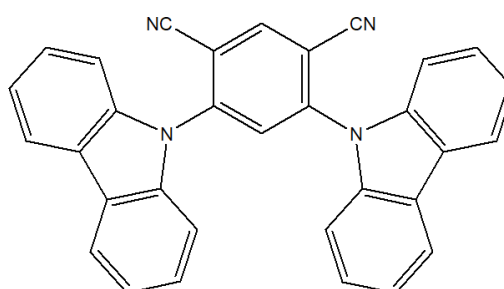


L24



L25

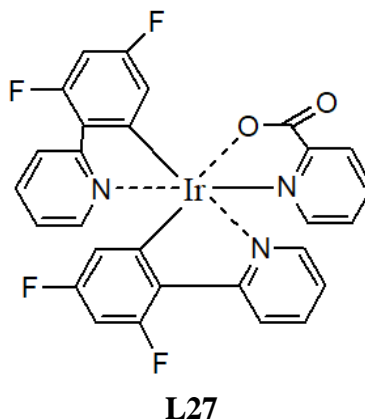
Mokslininkas Yong Joo Cho su savo grupe pristatė kitokios struktūros baltos spalvos šviestukus. Geltonos spalvos emiteriu naudojo medžiagą L23 disperguotą mCP matricoje. Mėlynai spalvai skleisti jie naudojo TAPVF emiterį L26, kuris taip pat buvo medžiagos L23 matrica. Šie emisiniai sluoksniai buvo padengti mėlynas-geltonas-mėlynas tipo emiterių struktūra. Keičiant vidurinio sluoksnio storį, buvo galima sukurti skirtingos temperatūrinės spalvos šviestukus. Pirmojo prototipo IKE siekė 22,9 %, o CIE koordinatės buvo (0,39; 0,43), sekantis prietaisas atitiko baltesnę spalvą, kurios CIE koordinatės buvo (0,31; 0,33), išorinis kvantinis efektyvumas – 21 %.^[22]



L26

Tyrimai, kuriant vieno emisinio sluoksnio baltus organinius šviestukus, taip pat rodo pozityvius charakteristinius duomenis. Deepak Kumar Dubey sukūrė aukšto energetinio efektyvumo ir stabilios spalvos organometalinio emiterio šviestuką, kurį sudarė mėlyną ir geltoną šviesą skleidžiantys emiteriai L27 ir L23. Sluoksniai buvo formuojami liejant iš tirpalų. Šis gamybos būdas, lyginant su vakuuminiu išgarinimu, yra energetiškai pigesnis, nereikalauja brangios įrangos ir termiškai stabilių pradinių medžiagų, taip pat mažesnis produktų kiekis virsta nuostoliais. Tačiau galutiniai energetiniai

efektyvumai ir IKE prastesni, lyginant su vakuuminio išgarinimo būdu. Emisinių sluoksnį sudarė 20 % L27 ir 1 % L23 medžiagų disperguotų TCTA matricioje. Gautas IKE, srovės efektyvumas ir energetinis efektyvumas atitinkamai buvo 32,7 %, 52,9 cd/A ir 44,5 lm/W, esant 100 cd/m² skaisčiui. Maksimalus skaitis buvo 17700 cd/m². Tai vienas iš geriausių rezultatų, lyginant su kitais baltos spalvos dviejų emiterių viename sluoksnyje šviestukų, kurie buvo formuoti liejimo iš tirpalų būdu.^[23] Taip pat čia nebuvo naudojami difuzoriai ar lęšiai, kurie galėtų pagerinti šviestuko IKE iki 1,5 karto.^[24, 25]



Apžvelgus literatūrą, matomi teigiami rezultatai, ieškant mėlynos šviesos spalvos visiškai organinių TAPVF emiterių, kurie kai kuriais atvejais savo savybėmis gali lygintis su organometaliniiais kompleksais. Tačiau, dar yra sričių, kurių tobulinimas pagerintų trečios kartos šviestukų elektroluminescencines savybes. Vieni iš mažai demonstruojamų duomenų yra TAPVF šviestukų gyvavimo trukmė. Žinoma, galima teigti, kad šiuo metu moksliniai tyrimai pirmiausiai orientuojasi į medžiagų efektyvias optines savybes, o ne stabilumą. Viename iš mokslininkų Daniel Tsang ir Chihaya Adachi darbų yra pateikti duomenys apie susintetinto TAPVF emiterio ilgaamžiškumą. Tyrime buvo gauti geri rodikliai, šviestuko optinė sklaida 5 % sumažėjo po 1315 valandų (LT95 – 1315h), esant pastoviam 1000 cd/m² skaisčiui. Medžiagos stabilumas yra panašus analoginiams žalios spalvos fosforesuojantiems OŠD.^[26] Tačiau sukurti stabilius mėlynos, raudonos ir baltos šviesos spalvos TAPVF šviestukus išlieka iššūkis.

Gamybos kaina taip pat lemia didelį vaidmenį, siekiant organiniams šviestukams išpopuliarėti apšvietimo prietaisų rinkoje. Supaprastinta galutinio prietaiso struktūra ir sluoksnių liejimas iš tirpalų yra du pagrindiniai veiksniai galintys sumažinti gamybos kainą. Vienas iš dabartinių tikslų yra sukurti mažamolekulinius ar dendrimerinius TAPVF emiterius, formuojamus liejant iš tirpalų, ir jų prietaisus atitinkančius dabar rinkoje esančių produktų technines charakteristikas.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Naudota aparatūra

Šiame darbe gautų junginių identifikavimui ir charakterizavimui naudoti metodai:

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR). Užrašyti ^1H ir ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso spektrai Bruker Avance III (400 MHz) aparatu, siekiant nustatyti junginio struktūrą. Standartu buvo naudojamas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Bandiniai buvo tirpinami deuteriuotame chloroforme arba dimetilsulfoksido.

Termogravimetrinė analizė (TGA). Kreivės užrašytos Metter TGA/SDTA851/LF/1100 aparatu. Medžiagos kaitintos azoto atmosferoje $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Naudota terminiams pokyčiams registruoti. DSK kreivės buvo užrašytos DSK Q 100 TA Instrument aparatu. Medžiagos kaitintos azoto atmosferoje $10^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Fosforescencinė spektroskopija. Šiuo spektroskopijos metodu buvo užrašyti fosforescencijos spektrai, kurie buvo panaudoti junginių E_T apskaičiavimui. Spektrai buvo užrašyti Edinburg Instruments FLS980 spektrofotometru.

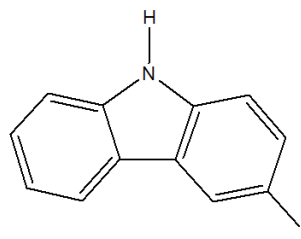
Organinių šviestukų charakteristikoms. Įsijungimo įtampai, srovės tankiui, skaisčiui matuoti buvo naudojama specializuota Keithley 236.

2.2. Naudotos medžiagos

Karbazolas 95 %, $C_{12}H_9N$, Sigma-aldrich
Kalio jodidas 97 %, KI, Sigma-aldrich
Kalio jodatas 98 %, KIO_3 , Sigma-aldrich
Acto rūgštis 99,9 %, CH_3COOH , Eurochemicals
Izopropanolis 98 %, C_3H_8O , Sigma-aldrich
Etilacetatas 99,9 %, C_4H_8O , Eurochemicals
Heksanas 99,8 %, C_6H_{14} , Eurochemicals
Fenilboro rūgštis 95 %, $C_6H_5B(OH)_2$, Sigma-aldrich
Bis(trifenilfosfin)paladžio(II) dichlorinas 98 %, $Pd(PPh_3)_2Cl_2$, Sigma-aldrich
Kalio šarmas 85 %, KOH, Eurochemicals
Tetrahidrofuranas 99,95 %, C_4H_8O , Eurochemicals
Natrio sulfatas 99 %, Na_2SO_4 , Eurochemicals
Chloroformas 99,4 %, $CHCl_3$, Eurochemicals
Naftalen-1-boro rūgštis, $C_{10}H_7B(OH)_2$, Sigma-aldrich
Natrio hidridas 60 %, NaH, Sigma-aldrich
Bis(4-fluorofenil) sulfonas 99 %, $(FC_6H_4)_2SO_2$, Sigma-aldrich
N,N-dimetilformamidas 99,8 %, DMF, Sigma-aldrich
Dichlormetanas 99,9 %, CH_2Cl_2 , Eurochemicals
Natrio chloridas 99,5 %, NaCl, Sigma-aldrich
4-(trifluorometil)fenilboro rūgštis 95 %, $CF_3C_6H_4B(OH)_2$, Sigma-aldrich
4-(difenilamino)fenilboro rūgšties pinakolo esteris 95 %, $C_{24}H_{26}BNO_2$, Sigma-aldrich
9H-karbazol-9-(4-fenil) boro rūgšties pinakolo esteris 95 %, $C_{24}H_{24}BNO_2$, Sigma-aldrich
4,4'-difluorobenzofenonas 99 %, $(FC_6H_4)_2CO$, Sigma-aldrich
Acetonas 99,9 %, C_4H_8O , Eurochemicals
Metanolis 99,8 %, CH_4O , Eurochemicals
Azoto dujos, N_2 , Eurochemicals

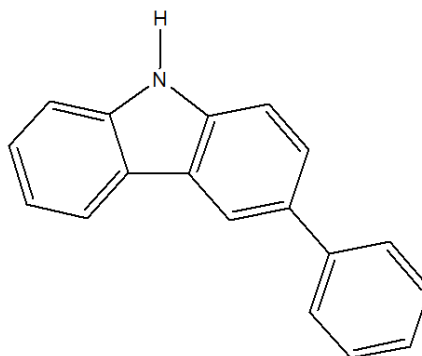
2.3. Eksperimentų aprašymas

3-jod-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Tucker jodinimo reakciją.^[27]



1

3-fenil-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Suzuki reakciją.^[28]



2

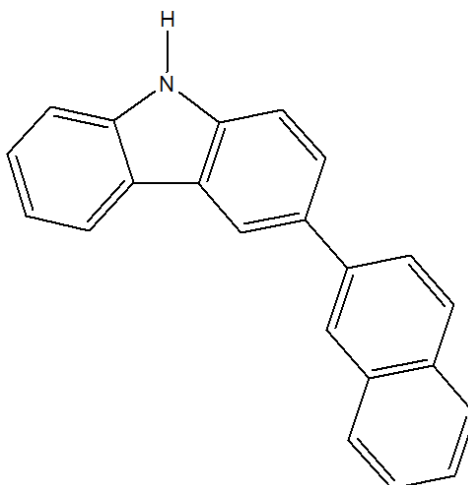
1g (3,12 mmol) 3-jod-9H-karbazolo, 0,62 g (5,09 mmol) fenilboro rūgšties, 0,1 g (0,14 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 0,96 g (17,11 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml tetrahidrofurano ir 1,5 ml degazuoto vandens mišinio. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto terpėje 4 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas : heksanas – 1:5. Produktas ekstrahuojamas chloroformu, 3-fenil-9H-karbazolą plaunant distiliuotu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:10. Gauta 0,8 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 244,30 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,47 (s, 1H, Ar), 8,04 (d, 4H, J₁=7,6Hz, Ar), 7,69 (d, 2H, J=8,4Hz, Ar), 7,45 (s, 1H, Ar), 7,473-7,228 (m, 5H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 134,02, 129,25, 126,60, 120,49, 119,97, 112,56, 110,75, 77,36, 77,04, 76,72.

3-naftil-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Suzuki reakciją.^[28]



3

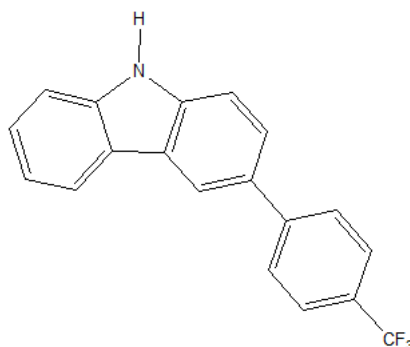
1 g (3,41 mmol) 3-jod-9H-karbazolo, 0,88 g (5,11 mmol) naftil-1-boro rūgštis, 0,1 g (0,14 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 0,96 g (17,11 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml tetrahidrofurano ir 1,5 ml degazuoto vandens mišinio. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto terpėje 4 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:5. Produktas ekstrahuojamas chloroformu, 3-naftil-9H-karbazolą plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:7. Gauta 0,74 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 294,12 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,25 (d, 1H J = 1,0 Hz, Ar), 8,12 (d, 2H, J = 7,7 Hz, Ar), 8,06 (d, 1H, J = 8,5 Hz, Ar), 7,99 (d, 1H, J = 8,1 Hz, Ar), 7,93 (dd, 1H, J = 7,4, 1.7 Hz, Ar), 7,65 – 7,44 (m, 9H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 128,29, 128,20, 127,43, 127,29, 126,45, 126,09, 125,97, 125,74, 125,49, 121,79, 120,47, 119,66, 110,77, 110,29, 77,39, 77,07, 76,76.

