



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Jurgita Šutaitė

KARBAZOLILFRAGMENTĄ TURINTYS MAŽAMOLEKULINIAI
STIKLAI IR POLIMERAI: SINTEZĖ, SAVYBĖS BEI
PANAUDOJIMAS

Baigiamasis magistro projektas

Vadovė
dr. Aušra Tomkevičienė

KAUNAS, 2015

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Katedros vedėjas:

prof. Juozas Vidas Gražulevičius



KARBAZOLILFRAGMENTŲ TURINTYS MAŽAMOLEKULINIAI
STIKLAI IR POLIMERAI: SINTEZĖ, SAVYBĖS BEI
PANAUDOJIMAS

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 612H81004)

Vadovė:

dr. Aušra Tomkevičienė



Darbą atliko:

Jurgita Šutaitė



Recenzentė:

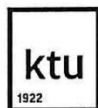
doc. dr. Birutė Sapijanskaitė

Kalbos kultūros konsultantė:

lekt. Virginija Stankevičienė



Kaunas, 2015



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos fakultetas

(Fakultetas)

Jurgita Šutaitė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„KARBAZOLILFRAGMENTĄ TURINTYS MAŽAMOLEKULINIAI STIKLAI IR POLIMERAI:
SINTEZĖ, SAVYBĖS BEI PANAUDOJIMAS“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 15 m. Birželio 3 d.
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Jurgitos Šutaitės**, baigiamasis magistro projektas tema „Karbazolilfragmentą turintys mažamolekuliniai stiklai ir polimerai: sintezė, savybės bei panaudojimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o 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.

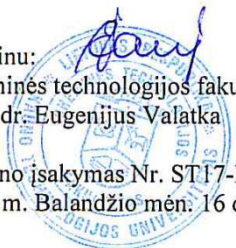
Jurgita Šutaitė
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

[Parasas]
(parasas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. dr. Eugenijus Valatka

Dekano įsakymas Nr. ST17-F-02-3
2015 m. Balandžio mėn. 16 d.



Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėjas

prof. habil dr. Juozas Vidas Gražulevičius

2015 m. Balandžio mėn. 16 d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentei **Jurgitai Šutaitėi**

1. Darbo tema: „Karbazolilfragmentą turintys mažamolekuliniai stiklai ir polimerai: sintezė, savybės bei panaudojimas“.
2. Darbo tikslas ir uždaviniai:
 1. Tikslas - naujų karbazolo fragmentą turinčių mažamolekulinių stiklų bei polimerų sintezė, savybių tyrimas bei pritaikymo organinių šviesos diodų gamyboje galimybių tyrimas.
 2. Uždaviniai: 1) susintetinti naujus tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčius karbazolo darinius. Ištirti gautų jungių gebėjimą sudaryti molekulinis stiklus, šiluminį patvarumą, elektromagnetinės spinduliuotės UV-regimojoje srityje sugerties ir išspinduliavimo (liuminescencijos) ypatumus ir krūvio pernašos savybes; 2) atlikti vinilfenilkarbazolo darinių radikaline, katijonine bei (foto)polimerizaciją. Ištirti gautų polimerų termines, optines, fotofizikines ir fotoelektrines savybes; 3) sudaryti junginių gamybos technologinę schemą bei įvertinti tiriamų junginių pritaikymo elektroluminescenciniuose dioduose galimybes.
3. Darbo sudėtinės dalys:
santrauka; summary; sutrumpinimai ir paaiškinimai; įvadas; literatūros apžvalga; medžiagos ir metodai; rezultatai; rekomendacijos; išvados; mokslinės publikacijos magistro darbo tema; padėka; bibliografinių nuorodų sąrašas.

Užduoties išdavimo data: 2015 m. Balandžio mėn. 16 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas: 2015 m. Birželio mėn. 4 d.

Vadovas: dr. Aušra Tomkevičienė
(vardas, pavardė)

2015-04-16
(parašas, data)

Užduotį gavau: Jurgita Šutaitė
(studento vardas, pavardė)

2015-04-16
(parašas, data)

Šutaitė, J. Karbazolilfragmentą turintys mažamolekuliniai stiklai ir polimerai: sintezė, savybės bei panaudojimas. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovė dr. Aušra Tomkevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Kaunas, 2015. 77 psl.

SANTRAUKA

Susintetintos kelios karbazolo darinių serijos: karbazolo junginiai, turintys vinilfenilgrupės, bei karbazolo junginiai su tri- ir tetrafeniletileno fragmentais. Junginių struktūros buvo įrodytos ^1H ir ^{13}C BMR, FT-IR ir masių spektroskopijos metodais.

Susintetintų karbazolo darinių terminės savybės iširtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais. Nustatyta, kad susintetinti junginiai termiškai stabilūs, o jų terminės destrukcijos temperatūros yra intervale nuo 380 °C iki 425 °C. Kai kurie iš susintetintų junginių yra mažamolekuliniai stiklai, kurių stiklėjimo temperatūros išsidėsto 14–119 °C intervale. Naudojant krūvininkų ekstrakcijos tiesiai kylančia įtampa metodą, nustatyti susintetintų junginių amorfinių sluoksnių ir kietųjų tirpalų bisfenolio Z polikarbonate skylių dreifiniai judriai. Jie siekia $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ eilės, esant stipriems elektros laukams.