3-{4-(trifluorometil)fenil}-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Suzuki reakciją.^[28]



4

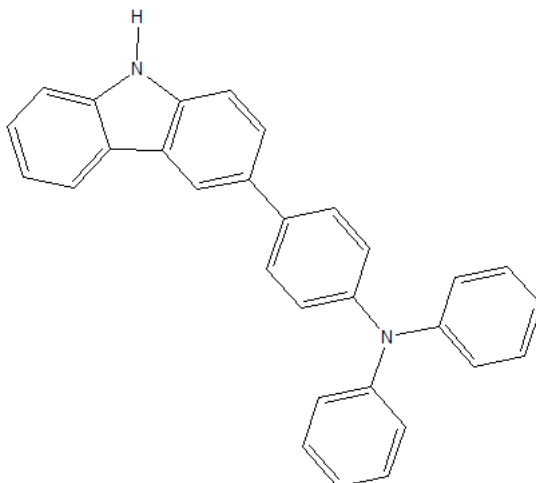
1,2 g (4,1 mmol) 3-jod-9H-karbazolo, 1,17 g (6,16 mmol) 4-(trifluorometil)fenilboro rūgštis 0,12 g (0,17 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 1,15 g (20,5 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 12 ml tetrahidrofurano ir 1,8 ml degazuoto vandens mišinio. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto terpėje 4 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:5. Produktas ekstrahuojamas chloroformu, jį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:7. Gauta 0,86 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 409,16 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,38 (s, 1H, Ar), 8,16 (t, 1H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,15 – 7,99 (m, 2H, Ar), 7,80 (dd, 2H, J = 33,5, 8,2 Hz, Ar), 7,71-7,68 (m, 1H, Ar), 7,56 – 7,41 (m, 3H, Ar), 7,35 – 7,19 (m, 2H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 134,08, 129,24, 127,45, 126,60, 126,35, 125,87, 125,69, 125,37, 120,49, 120,46, 119,98, 119,86, 119,12, 112,60, 111,04, 110,86, 110,75, 110,60, 77,36, 77,05, 76,73.

3-[4-(difenilamino)fenil]-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Suzuki reakciją.^[28]



5

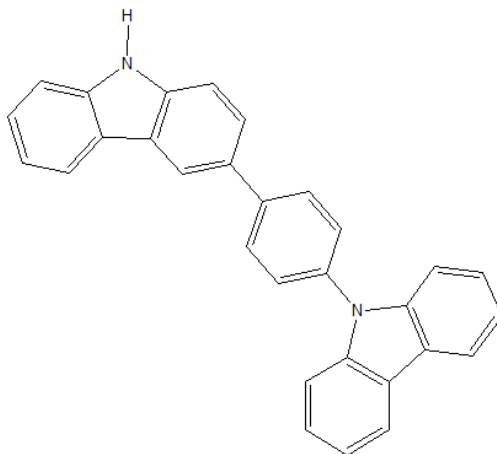
2,15 g (7,34 mmol) 3-jod-9H-karbazolo, 3,17 g (10,97 mmol) 4-(difenilamino)fenilboro rūgšties pinakolo esterio, 0,21 g (0,3 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 2,1 g (37,43 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 21 ml tetrahidrofurano ir 3,23 ml degazuoto vandens mišinio. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto terpėje 4 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:5. Produktas ekstrahuojamas chloroformu, organinį sluoksnį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:7. Gauta 1,54 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 411,51 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,37 (s, 1H, Ar), 8,17 (t, 1H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,16 – 8,01 (m, 2H, Ar), 7,80 (dd, 2H, J = 33,5, 8,2 Hz, Ar), 7,63 – 7,55 (m, 1H, Ar), 7,52 – 7,41 (m, 8H, Ar), 7,4 – 7,19 (m, 8H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 129,12, 127,43, 126,40, 126,25, 125,86, 125,41, 125,33, 120,47, 120,46, 119,98, 119,91, 112,60, 111,04, 110,86, 110,75, 109,60, 77,36, 77,03, 76,71.

3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolas buvo sintetintas pagal Suzuki reakciją.^[28]



6

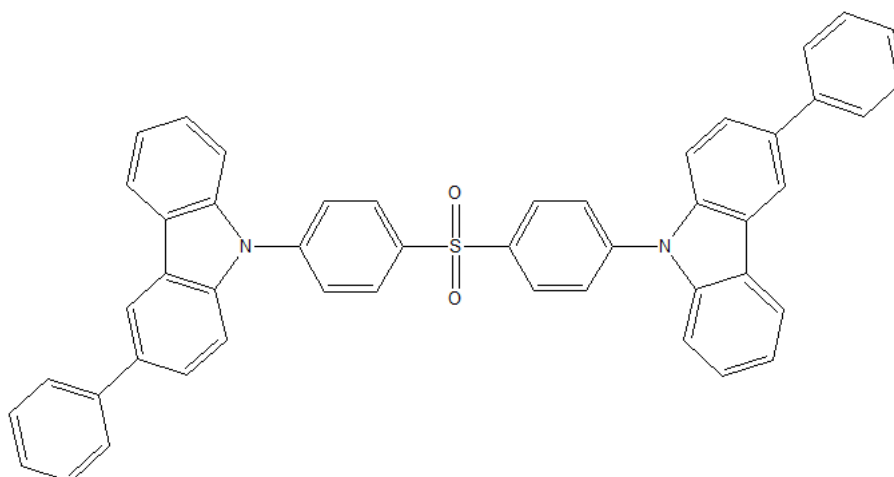
2,5 g (8,53 mmol) of 3-jod-9H-karbazolo, 4,73 g (12,81 mmol) 9H-karbazol-9-(4-fenil)boro rūgšties pinakolo esterio, 0,24 g (34,19 mmol) katalizatoriaus $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$ ir 2,4 g (42,78 mmol) susmulkinto kalio šarmo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 25 ml tetrahidrofurano ir 3,75 ml degazuoto vandens mišinio. Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje azoto terpėje 4 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:3. Produktas ekstrahuojamas chloroformu, organinį sluoksnį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- etilacetatas : heksanas – 1:3. Gauta 1,74 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 312,09 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,43 (s, 1H, Ar), 8,21 (dd, 3H, J = 7,7, 3,7 Hz, Ar), 8,16 (s, 1H, Ar), 7,97 (d, 2H, J = 8,3 Hz, Ar), 7,80 (dd, 1H, J = 8,4, 1,6 Hz, Ar), 7,70 (d, 2H, J = 8,3 Hz, Ar), 7,60 – 7,52 (m, 2H, Ar), 7,50 (d, 1H, J = 3,3 Hz, Ar), 7,47 (d, 1H, J = 7,8 Hz, Ar), 7,38 – 7,32 (m, 3H, Ar), 7,29 (s, 1H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 128,61, 127,41, 126,24, 125,97, 125,37, 123,40, 120,45, 120,33, 119,91, 119,77, 118,94, 111,01, 110,83, 109,92, 77,35, 77,03, 76,72.

Bis(4-(3-fenilkarbazol-9-il)fenil)sulfonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



7

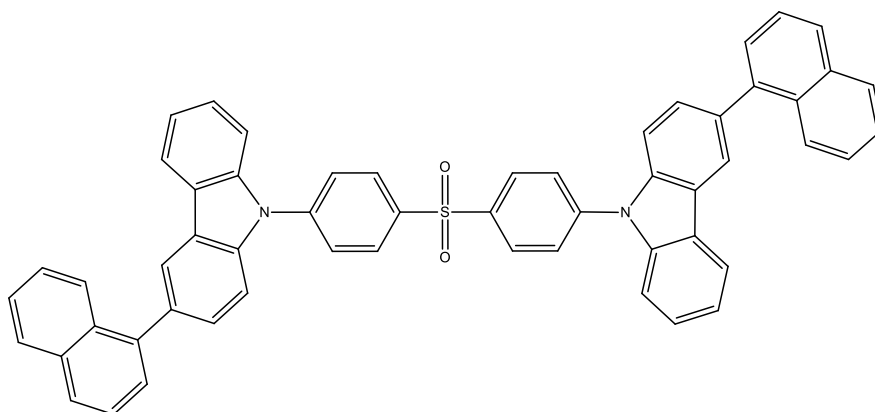
0,4 g (1,6 mmol) 3-fenil-9H-karbazolo, 0,06 g (2,63 mmol) natrio hidrido ir 0,17 g (0,67 mmol) bis(4-fluorofenil)sulfo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinį sluoksnį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:3. Gauta 0,3 g baltos spalvos amorfinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 701,56 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,36 (d, 2H, J = 8,6 Hz, Ar), 8,29 (d, 2H, J = 1,1 Hz, Ar), 8,17 (d, 4H, J = 7,7 Hz, Ar), 8,01 – 7,90 (m, 10H), 7,37 (t, 2H, J₁ = 7,4, J₂ = 7,6 Hz, Ar), 7,29 (s, 2H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 142,81, 140,44, 140,39, 139,50, 139,27, 133,90, 133,81, 132,07, 128,62, 128,34, 127,54, 127,36, 127,21, 126,61, 126,15, 126,07, 125,79, 125,44, 124,15, 124,07, 121,98, 121,22, 120,72, 109,78, 109,37.

Bis[4-(3-naftilkarbazol-9-il)fenil]sulfonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



8

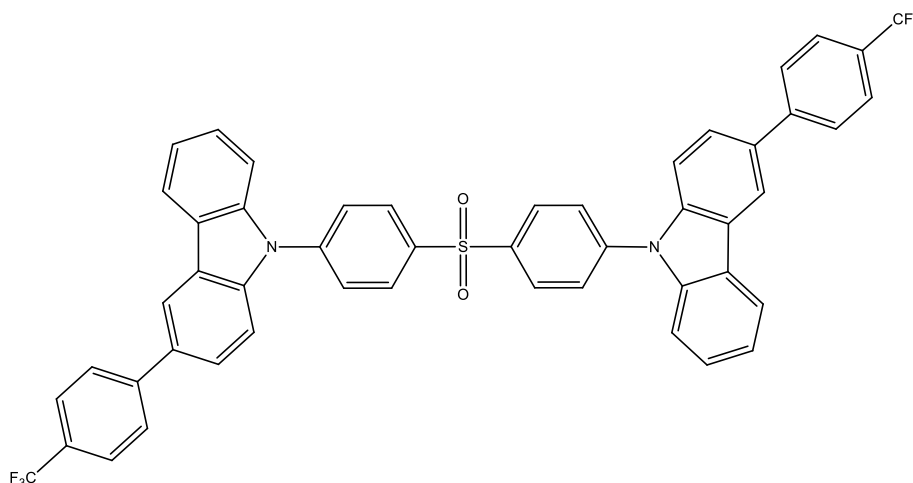
0,45 g (1,54 mmol) 3-naftil-9-karbazolo, 0,06 g (2,63 mmol) natrio hidrido ir 0,16 g (0,63 mmol) bis(4-fluorofenil)sulfono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinį sluoksnį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Gauta 0,28 g baltos spalvos amorfinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 801,23 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,36 (d, 4H, J = 8,6 Hz, Ar), 8,29 (d, 2H, J = 1,1 Hz, Ar), 8,17 (d, 2H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,03 – 7,90 (m, 10H, Ar), 7,64 (t, 2H, J = 6,4 Hz, Ar), 7,62 – 7,56 (m, 8H, Ar), 7,56 – 7,43 (m, 2H, Ar), 7,37 (t, 2H, J = 7,1 Hz, Ar), 7,29 (s, 1H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 142,81, 140,44, 139,50, 133,81, 132,07, 129,85, 128,62, 128,34, 127,55, 127,36, 127,21, 126,61, 126,15, 126,07, 125,79, 125,44, 124,15, 124,07, 121,98, 121,22, 120,72, 109,78, 109,37.

Bis[4-{3-(4-trifluorometil)fenilkarbazol-9-il}fenil]sulfonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



9

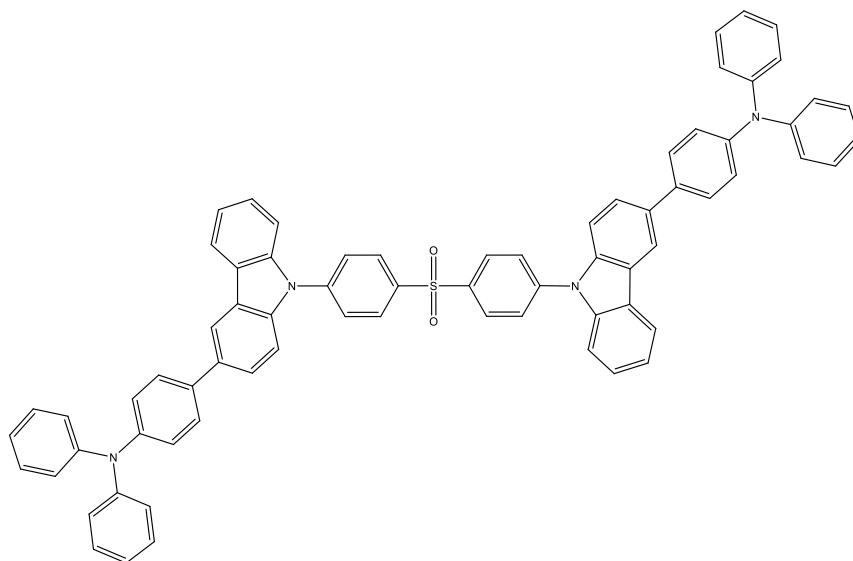
0,5 g (1,61 mmol) 3-{4-(trifluorometil)fenil}-9H-karbazolo, 0,1 g (4,17 mmol) natrio hidrido ir 0,16 g (0,63 mmol) bis(4-fluorofenil)sulfono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinį sluoksnį plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:7. Gauta 0,21 g baltos spalvos amorfinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 837,5 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 8,43 (d, 2H, J = 36,2 Hz, Ar), 8,36 – 8,29 (m, 4H, Ar), 8,23 (d, 2H, J = 7,6 Hz, Ar), 8,14 (dd, 2H, J = 26,3, 7,7 Hz, Ar), 7,92 – 7,80 (m, 6H, Ar), 7,73 (dd, 4H, J = 23,3, 8,4 Hz, Ar), 7,62 – 7,33 (m, 10H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.) 129,89, 129,51, 127,50, 127,23, 127,12, 126,87, 125,80, 124,73, 123,96, 121,50, 121,41, 119,34, 77,35, 77,03, 76,71.

Bis[4-{3-(4-difenilaminofenil)karbazol-9-il}fenil]sulfonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



10

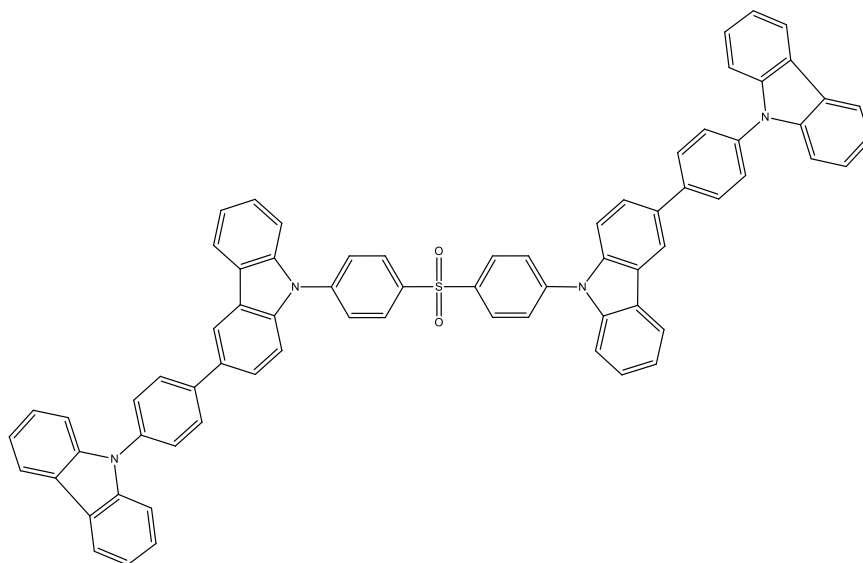
0,5 g (1,22 mmol) 3-[4-(difenilamino)fenil]-9H-karbazolo, 0,09 g (3,75 mmol) natrio hidrido ir 0,15 g (0,59 mmol) bis(4-fluorofenil)sulfo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Gauta 0,18 g baltos spalvos amorfinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 1035,5 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 8,23 (d, 6H, J = 8,3 Hz, Ar), 8,10 (d, 2H, J = 7,7 Hz, Ar), 7,79 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,58 (d, 2H, J = 8,1 Hz, Ar), 7,54 – 7,43 (m, 10H, Ar), 7,40 – 7,24 (m, 6H, Ar), 7,19 (s, 8H, Ar), 7,08 (d, 7H, J = 7,7 Hz, Ar), 6,97 (d, 4H, J = 7,0 Hz, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.) 129,79, 129,27, 127,12, 126,55, 124,33, 121,17, 120,65, 109,88, 77,35, 77,03, 76,71.

Bis[4-{3-(4-karbazol-9-il)fenil}karbazol-9-il]fenil]sulfonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



11

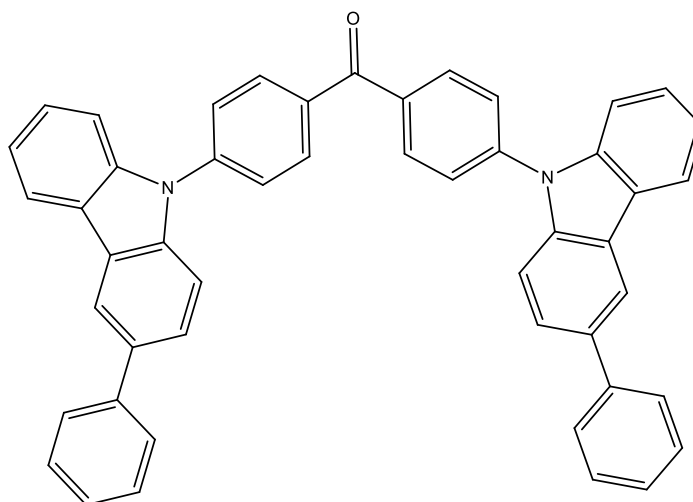
0,5 g (1,23 mmol) 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolo, 0,06 g (2,63 mmol) natrio hidrido ir 0,15 g (0,59 mmol) bis(4-fluorofenil)sulfo buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Gauta 0,33 g baltos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 837,5 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,49 (d, J = 1,4 Hz, 2H, Ar), 8,37 (d, 2H, J = 8,5 Hz, Ar), 8,27 (d, 2H, J = 7,7 Hz, Ar), 8,21 (d, 4H, J = 7,7 Hz, Ar), 7,95 (dd, 8H, J = 13,2, 8,5 Hz, Ar), 7,81 (dd, 2H, J = 8,5, 1,6 Hz, Ar), 7,72 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,67 – 7,64 (m, 2H, Ar), 7,59 (d, 2H, J = 8,2 Hz, Ar), 7,56 – 7,51 (m, 6H, Ar), 7,51 – 7,39 (m, 8H, Ar), 7,34 (t, 4H, J = 7,0 Hz, Ar), 7,29 (s, 2H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 142,69, 140,93, 140,68, 140,49, 139,61, 136,50, 133,67, 129,89, 128,64, 127,48, 127,22, 125,99, 125,80, 124,76, 124,11, 123,44, 121,35, 120,73, 120,37, 119,99, 119,14, 110,13, 109,86, 77,36, 77,04, 76,72.

4,4'-Di(3-fenilkarbazol-9-il)benzofenonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



12

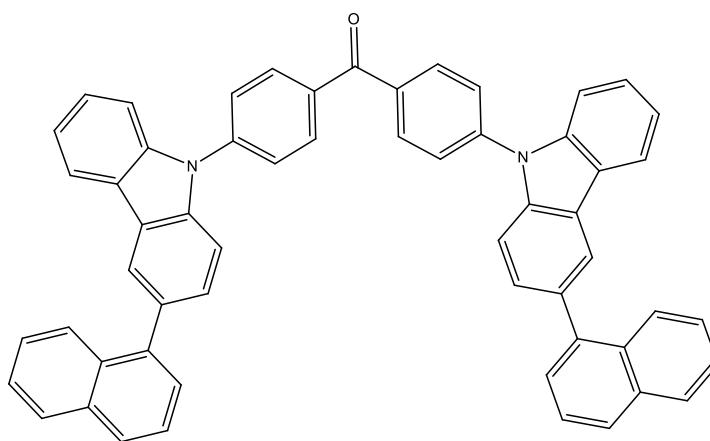
0,5 g (2,06 mmol) 3-fenil-9H-karbazolo, 0,16 g (6,67 mmol) natrio hidrido ir 0,21 g (0,96 mmol) 4,4'-difluorobenzofenono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Gauta 0,27 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 664,55 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,35 (d, 2H, J = 40,3 Hz, Ar), 8,12 (dd, 6H, J = 15,0, 9,2 Hz, Ar), 8,06 – 7,86 (m, 2H, Ar), 7,79 – 7,59 (m, 8H, Ar), 7,58 – 7,35 (m, 8H, Ar), 7,28 (dd, 4H, J = 17,6, 10,4 Hz, Ar), 7,18 (s, 2H, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 131,96, 128,87, 127,39, 126,39, 125,80, 120,70, 119,02, 111,82, 109,97, 77,36, 77,04, 76,72.

4,4'-Di(3-naftil-9H-kabazol-9-il)benzofenonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



13

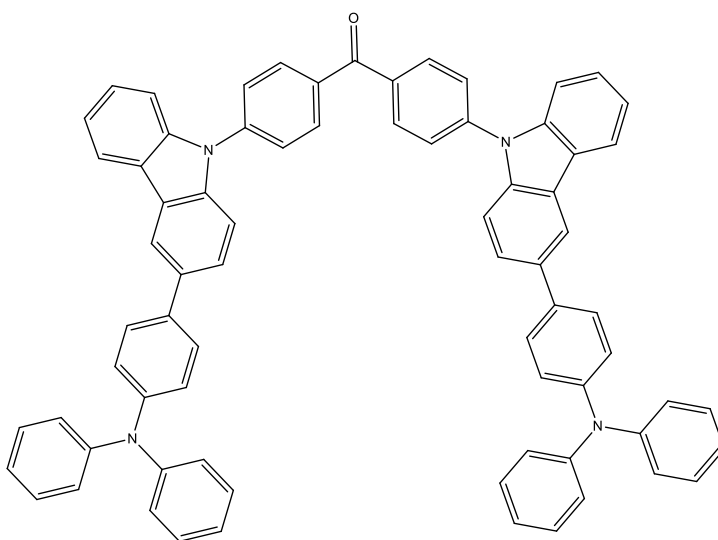
0,6 g (2,05 mmol) 3-naftil-9H-kabazolo, 0,09 g (3,75 mmol) natrio hidrido ir 0,21 g (0,96 mmol) 4,4'-difluorobenzofenono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silikageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Gauta 0,42 g geltonos spalvos amorfinės medžiagos. $t_d = 451$ °C (DSK).

MS (APCI⁺, 20 V): 765,59 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,32 (s, 2H, Ar), 8,26 (d, 4H, J = 8,4 Hz, Ar), 8,20 (d, 2H, J = 7,7 Hz, Ar), 8,01 (dd, 4H, J = 26,2, 8,2 Hz, Ar), 7,93 (t, 6H, J = 6,6 Hz, Ar), 7,72 (d, 2H, J = 8,4 Hz, Ar), 7,67 – 7,56 (m, 8H, Ar), 7,54 (d, 2H, J = 7,8 Hz, Ar), 7,51 – 7,44 (m, 2H, Ar), 7,39 (t, 2H, J = 7,4 Hz, Ar), 7,28 (s, 2H, Ar).

¹³C BMR(CDCl₃, δ, m.d.): 141,95, 140,70, 140,64, 139,59, 135,91, 133,92, 133,45, 132,14, 131,99, 128,54, 128,34, 127,48, 127,39, 126,46, 126,26, 126,05, 125,79, 125,47, 124,01, 123,94, 121,93, 120,88, 120,65, 109,98, 109,55, 77,35, 77,03, 76,72.

4,4'-Di{3-[4-(difenilamino)fenil]karbazol-9-il}benzofenonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



14

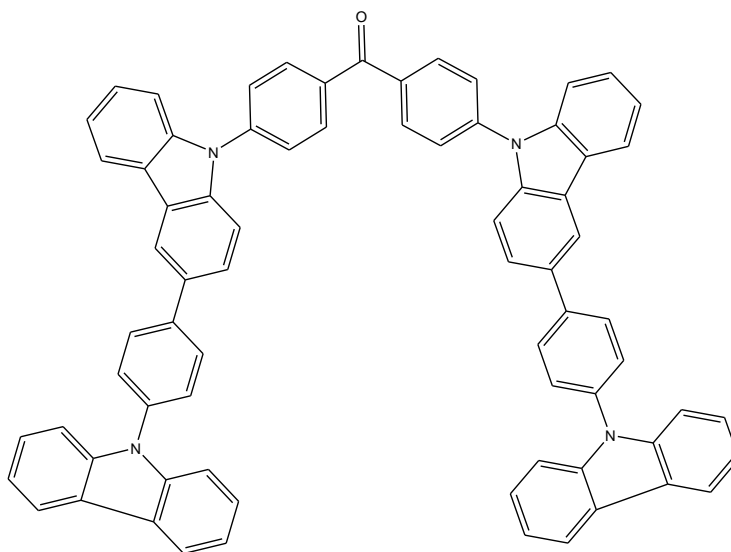
0,5 g (1,22 mmol) 3-[4-(difenilamino)fenil]-9H-karbazolo, 0,09 g (3,75 mmol) natrio hidrido ir 0,21 g (0,69 mmol) 4,4'-difluorobenzofenono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:3. Gauta 0,36 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos.

MS (APCI⁺, 20 V): 959,94 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,26 (s, 2H, Ar), 8,12 (d, 4H, J = 8,3 Hz, Ar), 7,75 (d, 4H, J = 8,3 Hz, Ar), 7,59 (t, 2H, J = 7,8 Hz, Ar), 7,55 – 7,48 (m, 8H, Ar), 7,43 – 7,25 (m, 6H, Ar), 7,22 – 7,06 (m, 20H, Ar), 6,96 (t, 4H, J = 7,2 Hz, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 147,80, 141,91, 140,68, 139,47, 135,82, 133,83, 131,94, 129,30, 127,97, 126,35, 124,30, 122,83, 77,36, 77,04, 76,73.