Nustatytos susintetintų karbazolo junginių optinės ir fotofizikinės savybės. Absorbcijos maksimumai išsidėsto bangos ilgių intervale nuo 358 nm iki 380 nm, o fluorescencijos maksimumai – nuo 349 nm iki 478 nm. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo junginių fluorescencijos kvantiniai našumai iš plonų medžiagos sluoksnių siekia iki 43%. Šie junginiai pasižymi agregacijos sukelta emisija, kai tam tikrų santykių vandens/tetrahidrofurano mišiniuose susidarę agregatai, intensyviau išspinduliuoja energiją nei pavienės molekulės gryname tirpiklyje. Tokių vandens/tetrahidrofurano mišinių fluorescencijos kvantinis našumas padidėja iki 72%.

Tetrafeniletileno fragmentus turintys karbazolo dariniai pritaikyti kaip šviesą skleidžiantys sluoksniai daugiasluoksniuose organiniuose šviesos dioduose. Geriausi prietaisai pasižymėjo 2,7 V įjungimo įtampa, 17700 cd/m^2 skaisčiu bei 3,9% išoriniu kvantiniu efektyvumu.

Vinilfenilkarbazolo dariniai buvo polimerinami tirpale radikalinės, katijoninės polimerizacijos, o sluoksnyje – katijoninės fotopolimerizacijos metodais. Gautų polimerų struktūros įrodytos ^1H BMR, FT-IR spektroskopijos metodais. Skaitinės ir masinės molekulinės masės nustatytos molekulinų sietų chromatografijos metodu. Didžiausiomis skaitinėmis ir masinėmis molekulinėmis masėmis pasižymi polimerai, gauti radikalinės polimerizacijos metu. Visų polimerų polidispersiškumo rodikliai išsidėsto 1,39–6,25 ribose. Mažiausi rodikliai būdingi polimerams, gautiems po katijoninės polimerizacijos.

Susintetinti polimerai geba egzistuoti stikliškoje būsenoje, jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto 177–223 °C intervale. Polimerų jonizacijos potencialų, išmatuotų elektronų fotoemisijos ore metodu, vertės išsidėsto 5,32–5,70 eV intervale.

Sudaryta karbazolo polimerų gamybos technologinė schema, kurios metu galima gauti elastingą, krūvininkus pernešančią fotopolimerų plėvelę. Tokia plėvelė gali būti panaudota kaip lanksčių optoelektronikos prietaisų komponentas.

Šutaitė, J. Carbazole containing molecular glasses and polymers: synthesis, properties and applications. *Master's Work in Chemistry* / supervisor dr. Aušra Tomkevičienė; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology.

Kaunas, 2015. 77 p.

SUMMARY

A series of new tri- and tetraphenylethylene carbazole-based compounds have been synthesized and characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR and mass spectroscopies. Thermal, optical, photophysical and photoelectrical properties of the synthesized compounds have been investigated.

The carbazole compounds containing vinylphenyl groups were synthesized by Suzuki coupling or Buchwald-Hartwig reactions. New family of tri- and tetraphenylethylene having carbazole compounds were synthesized by Heck reaction. All synthesized compounds show relatively high thermal stability. Tri- and tetraphenylethylene substituted carbazole derivatives showed higher thermal stability to compare with vinylphenylcarbazole compounds. Their 5% weight loss temperature reach $425\text{ }^\circ\text{C}$ as confirmed by thermogravimetric analysis. Some of the synthesized compounds form molecular glasses with the glass transition temperatures exceeding $114\text{ }^\circ\text{C}$ as confirmed by differential scanning calorimetry. The synthesized compounds are all blue light emitters, and their maximum fluorescence wavelengths are in the range of 472–498 nm. The compounds having tetraphenylethylene moieties and one compound having triphenylethylene unit exhibit strongly enhanced emission in the aggregated state. The electron photoemission spectra of the amorphous films of the compounds revealed similar ionization potentials for C-2 and C-3 substituted carbazole compounds (5.49–5.65 eV) but a little higher value for N-9 substituted carbazole derivatives (5.74 eV). All synthesized compounds are capable of charge transporting. The highest hole mobility, exceeding $10^{-3}\text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ at $3.4\cdot 10^5\text{ V/cm}$ electric field, was observed in the amorphous film of N-9 substituted carbazole compounds.

Tetraphenylethylene substituted carbazole derivatives were tested in organic light emitting diodes as light-emitting layers. The electroluminescence devices exhibited turn-on voltage of 2.7 V, brightness up to 17700 cd/m^2 , external quantum efficiency up to 3.9%.

The carbazole-based polymers were obtained from vinylphenylcarbazole derivatives by the radical, cationic and cationic (photo)polymerization. As radical initiator was used 2,2'-azobisisobutyronitrile, modified cationic Lewis acid catalyst as cationic and cyclopentadienyl(fluorene)iron(II) hexafluorophosphate as photoinitiator. The chemical structures of

the synthesized polymers were confirmed by ^1H NMR, FT-IR spectroscopies. The weight and number average molecular weights were estimated by size exclusion chromatography. All polymers are capable of glass transition ($T_g=172\text{--}226$ °C) and show high thermal stability. The ionization potentials of synthesized carbazole-based polymers depend upon the nature of substituents at 2-, 3- or 9-positions of carbazole ring and are in the range of 5.32–5.70 eV.

The technological scheme of the carbazole-based polymers production is reported.