4,4'-Di{3-[4-(karbazol-9-il)fenil]karbazol-9-il}benzofenonas buvo sintetintas pagal literatūroje nurodomą metodiką.^[18]



15

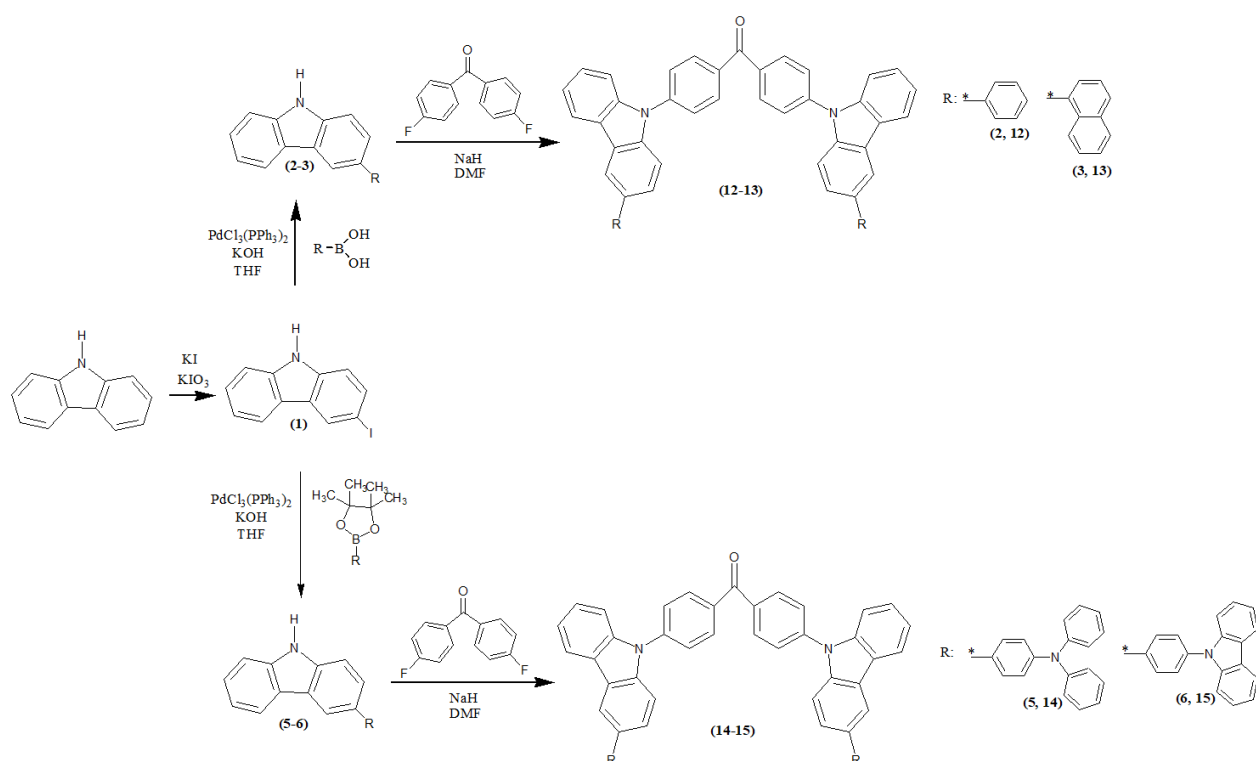
0,6 g (1,47 mmol) 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolo, 0,11 g (4,58 mmol) natrio hidrido ir 0,15 g (0,69 mmol) 4,4'-difluorobenzofenono buvo suberta į Šlenko kolbą. Mišinys buvo maišomas ir vakuumuojamas. Baigus vakuumuoti, kolba užpildoma azotu ir mišinys ištirpinamas, supilant 10 ml DMF. Reakcija vykdoma 100 °C temperatūroje azoto terpėje 24 valandas. Reakcija patikrinama plonasluoksnės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:5. Reakcijai įvykus, mišinys sulašinamas į šaltą distiliuotą vandenį. Produktas ekstrahuojamas THF, organinę frakciją plaunant distiliuotu vandeniu su ištirpintu natrio chloridu. Ekstraktas buvo džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpalas nufiltruotas popieriniu filtru ir adsorbuotas silkageliu. Organinė medžiaga išgryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas- tetrahidrofuranas : heksanas – 1:3. Gauta 0,36 g geltonos spalvos kristalinės medžiagos. $t_d = 311$ °C (DSK).

MS (APCI⁺, 20 V): 969,46 ([M+H], 100 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,39 (d, 2H, J = 6,8 Hz, Ar), 8,16 (dd, 6H, J = 11,6, 8,0 Hz, Ar), 8,09 (d, 4H, J = 7,7 Hz, Ar), 7,82 (dd, 8H, J = 36,3, 7,9 Hz, Ar), 7,71 (t, 2H, J = 7,7 Hz, Ar), 7,62 – 7,56 (m, 6H, Ar), 7,53 (d, 2H, J = 8,2 Hz, Ar), 7,43 (d, 6H, J = 8,1 Hz, Ar), 7,39 – 7,28 (m, 6H, Ar), 7,23 (t, 4H, J = 7,3 Hz, Ar).

¹³C BMR (CDCl₃, δ, m.d.): 140,96, 132,01, 128,66, 127,48, 126,00, 123,41, 120,38, 119,98, 109,90, 77,38, 77,06, 76,74.

2.4. Matricų, turinčių substituočius karbazolo žiedus ir benzofenono fragmentą, sintezė ir charakterizavimas.



3.1.1 schema. Substituočius karbazolo žiedus su benzofenono fragmentu turinčių junginių sintezė.

3.1.1 schemoje pavaizduota junginių **12-15** sintezė. 3-jodkarbazolas **1** buvo susintetintas karbazolo jodinimo reakcijoje acto rūgštyje su KI ir KIO₃. Tada sintezei buvo naudojama Suzuki reakcija, naudojant boro rūgštis (**2-3**) arba boro pinakolo esterio (**5-6**) junginius kartu su medžiaga **1**. 3-fenil-9H-karbazolas **2** buvo susintetintas naudojant 3-jodkarbazolą **1** ir fenilbora rūgštį tetrahidrofurano ir degazuoto vandens mišinyje, esant KOH ir PdCl₂(PPh₃)₂ katalizatoriui. Sintezė vyko azoto terpėje. 3-Naftil-9H-karbazolas **3** ir 3-[4-(trifluorometil)fenil]-9H-karbazolas **4** buvo susintetintas naudojant Suzuki reakciją panašiai kaip ir junginys **2**, naudojant kitais fragmentais substituočią bora rūgštį. 3-naftil-9H-karbazolo **3** gavimo reakcijai vietoje fenilbora rūgštis buvo naudota naftil-1-bora rūgštis, o 4-(trifluorometil)fenil-karbazolui **4** buvo naudota 4-(trifluorometil)fenilbora rūgštis. Gauti junginiai (**2-3**) buvo prijungti prie benzofenono fragmento, naudojant 4,4'-difluorobenzofenoną ištirpintą N,N-dimetilformamide, esant NaH. Sintezė vyko azoto terpėje. Reakcijoje naudojant 3-fenil-9H-karbazolą **2** buvo gautas 4,4'-di(3-fenilkarbazol-9-il)benzofenonas **12**. Reakcijoje naudojant 3-naftil-9H-karbazolą **3** buvo gautas 4,4'-di(3-naftilkarbazol-9-il)benzofenonas **13**.

4-(Difenilamino)fenil-substituočius karbazolas **5** buvo gautas reakcijoje naudojant 3-jodkarbazolą **1** ir 4-(difenilamino)fenilbora rūgštis pinakolo esterį tetrahidrofurano ir degazuoto vandens mišinyje su KOH ir PdCl₂(PPh₃)₂ sistemos katalizatoriumi. Sintezė vyko azoto terpėje. Atitinkamai reakcijoje vietoje 4-(difenilamino)fenilbora rūgštis pinakolo esterio naudojant 4-(karbazol-9-il)fenilbora rūgštis pinakolo esterį, buvo susintetintas 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolas **6**. Medžiagos **5-6** buvo jungiamos su 4,4'-difluorobenzofenonu ištirpintu DMF, esant NaH. Sintezė vyko azoto terpėje. Reakcijoje naudojant karbazolo darinį **5** buvo gautas 4,4'-di{3-[4-(difenilamino)fenil]karbazol-9-il}benzofenonas **14**. Atitinkamai sintetinant 4,4'-di{3-[4-(karbazol-9-il)fenil]karbazol-9-il}benzofenoną **15** buvo naudojamas 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolas **6**.

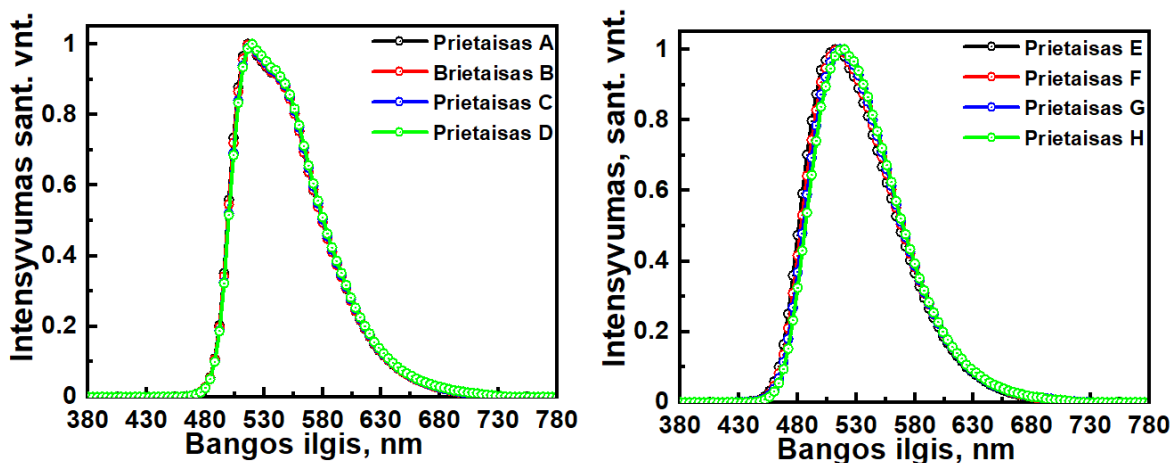
Junginių terminės savybės buvo nustatytos DSK ir TGA metodais. Kristalinės medžiagos **12** lydymosi temperatūra buvo nustatyta DSK metodu antrojo kaitinimo metu, t_l buvo 87,4 °C. Naudojant termogravimetrinės analizės metodą, buvo nustatyta destrukcijos temperatūra (t_d), kuri siekė 277 °C. Junginys **13** patvirtintas kaip amorfinė medžiaga. Antrojo kaitinimo metu gauta temperatūra (t_s) buvo 154 °C. TGA metodu gauta junginio **13** t_d yra 451 °C. Junginio **14** DSK ir TGA metodais nustatytos terminės savybės atitinkamai buvo t_d 391 °C, o t_l 126,5 °C. Produktas **15** buvo patvirtintas kaip kristalinė medžiaga, DSK metodu nustatyta lydymosi temperatūra yra 185,2 °C. Jo termogravimetrinės analizės metodu nustatyta destrukcijos temperatūra buvo 311 °C.

Medžiagos **12-14** panaudotos prietaisų emisiniuose sluoksniuose kaip matricos. Šviestukams buvo naudojami įvairūs kiekiai komercinių Ir(ppy)₃ ir 4CzIPN emiterių. Buvo gauti žalią ir geltoną spalvą fluorescuojantys TAPVF ir žalią spalvą fosforescuojantys metalo komplekso OŠD. Prietaiso sluoksniai buvo sudaryti iš ITO anodo, PEDOT:PSS polimero mišinio skylių transportavimui. Ir(ppy)₃ arba 4CzIPN emiterius disperguojant matricose buvo sudaryti emisiniai sluoksniai. TPBi sluoksnis skirtas elektronų pernašai, LiF lydinys jų injekcijai palengvinti, o Al – katodas. Šviestukų struktūra buvo ITO/PEDOT:PSS/ Ir(ppy)₃ arba 4CzIPN disperguoti **12**, **13** arba **14** matricose/TPBi/LiF/Al. Matricose buvo disperguota nuo 5 iki 17,5 (masės) % emiterio. 3.1.1 lentelėje nurodytos emisinių sluoksnių konfigūracijos prietaisuose.

3.1.1 lentelė. Prietaisų A-P emisinių sluoksnių konfigūracijos.

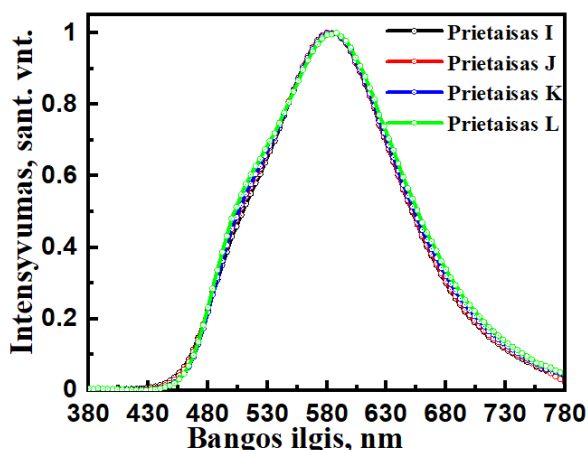
Prietaisas	Emisinis sluoksnis
A	Matrica 12 su 7,5 m. % Ir(ppy) ₃
B	Matrica 12 su 10 m. % Ir(ppy) ₃
C	Matrica 12 su 12,5 m. % Ir(ppy) ₃
D	Matrica 12 su 15 m. % Ir(ppy) ₃
E	Matrica 12 su 5 m. % 4CzIPN
F	Matrica 12 su 7,5 m. % 4CzIPN
G	Matrica 12 su 10 m. % 4CzIPN
H	Matrica 12 su 12,5 m. % 4CzIPN
I	Matrica 14 su 5 m. % 4CzIPN
J	Matrica 14 su 7,5 m. % 4CzIPN
K	Matrica 14 su 10 m. % 4CzIPN
L	Matrica 14 su 12,5 m. % 4CzIPN
M	Matrica 13 su 5 m. % 4CzIPN
N	Matrica 13 su 10 m. % 4CzIPN
O	Matrica 13 su 15 m. % 4CzIPN
P	Matrica 13 su 17,5 m. % 4CzIPN

3.1.1 paveiksle pavaizduoti A-H prietaisų, turinčių emisiniame sluoksnyje medžiagą **12**, elektroliuminescenciniai spektrai. Iš grafikų matoma, jog matricos santykinis kiekis prietaise nekeitė spalvos bangos.



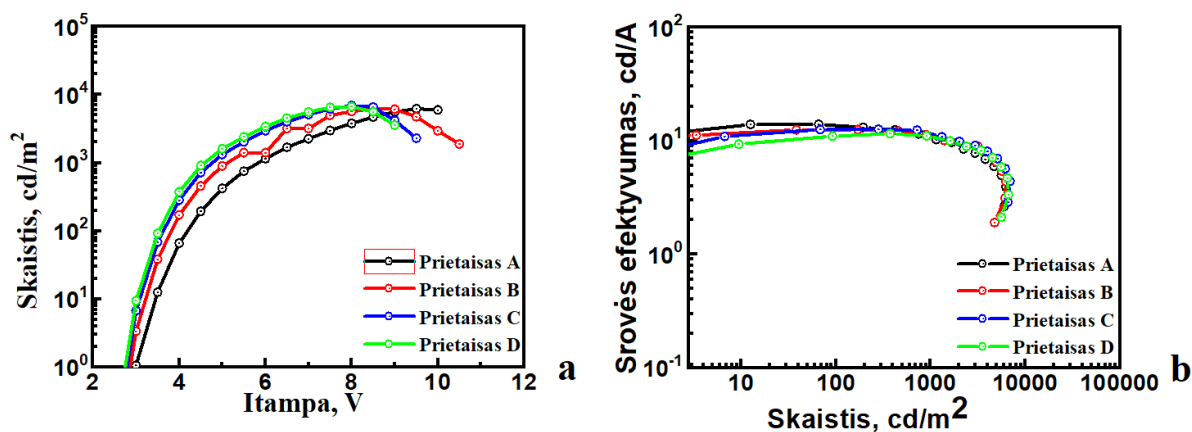
Pav. 3.1.1 Prietaisų A-H elektroluminescenciniai spektrai

3.1.2 paveiksle pavaizduoti geltoną spalvą skleidžiančių prietaisų I-L, emisiniame sluoksnyje turinčių matricą **14**, elektroluminescenciniai spektrai. Matricos koncentracija mažai lėmė prietaiso bangos ilgį. Prietaisų I-L elektroluminescencinis maksimumas kryo į raudonąją spektro pusę, lyginant su E-H prietaisais, nors ir naudojant tą patį TAPVF emiterį 4CzIPN.



Pav. 3.1.2 prietaisų su I-L elektroluminescenciniai spektrai

3.1.3 paveiksle pavaizduotos šviestukų A-D charakteristikos: skaičio priklausomybė nuo įtampos (a) ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaičio (b).



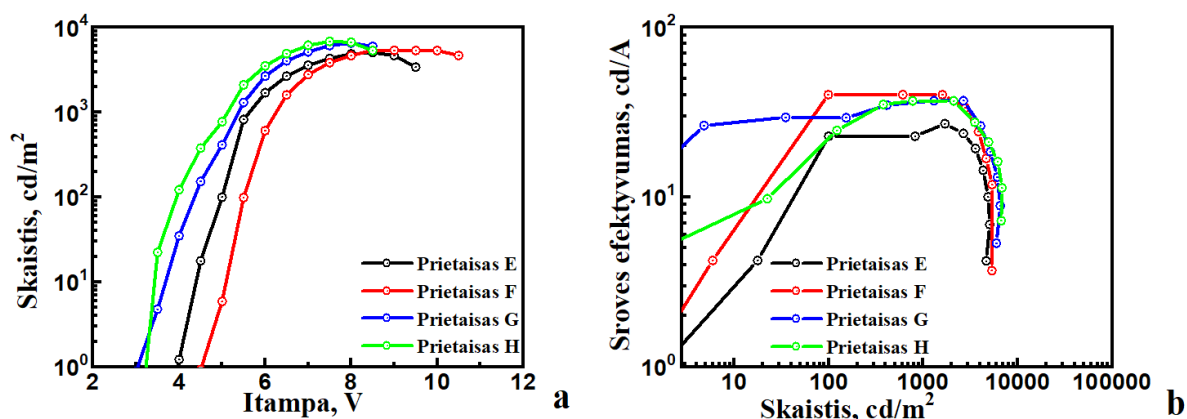
Pav. 3.1.3 prietaisų A-D charakteristikos. Skaisčio priklausomybė nuo įtampos (a), srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (b).

Prietaisas A pasižymėjo didžiausiu energetiniu, srovės ir išoriniu kvantiniu efektyvumu tarp visų šviestukų su matrica **12** ir emiteriu Ir(ppy)₃. Efektyvumai atitinkamai siekė 12,4 lm/W, 13,9 cd/A ir 3,9 %. Tarp prietaisų A-D didžiausią maksimalų skaisčių pasiekė prietaisas C, kuris buvo 6907 cd/m², o žemiausią, 2,5 V įsijungimo įtampą turėjo prietaisas D. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.1.2.

3.1.2 lentelė. Prietaisų A-D charakteristikos.

Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaistis, cd/m ²
A	3,0	12,4	13,9	3,9	6232
B	2,7	11,6	12,5	3,5	6243
C	2,6	11,4	12,6	3,5	6907
D	2,5	9,8	11	3,1	6655

3.1.4 paveiksle pavaizduotos šviestukų E-H charakteristikos: skaisčio priklausomybė nuo įtampos (a) ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (b).



Pav. 3.1.4 prietaisų E-H charakteristikos. Skaisčio priklausomybė nuo įtampos (a), srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (b).

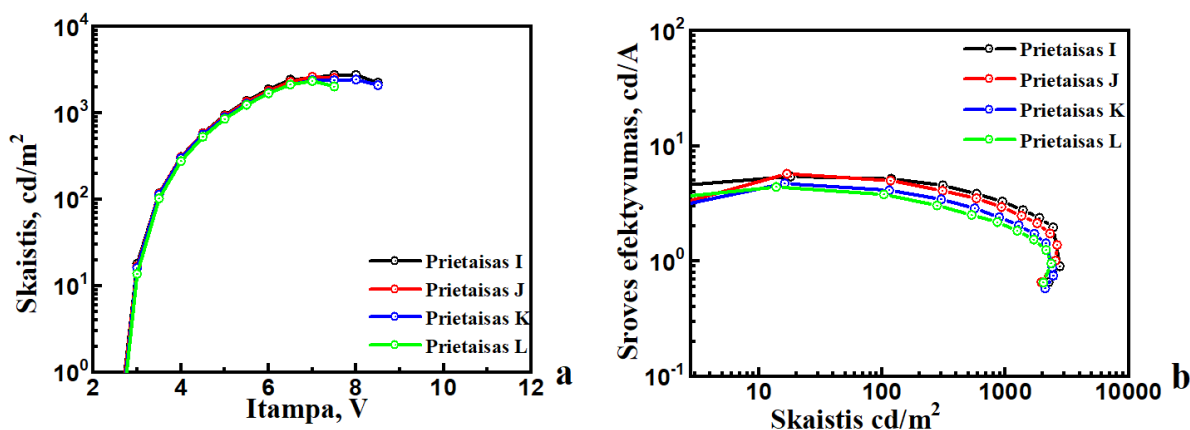
Iš prietaisų E-H eksperimentų duomenų matyti, jog didžiausią energetinį efektyvumą (23,1 lm/W) turėjo prietaisas F, didžiausią srovės efektyvumą, 40,1 cd/A, – prietaisas G. Aukščiausią išorinį

kvantinį efektyvumą 9,2 % pasiekė prietaisai F ir G. Žemiausią įsijungimo įtampą (3,0 V) ir didžiausią maksimalų skaisčių (6833 cd/m^2) turėjo prietaisai H. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.1.3.

3.1.3 lentelė. Prietaisų E-H charakteristikos.

Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaisčių, cd/m^2
E	3,9	13,3	26,0	8,5	5067
F	3,8	22,9	40,1	9,2	5371
G	3,5	23,1	29,4	9,2	6541
H	3,0	18,1	26,0	7,8	6833

3.1.5 paveiksle pavaizduotos šviestukų I-L charakteristikos: skaisčio priklausomybė nuo įtampos (a) ir srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (b).



Pav. 3.1.5 prietaisų I-L charakteristikos. Skaisčio priklausomybė nuo įtampos (a), srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio (b).

Iš prietaisų I-L eksperimentų duomenų matyti, jog didžiausią energetinį, srovės ir išorinį kvantinį efektyvumus turėjo prietaisai J. Efektyvumai siekė 5,9 lm/W, 5,7 cd/A ir 2,5 %. Didžiausią maksimalų skaisčių turėjo prietaisai I, kuris viršijo 2758 cd/m^2 . Visų prietaisų I-L įsijungimo įtampa 2,5 V. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.1.4.

3.1.4 lentelė. Prietaisų E-H charakteristikos.

Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaisčių, cd/m^2
I	2,5	5,6	5,4	2,3	5067
J	2,5	5,9	5,7	2,5	5371
K	2,5	4,9	4,7	2,1	6541
L	2,5	4,5	4,4	1,9	6833

Iš prietaisų M-P eksperimentų duomenų matyti, jog prietaisai O turėjo didžiausią energetinį, srovės ir išorinį kvantinį efektyvumus, kurie atitinkamai buvo 8,4 lm/W, 11,6 cd/A ir 4,5 %, bei mažiausią įsijungimo įtampą 4,5 V. Didžiausią maksimalų skaisčių 8667 cd/m^2 turėjo prietaisai P. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.1.5.

3.1.5 lentelė. Prietaisų E-H charakteristikos.

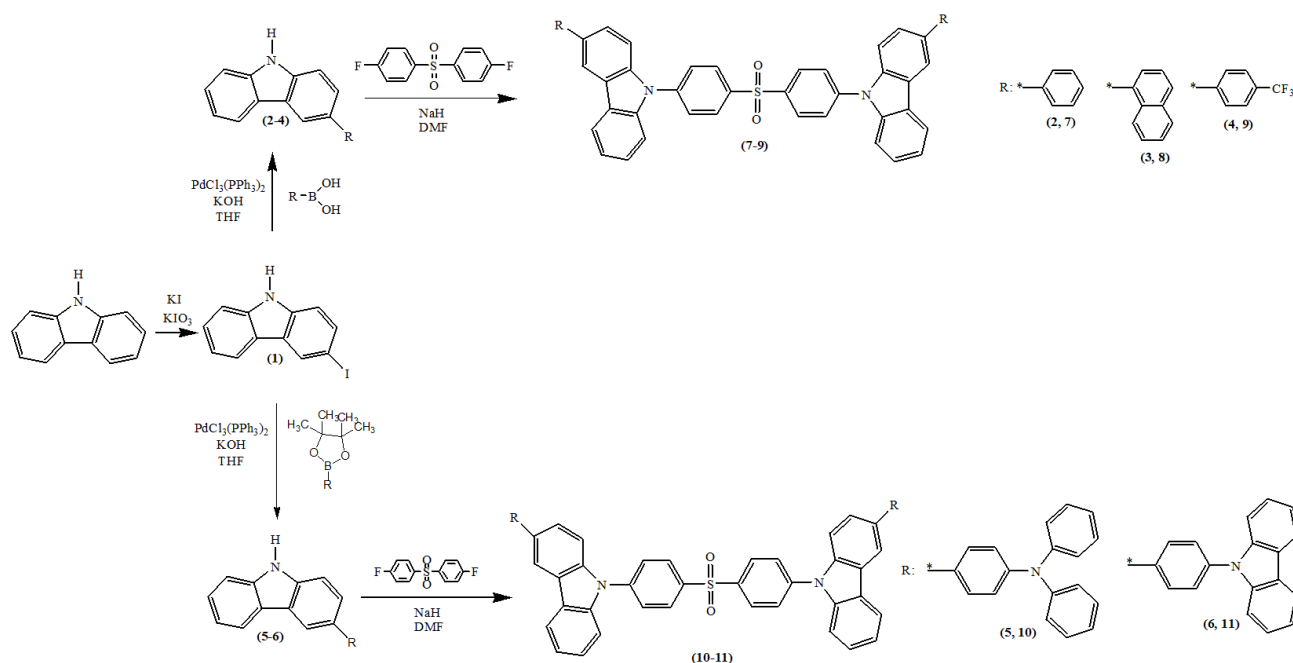
Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaitis, cd/m ²
M	4,6	6,0	6,7	2,1	6125
N	5,0	5,5	7,1	2,1	7698
O	4,5	8,4	9,5	2,8	8601
P	5,6	7,3	9,3	2,7	8667

Prietaisų A-P CIE (x, y) spalvotumo koordinatės pateiktos 3.1.6 lentelėje. Matoma, kad emiterio santykinis kiekis emisiniame sluoksnyje mažai lėmė spalvos bangos ilgio kitimą. Prietaisai A-H ir M-P skleidė žalią šviesą, o prietaisai I-L skleidė geltonos spalvos šviesą.

3.1.6 lentelė. Prietaisų A-P CIE spalvotumo koordinatės.