TURINYS

SANTRAUKA	5
SUMMARY	7
SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI	12
ĮVADAS	15
1. LITERATŪROS APŽVALGA	17
1.1. Organiniai puslaidininkiai ir panaudojimas	17
1.2. Karbazolilfragmentą turintys monomerai ir polimerai	19
1.3. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentą turintys junginiai	25
1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	32
2. MEDŽIAGOS IR METODAI	34
2.1. Naudota įranga	34
2.2. Naudotos medžiagos	37
2.3. Atliktų eksperimentų aprašymas	38
3. REZULTATAI	53
3.1. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir savybių tyrimas	53
3.1.1. Sintezė	53
3.1.2. Terminės savybės	54
3.1.3. Optinės ir fotofizikinės savybės	56
3.1.4. Fotoelektrinės savybės	60
3.2. Vinilfenilkarbazolo darinių polimerizacija ir gautų polimerų savybių tyrimas	62
3.2.1. Polimerizacija	62
3.2.2. Terminės savybės	65
3.2.3. Optinės ir fotofizikinės savybės	66
3.2.3. Fotoelektrinės savybės	68
4. REKOMENDACIJOS	69
4.1. Poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolo) sintezės technologinė schema	69
4.2. Tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių pritaikymas organiniuose šviesos dioduose	71
IŠVADOS	73
MOKSLINĖS PUBLIKACIJOS MAGISTRO DARBO TEMA	74
PADĖKA	75
BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS	76

SCHEMŲ, LENTELIŲ IR PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

Schemos:

1.2.1 schema. PVK (II) sintezė	19
1.2.2 schema. Karbazolilfragmentą turinčių polimerų VI ir VII sintezė.....	20
1.2.3 schema. Poli(9-(4-vinilbenzil)-karbazolo) (IX) sintezė.....	21
1.2.4 schema. Junginių X–XIV stuktūra ir sintezė.....	23
1.2.5 schema. Monomerų XV–XVII stuktūros	24
1.3.1 schema. Trifeniletileno darinių XVIIIa–g sintezė	25
1.3.2 schema. Junginių XIX–XXVIII sintezė.....	27
1.3.3 schema. Junginių XXIX ir XXX sintezės schema.....	30
1.3.4 schema. Junginių XXXII ir XXXVII struktūrinės formulės.....	31
1.3.5 schema. Junginių XXXII ir XXXVII sintezė.....	31
3.1.1 schema. Junginių BrEtKz ir IEtKz sintezė	53
3.1.2 schema. Junginių 1–6 sintezė	54
3.2.1 schema. Vinilfenilkarbazolo darinių radikaline (r) ir katijonine (a-c) polimerizacija	62

Lentelės:

1.2.1 lentelė. Polimerų VI ir VII molekulinų sietų chromatografijos, DSK ir TGA duomenys	20
1.2.2 lentelė. Polimero IX molekulinų sietų chromatografijos, DSK ir TGA duomenys.....	21
1.2.3 lentelė. Junginių X–XIV praskiestų tirpalų UV ir FL charakteristikos bei jų sluoksnių I_p	22
1.3.1 lentelė. Junginių XVIIIa–g DSK ir TGA duomenys.....	26
1.3.2 lentelė. Junginių XVIIIa–g optinės charakteristikos	26
1.3.3 lentelė. Junginių XXII–XXIII DSK ir TGA duomenys.....	28
1.3.4 lentelė. Junginių XXII–XXIII optinės ir fotofizikinės charakteristikos	28
1.3.5 lentelė. Junginių XXIV–XXVIII terminės ir optinės charakteristikos	28
1.3.6 lentelė. Junginių XXXII–XXXVII fizikinės charakteristikos	32
2.3.1 lentelė. Polimerų P1a–c sintezei naudotos medžiagos, jų kiekis.....	44
2.3.2 lentelė. Polimerų P1a–c ^1H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys.....	45
2.3.3 lentelė. Polimerų P2a–c sintezei naudotos medžiagos, jų kiekis.....	46
2.3.4 lentelė. Polimerų P2a–c ^1H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys.....	46
2.3.5 lentelė. Polimerų P3a–c sintezei naudotos medžiagos, jų kiekis.....	47
2.3.6 lentelė. Polimerų P3a–c ^1H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys.....	48
3.1.1 lentelė. Junginių 4–6 terminės charakteristikos.....	56
3.1.2 lentelė. Karbazolo darinių 4–6 optinės ir fotofizikinės charakteristikos.....	58

3.1.3 lentelė. Susintetintų junginių 4–6 fluorescencijos kvantiniai našumai vandens/THF mišiniuose.....	60
3.1.4 lentelė. Karbazolo darinių 4–6 jonizacijos potencialų vertės.....	61
3.2.1 lentelė. Katijoninės polimerizacijos sąlygos.....	63
3.2.2 lentelė. Polimerų P1–P3 vidutinės molekulinės masės ir polidispersiškumo rodikliai.....	64
3.2.3 lentelė. Terminės monomerų 1–3 ir polimerų P1–P3 charakteristikos.....	66
3.2.4 lentelė. Monomerų 1–3 ir polimerų P1–P3 elektroninės spektroskopijos matavimų rezultatai.....	67
3.2.5 lentelė. Monomerų ir polimerų jonizacijos potencialo vertės.....	68
4.2.1 lentelė. Šviesos diodų charakteristikos.....	72

Paveikslai:

1.1.1 pav. Organinio šviesos diodo principinė schema.....	18
1.2.1 pav. Monomerų XV–XVII konversijos priklausomybė nuo švitinimo laiko.....	24
1.3.1 pav. Junginio XXIV FL spektras skirtingai praskiestuose vandens/THF mišiniuose.....	29
1.3.2 pav. Junginio XXIV kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje.....	29
1.3.3 pav. Junginio XXX fluorescencijos spektras skirtingų santykių vanduo/DMF tirpaluose.....	30
3.1.1 pav. Junginių 4b, 5b ir 6b DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min, N ₂ atmosferoje).....	55
3.1.2 pav. Karbazolo darinių 1–6 praskiestų tirpalų THF (c= 10 ⁻⁵ M) UV ir fluorescencijos spektrai (λ _{suz} = 330 nm).....	57
3.1.3 pav. Junginio 6b praskiestų tirpalų vandens/THF mišiniuose fluorescencijos spektrai.....	58
3.1.4 pav. Junginio 6b fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje.....	59
3.1.5 pav. Junginių 4–6 skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.....	60
3.2.1 pav. Monomerų 1–3 vinilgrupių konversijos priklausomybė nuo švitinimo trukmės.....	64
3.2.2 pav. Polimerų P1 antro kaitinimo DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min, N ₂ atmosferoje).....	65
3.2.3 pav. Monomero 1 ir jo polimerų P1, gautų skirtingais polimerizacijos metodais, praskiestų THF tirpalų (c= 10 ⁻⁵ M) absorbcijos spektrai.....	67
3.2.4 pav. Polimerų P1–P3, gautų skirtingais polimerizacijos metodais, praskiestų tirpalų THF (c=10 ⁻⁵ M) FL spektrai (λ _{suz} = 330 nm).....	67
3.2.5 pav. Junginių 1, P1r, P1a, P1b, P1f elektronų fotoemisijos ore spektrai.....	68
4.1.1 pav. Poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolo) sintezės technologinė schema.....	69

SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI

δ	– cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m. d.)
λ_{abs}	– absorbcijos spektrų maksimumas
λ_{em}	– fluorescencijos spektrų maksimumas
$\lambda_{suž}$	– sužadavimo bangos ilgis
Φ_f	– fluorescencijos kvantinis našumas
μ	– skylių dreifinis judris
ε	– molinis absorbcijos koeficientas
AIBN	– 2,2'-azobisisobutironitrilas
AIE	– agregacijos indukuota emisija
Al	– aliuminis
Alif	– alifatinis fragmentas
APCI	– cheminė jonizacija atmosferos slėgyje
Ar	– aromatinis fragmentas
BrEtKz	– 2-brom-9-etilkarbazolas
C	– anglis
CH ₂ Cl ₂	– dichlormetanas
CDCl ₃	– deuterintas chloroformas
CELIV	– krūvininkų ekstrakcijos tiesiai kylančia įtampa metodas
d	– dubletas
<i>d</i>	– sluoksnio storis
dd	– dvigubas dubletas
DCM	– dichlormetanas
DMF	– <i>N,N'</i> -dimetilformamidas
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
egzo	– egzoterminis procesas
endo	– endoterminis procesas
ES	– šviesą skleidžiantis sluoksnis

ETS	– elektronus transportuojantis sluoksnis
EQE	– išorinis kvantinis prietaiso efektyvumas
FL	– fluorescencija
FT-IR	– infraraudonoji spektroskopija
^1H BMR	– protonų branduolių magnetinis rezonansas
^{13}C BMR	– anglies branduolių magnetinis rezonansas
IEtKz	– 3-jod-9-etilkarbazolas
ITO	– indžio alavo oksidas
I_p	– jonizacijos potencialas
IBVAc	– izobutilo vinilacetatas
J	– sukinių sąveikos konstanta
LiF	– ličio fluoridas
L_{max}	– maksimalus skaistis
M	– molekulinė masė
m	– multipletas
m.d.	– milijoninės dalys
M_n	– vidutinė skaitinė molekulinė masė
MS	– masių spektras
MSC	– molekuliųjų sietų chromatografija
M_w	– vidutinė masinė molekulinė masė
N	– azotas
N_2	– azoto atmosferoje
OLED	– organinis šviesos diodas
P	– polimero vidurkinis polimerizacijos laipsnis
Pav.	– paveikslas
PDI	– polidispersiškumo rodiklis (M_w/M_n)
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	– tri(dibenzilidenacetono)dipaladis(0)
$\text{Pd}(\text{OAc})_2$	– paladžio(II) acetatas

$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	– tetrakis(trifenilfosfinas)Pd(0)
PhEtCl	– 1-(feniletil)-chloridas
PK-Z	– polikarbonatas-Z
s	– singletas
SnCl_4	– alavo(IV) chloridas
STS	– skyles transportuojantis sluoksnis
t	– tripletas
<i>t</i> -BuONa	– natrio <i>tert</i> -butoksidas
<i>t</i> -(Bu) ₃ P	– tri- <i>tert</i> -butilfosfinas
$T_{des-5\%}$	– temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės
TGA	– termogravimetrinė analizė
THF	– tetrahidrofuranas
T_{lyd}	– lydymosi temperatūra
T_{kr}	– kristalizacijos temperatūra
T_s	– stiklėjimo temperatūra
UV	– ultravioletinis
V_{on}	– prietaiso įjungimo įtampa

ĮVADAS

Pasaulyje sparčiai kuriamos naujos organinių puslaidininkų struktūros, pasižyminčios vis geresnėmis savybėmis. Šiuo metu sukurta įvairios klasės organinių medžiagų, užtikrinančių greitą krūvininkų pernašą, geras mechanines savybes, sluoksnių ilgaamžiškumą bei terminį ir morfologinį stabilumą. Tačiau organinių puslaidininkų, kurie pasižymėtų optimaliu išvardintų savybių deriniu, vis dar trūksta. Organiniai elektroaktyvieji junginiai, tame tarpe ir organiniai puslaidininkiai, vis plačiau taikomi tokiose srityse, kuriose ilgą laiką vyravo neorganinės kilmės medžiagos. Tokios medžiagos gali būti panaudotos kaip organinių šviesos diodų, lanksčių mobiliųjų telefonų ekranų, skaidrių vaizduoklių, plastikinės elektronikos schemų komponentai ir t.t.

Naujų struktūrų kūrimo dalyvauja daugelis pasaulio universitetų bei verslo įmonių, pavyzdžiui: „Samsung“, „Konarka Technologies“, „Cynora“, „Novaled“ ir kitos. Šiuo metu Lietuvoje veikia tik viena UAB „Tiksloji sintezė“ kompanija, kurios veiklos sritis yra sudėtingų organinių junginių, tame tarpe ir organinių puslaidininkų, sintezė. Priklausomai nuo junginio struktūros, sintetinamų junginių kiekiai gali būti nuo gramų iki šimtų kilogramų. Tačiau mokslo institucijose organinių puslaidininkų sintezės ir tyrimo sritis yra sparčiai vystoma daug mažesniais kiekiais. Kauno technologijos universiteto, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje ir Organinės chemijos katedroje bei Vilniaus universiteto, Kietojo kūno elektronikos katedroje yra kuriamos ir tyrinėjamos organinės optoelektroninės medžiagos, kurios sulaukė nemažai laimėjimų. Sukurta daug efektyviųjų organinių krūvininkus pernešančių medžiagų, kurios buvo pritaikytos (opto)elektronikos prietaisuose. Šiose institucijose intensyviai tobulinami organiniai šviesos diodai (OLED), ypač skleidžiantys mėlyną šviesą. Žalių ir raudonų emiterių stabilumas ir efektyvumas jau pasiekė komercinį lygį. Vis dėlto mėlynų emiterių – tinkamų stabilių OLED prietaisų gamybai – kūrimas ir sintezė išlieka dideliu iššūkiu. Iki šiol dažniausiai buvo remtasi daugiasluoksniais prietaisais, kur kiekviena medžiaga atlikdavo jai skirtą funkciją – tokią kaip krūvininkų injekcija, pernaša, spinduliavimas ir t.t. Modernios organinės elektronikos medžiagos yra daugiafunkcinės, kur viename sluoksnyje molekulė atlieka keletą funkcijų. Tai leidžia ne tik pagerinti medžiagos savybes, bet ir supaprastinti technologiją.

Mažamolekuliai junginiai ir elektroaktyvieji polimerai yra vienas iš labiausiai paplitusių konstrukcinio elemento komponentų. Iki šiol elektroaktyviųjų junginių kūrimui ir sintezei plačiai naudojamas struktūrinis elementas – karbazolas. Šis fragmentas pasirinktas dėl kelių priežasčių: nedidelės savo, kaip pradinės medžiagos kainos; stabilios aromatinės struktūros, užtikrinančios cheminį stabilumą ir atsparumą aplinkos veiksniams; galimybės lengvai keisti optines ir elektrines

savybes, nesunkiai prijungus įvairius pakaitus į 2-, 3-, 9-karbazolo žiedo padėtis. Taigi, amorfinių mažamolekulių ir polimerinių karbazolo puslaidininkių, pasižyminčių pakankamu terminiu stabilumu, geromis krūvio pernašos savybėmis, sintezės ir savybių tyrimo darbai iki šiol yra ypač aktualūs.

Šio **darbo tikslas** yra naujų karbazolo fragmentą turinčių mažamolekulių stiklų bei polimerų sintezė, savybių tyrimas bei pritaikymo organinių šviesos diodų gamyboje galimybių tyrimas.

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

- susintetinti naujus, tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčius karbazolo darinius. Ištirti gautų jungių gebėjimą sudaryti molekulinis stiklus, šiluminį patvarumą, elektromagnetinės spinduliuotės UV-regimojoje srityje sugerties ir išspinduliavimo (liuminescencijos) ypatumus ir krūvio pernašos savybes;
- atlikti vinilfenilkarbazolo darinių radikalinę, katijoninę bei (foto)polimerizaciją. Ištirti gautų polimerų termines, optines, fotofizikines ir fotoelektrines savybes;
- sudaryti junginių gamybos technologinę schemą bei įvertinti tiriamų junginių pritaikymo elektroluminescenciniuose dioduose galimybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Organiniai puslaidininkiai ir jų panaudojimas

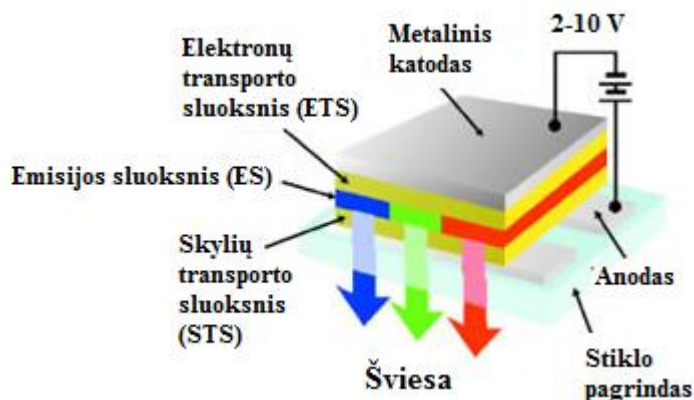
Organiniai puslaidininkiai priklauso elektroaktyviųjų medžiagų grupei, kuri pastaraisiais metais plačiai nagrinėjama. Savybės, kurios būtinos geram organiniam puslaidininkiiui – aukštas krūvininkų judris, tinkamas jonizacijos potencialas, elektrocheminis stabilumas, geros plėvėdaros savybės, terminis stabilumas. Susintetinti tokias medžiagas, kurios pasižymėtų visomis išvardintomis savybėmis, ne visuomet pavyksta. Pvz., dažnai susintetintos medžiagos pasižymi geru krūvininkų judriu, tačiau tokių junginių sluoksniai gali būti morfologiškai nestabilūs. Siekiant padidinti morfologinį stabilumą, sintetinami polimeriniai puslaidininkiai, tačiau dažnai susiduriama su sunkumais juos gryninant.