Eil. nr.	Prietaisas	CIE (x;y)	Eil. nr.	Prietaisas	CIE (x;y)
1.	A	(0,33; 0,61)	9.	I	(0,45; 0,49)
2.	B	(0,33; 0,61)	10.	J	(0,45; 0,49)
3.	C	(0,34; 0,61)	11.	K	(0,45; 0,49)
4.	D	(0,34; 0,61)	12.	L	(0,45; 0,49)
5.	E	(0,27; 0,56)	13.	M	(0,27; 0,55)
6.	F	(0,28; 0,57)	14.	N	(0,29; 0,57)
7.	G	(0,28; 0,57)	15.	O	(0,30; 0,58)
8.	H	(0,29; 0,59)	16.	P	(0,30; 0,58)

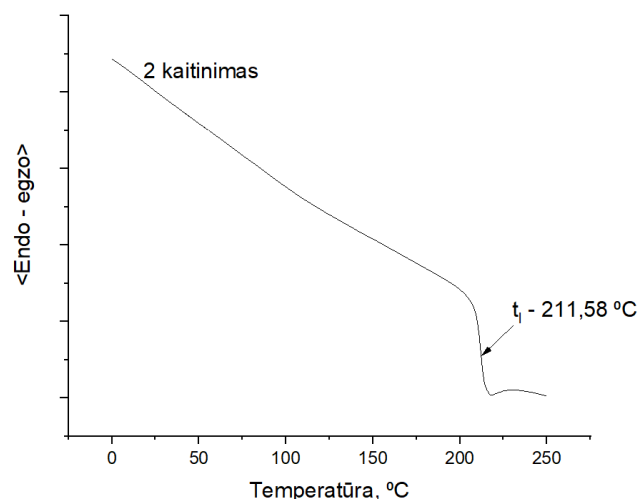
2.5. Matricių, turinčių substituočius karbazolo žiedus ir difenilsulfono fragmentą, sintezė ir charakterizavimas.



3.2.1 schema. Substituočius karbazolo žiedus ir difenilsulfono fragmentą turinčių junginių sintezės schema.

3.2.1 schemoje pavaizduota tikslinių junginių **7-11** sintezė. 3-Jodkarbazolo **1**, 3-fenil-9H-karbazolo **2**, 3-naftil-9H-karbazolo **3**, 4-(difenilamino)fenil-karbazolo **5** ir 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolo **6** sintezė vykdoma analogiškai kaip 3.1.1 schemoje anksčiau aprašytoje reakcijoje. Tiksliniai šviestukų junginiai (**7-11**) buvo sintetinami iš **2-6** naudojant bis(4-fluorofenil)sulfoną ištirpintą N,N-dimetilformamide, esant NaH. Sintezė vyko azoto terpėje. Reakcijoje naudojant 3-fenil-9H-karbazolą **2**, buvo gautas bis(4-(3-fenilkarbazol-9-il)fenil)sulfonas **7**. Atitinkamai, naudojant 3-naftil-9H-karbazolą **3**, buvo gautas bis(4-(3-naftilkarbazol-9-il)fenil)sulfonas **8**. Sintetinant bis[4-{3-(4-trifluorometil)fenilkarbazol-9-il}fenil]sulfoną **9** buvo naudojamas 4-(trifluorometil)fenil-karbazolas **4**. Reakcijoje naudojant 3-[4-(difenilamino)fenil]-9H-karbazolą **5** buvo gautas bis[4-{3-(4-difenilaminofenil)karbazol-9-il}fenil]sulfonas **10**. Sintetinant bis[4-{3-(4-karbazol-9-il)fenil}karbazol-9-il]fenil]sulfoną **11** buvo naudojamas 3-[4-(karbazol-9-il)fenil]-9H-karbazolas **6**. Visų produktų cheminė struktūra patikrinta ¹H BMR, ¹³C BMR ir MS spektrometrijos metodais.

Junginių terminės savybės buvo nustatytos DSK ir TGA metodais. Amorfinės medžiagos **7** stiklėjimo temperatūra buvo nustatyta antrojo kaitinimo metu, t_s buvo 166 °C. Naudojant termogravimetrinės analizės metodą, buvo nustatyta destrukcijos temperatūra (t_d), kuri pasiekė 374 °C. Junginys **8** taip pat buvo gautas kaip amorfinė medžiaga. Antrojo kaitinimo metu gauta t_s yra 177 °C. TGA metodu gauta t_d buvo 392 °C. Atitinkamai amorfinio junginio **9** terminės savybės buvo: t_s – 152 °C ir t_d – 369 °C. Junginio **10** DSK ir TGA metodais nustatytos terminės savybės atitinkamai buvo t_d – 429 °C ir t_s – 194 °C. Geriausias terminės savybės tarp difenilsulfono fragmentą turinčių medžiagų pasiekė produktas **11**. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta amorfinio junginio stiklėjimo temperatūra viršijo 211 °C (3.2.1 pav.). TGA metodu nustatyta destrukcijos temperatūra viršija 443 °C.



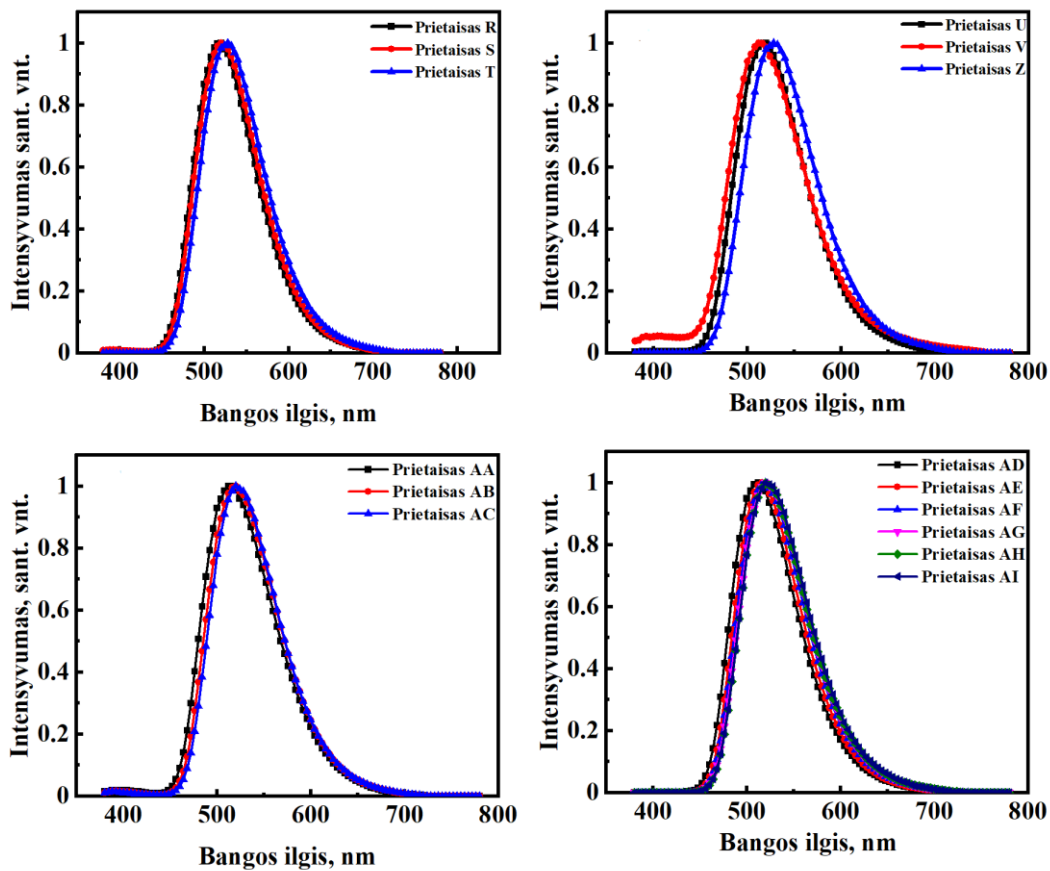
Pav. 3.2.1 Medžiagos **11** antrojo kaitinimo DSK kreivė, kaitinimo greitis 10 °C/min

Medžiagos **7, 8, 9** ir **11** panaudotos prietaisų emisiniuose sluoksniuose kaip matricos. Šviestukams buvo naudojami įvairūs kiekiai komercinio 4CzIPN emiterio. Prietaiso sluoksniai buvo sudaryti iš ITO anodo, PEDOT:PSS polimero skylių transportavimui. 4CzIPN emiterį disperguojant matricose buvo sudaryti emisiniai sluoksniai. TPBi sluoksnis skirtas elektronų pernašai, LiF lydinys jų injekcijai palengvinti, o Al sluoksnis yra katodas. Šviestukų struktūra buvo ITO/PEDOT:PSS/ 4CzIPN disperguoti **7-9** arba **11** matricose/TPBi/LiF/Al. Matricose buvo disperguota nuo 3 iki 15 % emiterio. 3.2.1 lentelėje nurodytos emisinių sluoksnių konfigūracijos prietaisuose.

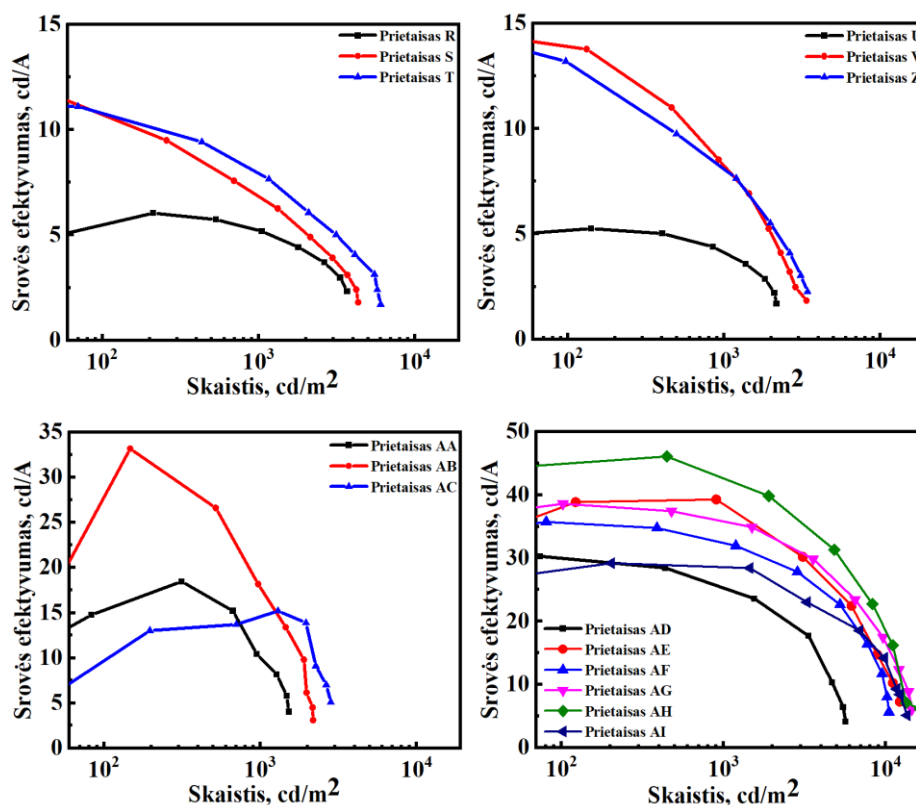
3.2.1 lentelė. Prietaisų R-AI emisinių sluoksnių konfigūracijos.

Prietaisas	Emisinis sluoksnis
R	Matrica 7 su 5 m. % 4CzIPN
S	Matrica 7 su 10 m. % 4CzIPN
T	Matrica 7 su 15 m. % 4CzIPN
U	Matrica 8 su 5 m. % 4CzIPN
V	Matrica 8 su 10 m. % 4CzIPN
Z	Matrica 8 su 15 m. % 4CzIPN
AA	Matrica 9 su 5 m. % 4CzIPN
AB	Matrica 9 su 10 m. % 4CzIPN
AC	Matrica 9 su 15 m. % 4CzIPN
AD	Matrica 11 su 3 m. % 4CzIPN
AE	Matrica 11 su 5 m. % 4CzIPN
AF	Matrica 11 su 7,5 m. % 4CzIPN
AG	Matrica 11 su 10 m. % 4CzIPN
AH	Matrica 11 su 12,5 m. % 4CzIPN
AI	Matrica 11 su 15 m. % 4CzIPN

3.2.2 paveiksle pavaizduoti R-AI prietaisų, turinčių emisiniame sluoksnyje disperguotą medžiagą 4CzIPN, elektroluminescenciniai spektrai. Iš grafikų matoma, jog skirtingų junginių matricos nelėmė spalvos bangos ilgio kitimo, galima teigti, jog šviesos spalvą lėmė tik emiteris.



Pav. 3.2.2 Prietaisų R-AI elektroluminescenciniai spektrai



Pav. 2.2.3 prietaisų R-AI srovės efektyvumo priklausomybė nuo skaisčio.

Iš prietaisų R-T eksperimentų duomenų matyti, jog didžiausią maksimalų srovės (3.2.3 pav.) ir išorinį kvantinį efektyvumą turėjo prietaisas S. Efektyvumai siekė 11,6 cd/A ir 4,5 %. Didžiausią maksimalų skaisčių turėjo prietaisas T, kuris viršijo 5727 cd/m². Taip pat šis prietaisas turėjo mažiausią įsijungimo įtampą, 4,8 V esant 1000 cd/m² skaisčiui, ir didžiausią maksimalų energetinį efektyvumą 10,1 lm/W. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.2.2.

3.2.2 lentelė. Prietaisų R-T charakteristikos.

Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaistis, cd/m ²
R	6,0	3,8	6,0	1,9	3976
S	5,7	9,1	11,6	4,5	4333
T	4,8	10,1	11,2	3,3	5727

Iš prietaisų U-Z eksperimentų duomenų matyti, jog didžiausią maksimalų energetinį 14,0 lm/W, srovės 15,6 cd/A ir išorinį kvantinį (4,6 %) efektyvumą bei skaisčių (3925 cd/m²) turėjo prietaisas V. Prietaisas Z turėjo mažiausią veikimo įtampą, esant technologiškai svarbiam 1000 cd/m² skaisčiui, kuri buvo 4,9 V. Lentelėje 3.2.3 aprašytos prietaisų detalesnės charakteristikos.

3.2.3 lentelė. Prietaisų U-Z charakteristikos.

Prietaisas	Įsijungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaistis, cd/m ²
U	6,1	3,4	5,1	1,6	2166
V	5,0	14,0	15,6	4,6	3925
Z	4,9	10,3	14,7	3,9	3423

Lyginant prietaisus AA-AC, pastebėta, kad prietaisas AB pasižymėjo didžiausiu energetiniu, srovės ir išoriniu kvantiniu efektyvumu tarp visų šviestukų su matrica 9. Efektyvumai atitinkamai siekė 20,8 lm/W, 33,1 cd/A ir 13,7 %. Tarp šių prietaisų didžiausią maksimalų skaisčių ir mažiausią veikimo įtampą, esant 1000 cd/m² skaisčiui, pasiekė prietaisas AC, kurio duomenys atitinkamai buvo 2823 cd/m² ir 5,2 V. Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.2.4.

3.2.4 lentelė. Prietaisų AA-AC charakteristikos.

Prietaisas	Išjungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaisčių, cd/m ²
AA	7,6	8,1	15,8	5,3	1525
AB	6,0	20,8	33,1	13,7	2176
AC	5,2	9,0	14,5	3,9	2823

Iš prietaisų AD-AI eksperimentų duomenų matyti, jog prietaisas AD turėjo mažiausią veikimo įtampą, esant 1000 cd/m². Didžiausią maksimalų energetinį, srovės, išorinį kvantinį efektyvumą ir maksimalų skaisčių turėjo prietaisas AH, kurio duomenys atitinkamai buvo 39,9 lm/W, 44,7 cd/A, 14,1 % ir 16220 cd/m². Prietaisų detalesnės charakteristikos aprašytos lentelėje 3.2.5.

3.2.5 lentelė. Prietaisų AD-AI charakteristikos.

Prietaisas	Išjungimo įtampa, V	Maksimalus energetinis efektyvumas, lm/W	Maksimalus srovės efektyvumas, cd/A	Maksimalus IKE, %	Maksimalus skaisčių, cd/m ²
AD	4,3	27,2	30,3	9,8	5659
AE	6,3	30,5	38,9	12,0	12200
AF	6,9	33,1	35,7	10,8	10470
AG	6,1	35,7	38,5	11,5	14460
AH	5,2	39,9	44,7	14,1	16220
AI	5,6	26,3	29,0	8,7	13550

Prietaisų R-AI CIE (x, y) spalvotumo koordinatės pateiktos 3.2.6 lentelėje. Matoma, kad emitterio santykinis kiekis emisiniame sluoksnyje mažai keitė skleidžiamą spalvą. Prietaisai R-AI skleidė žalios spalvos šviesą.

3.2.6 lentelė. Prietaisų R-AI CIE spalvotumo koordinatės.

Eil. nr.	Prietaisas	CIE (x;y)	Eil. nr.	Prietaisas	CIE (x;y)
1.	R	(0,28; 0,56)	9.	AC	(0,29; 0,58)
2.	S	(0,27; 0,56)	10.	AD	(0,25; 0,55)
3.	T	(0,30; 0,58)	11.	AE	(0,27; 0,58)
4.	U	(0,25; 0,53)	12.	AF	(0,28; 0,58)
5.	V	(0,32; 0,57)	13.	AG	(0,29; 0,59)
6.	Z	(0,30; 0,57)	14.	AH	(0,29; 0,59)
7.	AA	(0,27; 0,56)	15.	AI	(0,30; 0,59)
8.	AB	(0,29; 0,57)			

3. Rekomendacijos

3.1. Substituotų karbazolų ir benzofenono arba difenilsulfono darinių gamybos technologinė schema

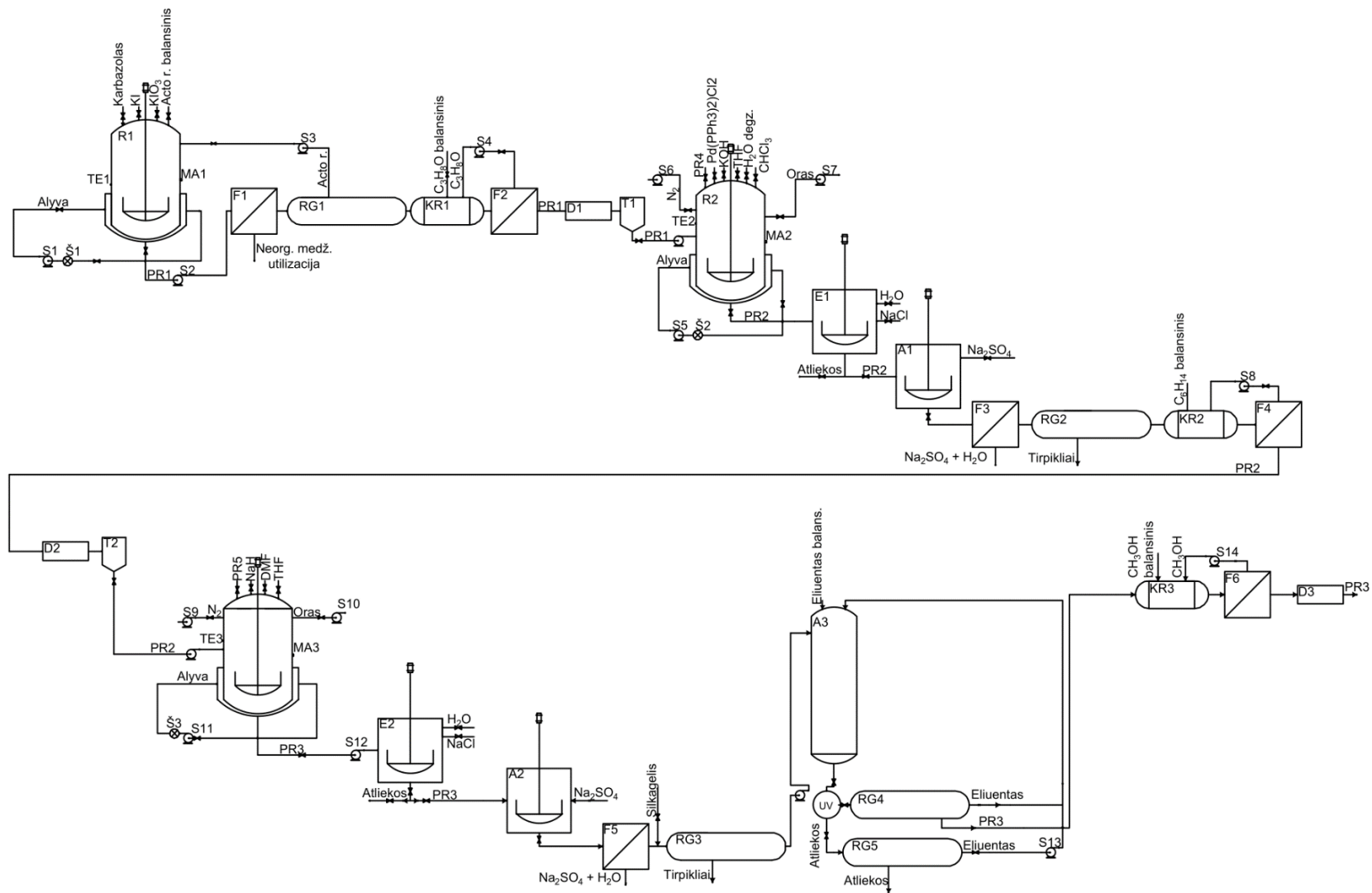
4.1.1 schemoje pavaizduota substituotų karbazolų ir benzofenono arba difenilsulfono darinių gamybos technologinė schema. Technologinis procesas yra vykdomas periodiškai, atliekant trijų stadijų sintezę. Gamybos schema tinkama visų eksperimento metu susintetintų medžiagų gamyboje. Žaliavų santykiniai kiekiai priklauso nuo sintetinės medžiagos.

Pirmos stadijos reakcijai į reaktorių R1 patiekiamas 9H-karbazolas ir acto rūgštis. Mišinys reaktoriuje šildomas alyva, kuri kaitinama šildytuve Š1 ir tiekama siurbliu S1, maišomas ir tirpinamas. Ištirpus karbazolui, mišinys atvėsinaamas ir į reaktorių tiekiamas KI ir KIO₃. Reakcijos pabaiga tikrinama imant mėginį per reaktoriuje esančią angą MA1. Įvykus reakcijai, gautas produktas 9H-jodkarbazolas PR1 tirpale. Tirpalas išleidžiamas iš reaktoriaus ir tiekiamas siurbliu S2 per filtrą F1, kuriame atskiriamas produktas PR1 nuo neorganinių atliekų. Gautas organinis tirpalas koncentruojamas rotaciniame garintuve RG1. Rotuota acto rūgštis gražinama į reaktorių R1 siurbliu S3. Koncentruotas tirpalas kristalinamas kristalizatoriuje KR1 naudojant izopropanolį. Susidareę kristalai filtruojami filtru F2, izopropanolis siurbliu S4 gražinamas į kristalizatorių KR1. Produkto PR1 kristalai džiovinami džiovyklėje D1 ir vėliau tiekiami į talpyklą T1.

Vykdam antrosios stadijos reakciją reaktorius R2 užpildomas produktu PR1, katalizatoriumi Pd(PPh₃)₂Cl₂, KOH ir reagentu PR4 – pasirinktu boro rūgšties ar boro pinakolo esterio dariniu, priklausomai nuo galutinio produkto. Reaktoriuje pašalinamas oras siurbliu S7, talpa užpildoma azotu tiekiamu siurbliu S6. Azoto terpėje esantis mišinys ištirpinamas, tiekiant į reaktorių R2 THF ir degazuotą vandenį. Reaktoriuje įjungiamas maišyklė ir talpa šildoma alyva, kuri tiekiamas siurbliu S5 prieš tai kaitinant šildytuvu Š2. Reakcija tikrinama imant mėginį iš angos MA2. Gautas produktas karbazolo tarpinis darinys PR2. Po reakcijos produktas PR2 išplaunamas iš reaktoriaus tiekiant chloroformą, taip tuo pačiu ištirpinant organinius kristalus. Tirpalas tiekiamas į ekstrahatorių E1, kuriame tiekiant vandenį ir NaCl organinės ir neorganinės medžiagos perskiriamos sluoksniu. Pirmiausia išleidžiamas organinis tirpalas į A1, vėliau vandeninės atliekos išleidžiamos atskiru vamzdynu. Produktas PR2 tirpalas adsorbuojamas nuo vandens adsorberijoje A1 naudojant bevandenį Na₂SO₄. Išdžiovintas nuo tirpalas tiekiamas per filtrą F3, kuriame atskiriamas Na₂SO₄. Tirpalas koncentruojamas rotaciniame garintuve RG2. Koncentruotas tirpalas kristalinamas kristalizatoriuje KR2 naudojant heksaną. Gauti kristalai filtruojami filtru F4, nufiltruotas heksanas siurbliu S8 gražinamas į kristalizatorių KR2. Nufiltruoti kristalai džiovinami džiovyklėje D3. Sausi kristalai tiekiami į talpyklą T2.

Produktas PR2 iš talpyklos T2 kraunamas į reaktorių R3 trečiosios stadijos reakcijai. Reaktoriuje siurbliu S10 pašalinamas oras, terpė užpildoma azotu siurbliu S9. Į reaktorių tiekiamas NaH ir DMF, mišinys maišomas. Pilnai ištirpus produktui PR2, pakraunamas reagentas PR5 – difenilsulfonas arba benzofenonas, priklausomai nuo galutinio produkto. Mišinys kaitinamas pašildyta alyva, iš šildytuvo Š3 tiekiant siurbliu S11. Reakcija tikrinama paėmus mėginį ir angos MA3. Galutinė medžiaga PR3 yra karbazolais substiuoti benzofenono arba disulfono junginiai, kurie siurbliu S12 tiekiami į ekstrahatorių E2. Mišinys gryninamas ekstrahuojant produktą PR3. Ekstrahatoriuje naudojamas vanduo ir NaCl, siekiant sudaryti atskirus organinio ir neorganinio tirpalo sluoksnius. Išvalytas produktas PR3 tiekiamas į adsorberį A2, likęs panaudotas vanduo išleidžiamas kitu vamzdynu.

Adsorberyje A2 adsorbuojamas vanduo į talpyklą tiekiant bevandenį Na_2SO_4 . Panaudotas Na_2SO_4 pašalinamas filtru F5. Į tirpalą PR3 tiekiamas silkagelis ir produktas adsorbuojamas rotaciniame garintuve RG3. Sausa medžiaga kraunama į silkageliu užpildytą adsorberį A1. Produktas gryninamas naudojant tinkamos koncentracijos eliuentą. Pasišalinęs iš adsorberio A1 eliuentas tikrinamas UV detektoriumi. Mišinys perskiriamas į šalutines medžiagas ir švarų produktą. Eliuentas su šalutinėmis medžiagomis atskiriamas rotaciniame garintuve RG5, tirpalas siurbliu S13 grąžinamas į adsorberį, sausa medžiaga utilizuojama. Švarus produktas nuo tirpalo atskiriamas rotaciniame garintuve RG4, eliuentas siurbliu S13 grąžinamas į koloną A1, sausas produktas PR4 tiekiamas į kristalizatorių. Kristalizatorius KR3 užpildytas metanoliu. Gauti kristalai filtruojami filtru F6 ir tiekiami į džiovyklę D4. Nufiltruotas metanolis siurbliu S14 tiekiamas atgal į kristalizatorių KR3. Džiovykloje D4 išdžiovintas produktas sandėliuojamas.