Organiniai puslaidininkiai skirstomi į p-tipo (skylinius), n-tipo (elektroninius) ir bipolinius, t.y. pernešančius abiejų ženklų krūvininkus. Skyliniu laidumu pasižymi organiniai junginiai – elektronų donoriai. Šios medžiagos pasižymi žemu jonizacijos potencialu. Jo dydis priklauso nuo chromoforų, esančių molekulėje prigimties, nuo π elektronų konjuguotos sistemos dydžio, nuo erdvinės molekulės struktūros ir t.t. Elektroniniu laidumu pasižymi medžiagos – elektronų akceptoriniai, t.y. medžiagos, pasižymintys dideliu jonizacijos potencialu. Abiejų ženklų krūvininkus transportuoja medžiagos, savo sudėtyje turinčios donorines ir akceptorines grupes bei turinčias efektyvias konjuguotų elektronų sistemas.

Struktūros požiūriu organiniai puslaidininkiai skirstomi į polimerus, mažamolekulius stiklus ir mažamolekulių puslaidininkių ir inertiškų polimerų molekulinis mišinys (kietuosius tirpalus). Šios medžiagų klasės turi ir privalumų, ir trūkumų. Polimerai pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis ir sluoksnių mechaniniu atsparumu. Polimerinių elektroninių prietaisų pagrindiniai trūkumai yra mažesnis efektyvumas ir ilgaamžiškumas. Šios problemos dažniausiai susijusios su polimero cheminiu grynumu. Kita problema iškyla formuojant sluoksnius – dėl mažo polimerų, ypač konjuguotųjų, tirpumo organiniuose tirpikliuose. Sintetinant makromolekules su izoliuotais chromoforais, medžiagų tirpumas pagerinamas. Šiuo metu organiniai mažamolekuliai junginiai, pasižymintys puslaidininkinėmis savybėmis, pritraukia vis didesnę dėmesį. Juos galima suskirstyti į kristalinius ir amorfinius, pastarieji dar vadinami mažamolekuliais arba molekuliniais stiklais. Tiesa, paskutinioji klasifikacija gana santykinė, mat egzistuoja daug mažamolekulių organinių puslaidininkių, kurie gali egzistuoti kristalinėje ir amorfinėje būsenoje.

Organiniai puslaidininkiai, arba krūvininkus transportuojančios medžiagos, yra naudojamos įvairiose srityse, tokiose kaip elektrofotografija (kopijavimo aparatų fotoreceptoriuose, lazeriniuose spausdintuvuose ir moderniuose fakso aparatuose), organiniai šviesos diodai (vaizduokliuose, šviestuvuose), saulės elementai, organiniai plonasluoksniai tranzistoriai ir kt. [1] Tačiau didžiausią pritaikymą pramonėje šios elektroaktyvios medžiagos rado kaip organinių šviesos diodų (toliau tekste – OLED) komponentai.

Organiniai šviesos diodai yra prietaisai (1.1.1 pav.), kuriuose ploname, šviesą skleidžiančios medžiagos (ES) sluoksnyje, susiduriant iš anodo ir katodo tiekiamiems teigiamiems ir neigiamiems krūvininkams (skylėms ir elektronams), generuojama šviesa. Minėtos sandūros metu elektronas pereina į žemesnį energetinį lygmenį ir išskiria energiją fotono pavidalu. Taip pat labai dažnai naudojami pagalbiniai sluoksniai, tokie kaip skyles pernešantys (STS). Šie sluoksniai naudojami tada, kai emiteris perneša tik elektronus. Elektronus pernešantis sluoksnis (ETS) – naudojamas tada, kai emiteris perneša tik teigiamus krūvininkus. Tokia sudėtinga daugiasluoksnių prietaisų sandara neišvengiamai apsunkina jų gamybą ir padidina savikainą. Todėl iki šiol tyrinėjami organiniai puslaidininkiai, kurie būtų kaip multifunkcinės medžiagos organinio šviestuko sudėtyje. Tokios sistemos yra žymiai tobulesnės, jose pasiekiamas didesnis išorinis kvantinis efektyvumas. Naudojant organinius šviesos diodus, galima kurti lanksčius ir plonus vaizduoklius, galinčius spinduliuoti visas spalvas [1].



1.1.1 pav. Organinio šviesos diodo principinė schema

Šioje literatūros apžvalgoje bus apžvelgta skylinių ir elektroninių puslaidininkių sintezė, ištirtų savybių charakteristikos bei jų pritaikymas elektroluminescenciniuose prietaisuose.

1.2. Karbazolo fragmentą turintys monomerai ir polimerai

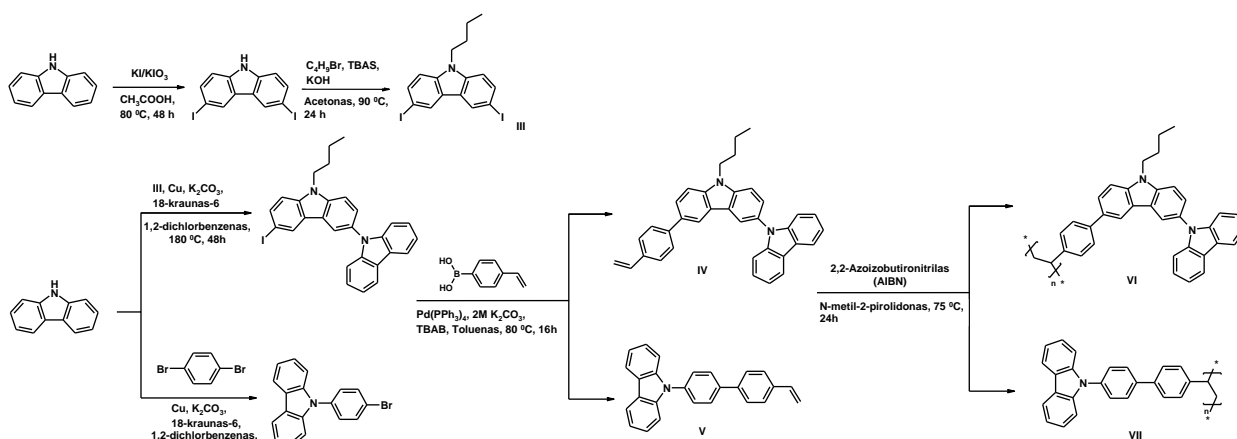
Organinėje elektronikoje vis dažniau naudojamos stabilia amorfinė būsena ir geromis plėvėdaros savybėmis pasižyminčios medžiagos, kurių sandaroje yra 3,6(2,7),9-pakeisto karbazolo dariniai [2]. Tokio pasirinkimo priežastis yra aukštas šių darinių terminis bei morfologinis stabilumas, taip pat atsparumas cheminiam poveikiui. Kitos labai svarbios karbazolilgrupės savybės – lengva azoto atomo oksidacija ir teigiamų krūvininkų transportas susidarančiuose radikalkatijonuose. Tokiomis savybėmis pasižymintys dariniai turi platų pritaikymą kaip fotopulsuotiniai [3,4] lauko tranzistoriuose [5,6] ir ypatingai kaip organiniai fotorefraktyvūs junginiai [7] ir elektroluminescencinių prietaisų komponentai [1,8].

1.2.1 schemoje pavaizduoti *N*-vinilkarbazolas (**I**) bei jo polimeras poli(*N*-vinilkarbazolas) (**II**, PVK) buvo apibūdinti jau 1970 metais [9]. Poli(*N*-vinilkarbazolas) dažniausiai gaunamas vykdant monomero **I** polimerizaciją, inicijuojant Ziegler-Nattą katalizatorių, elektrocheminių procesų metu bei jonizuojančios spinduliuotės metu. Monomero polimerizaciją galima vykdyti lydale, tirpale, suspensiniu, emulsiniu ar tarpfaziniu būdu. Polimeras **II** yra gerai žinomas kaip teigiamus krūvininkus (skyles) pernešanti medžiaga bei pasižymi gana aukštu terminiu stabilumu, kadangi šis polimeras 70% savo masės praranda aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje. Dėl šių savybių PVK iki šiol yra vienas plačiausiai tyrinėjamų organinių polimerinių puslaidininkių, kuris dažnai pritaikomas kaip OLED komponentas [10].



1.2.1 schema. PVK (**II**) sintezė

2012 m. Buvo publikuoti karbazolilfragmentą turintys polimerai, aptartos jų savybės [11]. Monomerai **IV** ir **V**, turintys reaktyvią vinilgrupę, buvo gauti daugiapakopės sintezės metu, halogenintiems dariniams dalyvaujant Suzuki kopuliavimo reakcijoje su vinilfenilboro rūgštimi (1.2.2 schema). Polimerai **VI** ir **VII** gauti radikalinės polimerizacijos tirpale metu, naudojant iniciatorių 2,2'-azobisisobutironitrilą (toliau tekste – AIBN). Mažamolekulinė frakcija iš polimerų pašalinta ekstrahuojant metanoliumi Soksleto aparate, polimerų išeiga 60–63%.



1.2.2 schema. Karbazolilfragmentų turinčių polimerų VI ir VII sintezė

Molekulinių siėtų chromatografijos metodu (toliau tekste – MSC) buvo nustatytos šių polimerų skaitinės (toliau tekste – M_n) ir masinės (toliau tekste – M_w) molekulinės masės, apskaičiuoti polidispersiškumo rodikliai (toliau tekste – PDI). Taip pat diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau tekste – DSK) bei termogravimetrinės analizės (toliau tekste – TGA) metodais ištirtos terminės savybės. Visos charakteristikos pateiktos 1.2.1 lentelėje.

1.2.1 lentelė. Polimerų VI ir VII molekulinių siėtų chromatografijos, DSK ir TGA duomenys

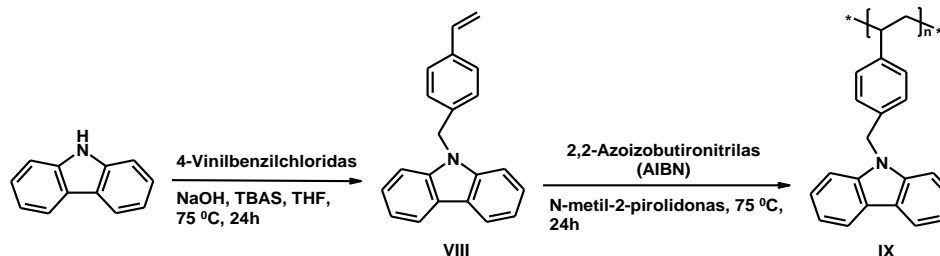
Polimeras	M_n	M_w	PDI	T_s^a , $^\circ\text{C}$	$T_{des-5\%}^b$, $^\circ\text{C}$
VI	9230	7040	3,93	232	448
VII	36300	15300	2,17	227	411

^a Stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 atmosferoje; ^b 5% Masės nuostolių temperatūra ($T_{des-5\%}$) nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$, N_2 atmosferoje.