4.1.1 schema. Karbazolo fragmentais substituoūtų benzofenono arba difenilsulfono darinių gamybos technologinė schema. S – siurblys, R – reaktorius, Š – šildytuvas, F – filtras, RG – rotocinis garintuvas, KR – kristalizadorius, D – džiovykla, T- talpykla, E – ekstrahatorius, A – adsorberis, MA – medžiagų paėmimo anga, TE – termopora.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Darbuotojų asmeninės apsaugos priemonės
















Siekiant išvengti nelaimingų atsitikimų, susijusių su gamyba, darbo metu būtina naudoti asmenines apsaugos priemones. Tai yra akių, rankų kūno apsauga. 5.1.1 lentelėje nurodytas ženklavimas priemonių, kurios reikalingos darbo zonoje.


























5.1.1 lentelė. Darbo zonoje privalomų asmeninių apsaugos priemonių ženklavimas.

Būtina naudoti apsauginius akinius	
Būtina vilkėti apsauginius drabužius	
Būtina mūvėti apsaugines pirštines	

Darbo metu naudojamos kenksmingos sveikatai medžiagos, kurių pavojingumas nustatytas pagal reglamentą (EB) Nr. 1907/2006. Medžiagų pavojai nurodomi saugos duomenų lapuose. 5.1.2 lentelėje nurodoma eksperimentų metu naudotų medžiagų galimi pavojai.

5.1.2 lentelė. Eksperimento metu naudotų medžiagų pavojingumo frazės ir žymėjimai.

Medžiaga	Pavojingumo frazės	Žymėjimas
Karbazolas	Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	
Kalio jodidas	Kenkia organams (skyd liaukė), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (prarijus).	
Kalio jodatas	Gali padidinti gaisrą, oksidatorius; Smarkiai pažeidžia akis.	 
Acto rūgštis	Degūs skystis ir garai; Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	 
Izopropanolis	Labai degūs skystis ir garai; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	 
Etilacetatas	Labai degūs skystis ir garai; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	 
Heksanas	Labai degūs skystis ir garai; Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį; Dirgina odą; Gali sukelti mieguistumą arba 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.	   
Fenilboro rūgštis	Kenksminga prarijus.	
Bis(trifenilfosfin)paladžio(II) dichloridas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	

Kalio šarmas	Gali ėsdinti metalus; Kenksminga prarijus; Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	 
Tetrahidrofuranas	Labai degūs skystis ir garai; Kenksminga prarijus; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali dirginti kvėpavimo takus; Įtariama, kad sukelia vėžį.	  
Natrio sulfatas	Smarkiai pažeidžia akis.	
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.	 
Naftalen-1-boro rūgštis	Dirgina odą; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali dirginti kvėpavimo takus.	
Natrio hidridas	Kontaktuodami su vandeniu išskiria degias dujas, kurios gali savaime užsidegti; Gali ėsdinti metalus; Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	 
Bis(4-fluorofenil) sulfonas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	
N,N-dimetilformamidas	Degūs skystis ir garai; Kenksminga susilietus su oda arba įkvėpus; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.	  
Dichlormetanas	Dirgina odą; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą; Įtariama, kad sukelia vėžį.	 
Natrio chloridas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	
4-(trifluorometil)fenilboro rūgštis	Kenksminga prarijus.	
4-(difenilamino)fenilboro rūgšties pinakolo esteris	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	
9H-karbazol-9-(4-fenil) boro rūgšties pinakolo esteris	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	
4,4'-difluorobenzofenonas	Kenksminga prarijus; Dirgina odą; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali dirginti kvėpavimo takus; Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	 
Acetonas	Labai degūs skystis ir garai; Sukelia smarkų akių dirginimą; Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	 
Metanolis	Labai degūs skystis ir garai; Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus; Kenkia organams (akis).	  
Distiliuotas vanduo	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	
Azoto dujos	Turi slėgio veikiamų dujų, kaitinant gali sprogti; Turi atšaldytų dujų, gali sukelti kriogeninius nušalimus arba pažeidimus	

Išvados

1. Susintetinti substituo to karbazolo fragmentus turintys benzofenono dariniai. Medžiagos identifikuotos branduolių magnetinio rezonanso ir masių spektroskopijos metodais. Medžiagų terminės savybės nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais, nustatytos sąlyginai aukštos destrukcijos temperatūros. Geriausią išorinį kvantinį efektyvumą turėjo prietaisas su medžiaga su 3-fenilsubstituotu karbazolo fragmentu. Matricoje buvo disperguota nuo 5 iki 12,5 masės procentų komercinio emiterio 4CzIPN. Prietaisų išoriniai kvantiniai efektyvumai siekė 7,8 – 9,2 %.
2. Susintetinti substituo to karbazolo fragmentus turintys difenilsulfono dariniai. BMR ir MS spektrometrijos metodais patvirtintos medžiagų struktūros. Ištyrus produktų terminės savybes, nustatyta, kad destrukcijos temperatūros buvo panašios į benzofenono fragmentą turinčių medžiagų. Ištyrus difenilsulfono darinių sukurtų prietaisų elektroluminescencines savybes, nustatytos jų įsijungimo įtampos, maksimalūs skaisčiai, energetiniai, srovės ir išoriniai kvantiniai efektyvumai. Geriausias savybes turėjo organinis šviestukas su bis[4-{3-(4-karbazol-9-ilfenil)karbazol-9-il}fenil]sulfono matrica. Prietaisų su šia matrica išoriniai kvantiniai efektyvumai siekė 8,7 – 14,1 %, kai emiterio 4CzIPN buvo disperguota matricoje nuo 3 iki 15 masės procentų.
3. Sudaryta sintetintų tikslinių medžiagų gamybos technologinė schema, aprašyta darbų sauga, naudotų medžiagų pavojingumo frazės.

Mokslinių veiklų sąrašas

Mokslinių projektų, kuriuose vykdyta veikla, sąrašas

1. Tarptautinės Lietuvos-Latvijos-Taivano mokslinio bendradarbiavimo programos projektas „Naujos struktūros elektroaktyvios medžiagos efektyviems fosforescuojantiems organiniams šviestukams“. Pareigos - projekto inžinierius.

Straipsnis Web of Science duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą

1. Tavgeniene, D., BlazeVICIUS, D., Eidimtas, M., Krucaite, G., Zhang, B., Sutkuvienė, S., GrigaleVICIUS, S. (2020). Phenoxazines having various electron acceptor or donor fragments as new host materials for green phosphorescent OLEDs. *Dyes and Pigments*, 172(March 2019), 107839. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.107839>

Konferencijų pranešimų medžiagoje paskelbti straipsniai

1. Daiva Tavgeniene, Dovydas BlazeVICIUS, Marius Eidimtas, Gintare Krucaite, Baohua Zhang, Simona Sutkuvienė, Saulius GrigaleVICIUS. New Structure Host Materials for Phosphorescent OLED Devices. XII International Conference “Electronic Processes in Organic and Inorganic Materials” (ICEPOM-12). June 1-5, 2020, Kamianets-Podilskyi, Ukraine.

Literatūros sąrašas

1. Will, P., Reineke, S., Semiconductor, O., & Cells, O. S. (n.d.). Organic light-emitting diodes Organic Light-Emitting Diode. 2.
2. Wong, M. Y., & Zysman-Colman, E. (2017). Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 29(22). <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>. 1.
3. Tyagi, P., Srivastava, R., Giri, L. I., Tuli, S., & Lee, C. (2016). Degradation of organic light emitting diode: Heat related issues and solutions. *Synthetic Metals*, 216, 40–50. <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2015.10.016>. 1.
4. B. Minaev, G. Baryshnikov, H. Agren, *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2014, 16, 1719.
5. H. Xu, R. Chen, Q. Sun, W. Lai, Q. Su, W. Huang, X. Liu, *Chem. Soc. Rev.* 2014, 43, 3259.
6. Y. Zhang, J. Lee, S. R. Forrest, *Nat. Commun.* 2014, 5, 5008.
7. X. Cai, X. Li, G. Xie, Z. He, K. Gao, K. Liu, D. Chen, Y. Cao, S.-J. Su, *Chem. Sci.* 2016, 7, 4264.
8. *J Phys Chem B.* 2015 Feb 12;119(6):2566-75. doi: 10.1021/jp508723d
9. Xue, P., Wang, P., Chen, P., Yao, B., Gong, P., Sun, J., Zhang, Z., & Lu, R. (2017). Bright persistent luminescence from pure organic molecules through a moderate intermolecular heavy atom effect. *Chemical Science*, 8(9), 6060–6065. <https://doi.org/10.1039/c5sc03739e>
10. Gudeika, D., Lee, J. H., Lee, P. H., Chen, C. H., Chiu, T. L., Baryshnikov, G. V., ... & Grazulevicius, J. V. (2020). Flexible diphenylsulfone versus rigid dibenzothiophene dioxide as acceptor moieties in donor-acceptor-donor TADF emitters for highly efficient OLEDs. *Organic Electronics*, 105733.
11. Lee, I., & Lee, J. Y. (2016). Molecular design of deep blue fluorescent emitters with 20 % external quantum efficiency and narrow emission spectrum. *Organic Electronics*, 29, 160–164. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2015.12.001>
12. Yang, R., Guan, Q., Liu, Z., Song, W., Hong, L., Lei, T., Wei, Q., Peng, R., Fan, X., & Ge, Z. (2018). A Methodological Study on Tuning the Thermally Activated Delayed Fluorescent Performance by Molecular Constitution in Acridine–Benzophenone Derivatives. *Chemistry - An Asian Journal*, 13(9), 1187–1191. <https://doi.org/10.1002/asia.201800173>
13. Huang, B., Ban, X., Sun, K., Ma, Z., Mei, Y., Jiang, W., ... & Sun, Y. (2016). Thermally activated delayed fluorescence materials based on benzophenone derivative as emitter for efficient solution-processed non-doped green OLED. *Dyes and Pigments*, 133, 380-386.
14. Tani, K., Yashima, T., Miyanaga, K., Hori, K., Goto, K., Tani, F., ... & Kaji, H. (2018). Carbazole and Benzophenone Based Twisted Donor–Acceptor Systems as Solution Processable Green Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters. *Chemistry Letters*, 47(9), 1236-1239.
15. Ledwon, P. (2019). Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. *Organic Electronics*, 75(April), 105422. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105422>
16. Liu, W., Zheng, C. J., Wang, K., Chen, Z., Chen, D. Y., Li, F., Ou, X. M., Dong, Y. P., & Zhang, X. H. (2015). Novel Carbazol-Pyridine-Carbonitrile Derivative as Excellent Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Highly Efficient Organic Light-Emitting Devices. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 7(34), 18930–18936. <https://doi.org/10.1021/acsami.5b05648>

17. Luo, J., Gong, S., Gu, Y., Chen, T., Li, Y., Zhong, C., Xie, G., & Yang, C. (2016). Multi-carbazole encapsulation as a simple strategy for the construction of solution-processed, non-doped thermally activated delayed fluorescence emitters. *Journal of Materials Chemistry C*, 4(13), 2442–2446. <https://doi.org/10.1039/c6tc00418k>
18. Li, J., Liao, X., Xu, H., Li, L., Zhang, J., Wang, H., & Xu, B. (2017). Deep-blue thermally activated delayed fluorescence dendrimers with reduced singlet-triplet energy gap for low roll-off non-doped solution-processed organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 140, 79–86. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.01.036>
19. D. Zhang, L. Duan, Y. Zhang, M. Cai, D. Zhang, Y. Qiu, *Light: Sci. Appl* 2015, 4, e232.
20. W. Song, J. Y. Lee, *J. Phys. D: Appl. Phys.* 2015, 48, 365106
21. W. Song, I. H. Lee, S.-H. Hwang, J. Y. Lee, *Org. Electron.* 2015, 23, 138
22. Y. J. Cho, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Sci. Rep.* 2015, 5, 7859.
23. Dubey, D. K., Sahoo, S., Wang, C. W., & Jou, J. H. (2019). Solution process feasible highly efficient white organic light emitting diode. *Organic Electronics*, 69(March), 232–240. <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.03.001>
24. Kovacic, M., Will, P.-A., Lipovšek, B., Topic, M., Lenk, S., Reineke, S., & Krc, J. (2018). Improved light outcoupling of organic light-emitting diodes by combined optimization of thin film layers and external textures. May 2018, 33. <https://doi.org/10.1117/12.2306808>
25. Li, Y., Shi, T., Gao, X., & Tu, G. (2019). The fabrication of nanostructures with a large range of dimensions and the potential application for light outcoupling in organic light-emitting diodes. *Journal of Micromechanics and Microengineering*, 29(3). <https://doi.org/10.1088/1361-6439/aace08>
26. Tsang, D. P. K., & Adachi, C. (2016). Operational stability enhancement in organic light-emitting diodes with ultrathin Liq interlayers. *Scientific Reports*, 6, 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep22463>
27. Tucker, S. H. *J. Chem. Soc.* 1926, 1, 548.
28. Jia, B., Lian, H., Chen, Z., Chen, Y., Huang, J., & Dong, Q. (2017). Novel carbazole/indole/thiazole-based host materials with high thermal stability for efficient phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 147, 552–559. <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.08.051>