Gauti dideli PDI aiškinami tuo, jog buvo gana blogas monomerų IV ir V tirpumas polimerizacijai naudotame tirpiklyje – N-metil-2-pirolidone. Polimerai VI ir VII geba egzistuoti stikliškoje būsenoje, jų stiklėjimo temperatūros (toliau tekste – T_s) atitinkamai lygios $227\text{ }^\circ\text{C}$ iki $232\text{ }^\circ\text{C}$. Taip pat ištirtos šių polimerų optinės ir fotofizikinės savybės iš palietų polimero sluoksnių. Polimerai VI ir VII pasižymi panašia absorbcija ilgabangėje srityje, atitinkamai 293 nm ir 295 nm . Polimerų VI ir VII fluorescencijos maksimumai (toliau tekste – λ_{em}), iš polimero amorfinio sluoksnio, atitinkamai lygūs 408 nm bei 377 nm . Pastebimas polimero VI λ_{em} poslinis ilgesnių bangų pusėn.

2014 m. E. Zaleckas ir bendraautoriai publikavo straipsnį, kuriame buvo aprašytas elektroaktyvus, karbazolilfragmentą turintis polimeras ir dėl savo tinkamų savybių buvo pritaikytas kaip OLED komponentas [12]. Pirmiausia, monomas 9-(4-vinilbenzil)-karbazolas (VIII) buvo gautas karbazolui reaguojant su 4-vinilbenzilchloridu (1.2.3 schema). Pastarajam vykdant radikalinę

polimerizaciją su iniciatoriumi AIBN, buvo gautas homopolimeras poli(9-(4-vinilbenzil)karbazolas) (**IX**).



1.2.3 schema. Poli(9-(4-vinilbenzil)-karbazolo) (**IX**) sintezė

Polimero **IX** M_n ir M_w nustatytos MSC metodu. Terminės savybės tyrinėtos DSK ir TGA metodais. Gauti duomenys pateikti 1.2.2 lentelėje. Šis polimeras geba egzistuoti stikliškoje būsenoje, jo T_s lygi 139 °C.

1.2.2 lentelė. Polimero **IX** molekulių sietų chromatografijos, DSK ir TGA duomenys

Polimeras	M_n	M_w	PDI	$T_s^a, ^\circ C$	$T_{des-5\%}^b, ^\circ C$
IX	2570	2880	1,10	139	305

^a Stiklėjimo temperatūra (T_s) nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b 5% masės nuostolių temperatūra ($T_{des-5\%}$) nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje.

Ištirtos šio polimero optinės ir fotofizinės savybės iš praskiestų tetrahidrofurano (toliau tekste – THF) tirpalų. Polimero **IX** absorbcijos maksimumai (toliau tekste – λ_{abs}) ilgabangėje srityje išsidėsto ties 330 nm ir 343 nm. Lyginant juos su monomero λ_{abs} jie išlieka tie patys. Tiek polimero, tiek monomero THF tirpalai fluorescuoja mėlynai-violetinėje spektro dalyje. Fluorescencijos maksimumai yra tokie patys, t.y. $\lambda_{em} = 364$ nm. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytas polimero **IX** jonizacijos potencialas (toliau tekste – I_p), kurio vertė yra 6,0 eV.

Dėl gerų terminių ir fotoelektrinių savybių, buvo sukonstruotas organinis šviesos diodas: ITO/PEDOT:PSS/polimeras **IX** su 10% Ir(ppy)₂(acac)/SPPO13/LiF/Al. Indžio alavo oksidas (toliau tekste – ITO) tarnavo kaip anodas, o aliuminis (toliau tekste – Al) buvo katodas. Laidus poli((3,4-etilendioksitiofenas):poli(stirensulfonato)) (PEDOT:PSS) sluoksnis pagerina skylių injekciją, polimeras **IX** su jame disperguotu fosforescuojančiu bis(2-fenilpiridino)(acetilacetono)iridžio (III) (Ir(ppy)₂(acac)) junginiu tarnauja kaip elektrofosforescuojantis sluoksnis. 2,7-Bis(difenilfosforil)-9,9'-spirobi(flourenas) (SPPO13) yra naudojamas kaip elektronų transportuojantis sluoksnis. Prieš katodą užgarintas ličio fluorida (toliau tekste – LiF) sluoksnis pagreitina elektronų injekciją į įrenginį. Žaliai fosforescuojančio daugiasluoksnio organinio šviesos diodo charakteristikos: prietaiso įjungimo įtampa – 4,9 V, skaitis siekia 1920 cd/m², fotometrinis efektyvumas – ~7,5 cd/A.

2010 m. moksliniame žurnale *Reactive & Functional Polymers* buvo publikuota 9-aril[3,3`]-bikarbazolilfragmentus turinčių monomerų bei polimerų sintezė ir savybės [13]. Daugiapakopės sintezės metu gauti monomerai, turintys reaktyvias osetanilgrupes, buvo polimerinami katijoninės polimerizacijos metu, kaip iniciatoriumi naudojant boro trifluorido ir dietileterio kompleksą ($\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$). Polimerizacijos sąlygos pateiktos 1.2.4 schemeje. Mažamolekulinė frakcija pašalinta ekstrahuojant metanolio Soksleto aparate. Polimerų **XII** ir **XIII** M_n ir M_w nustatytos MSC metodu, atitinkamai M_n vertės yra 7310 ir 3480, o PDI – 2,2 ir 2,8. Susintetintų polimerų terminės savybės ištirtos DSK ir TGA metodais. Šių polimerų 5% masės nuostolių temperatūra (toliau tekste – $T_{des-5\%}$) viršija 460 °C. Polimerai **XII** ir **XIII** pasižymi aukštomis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis, atitinkamai lygiomis 154 °C ir 178 °C.

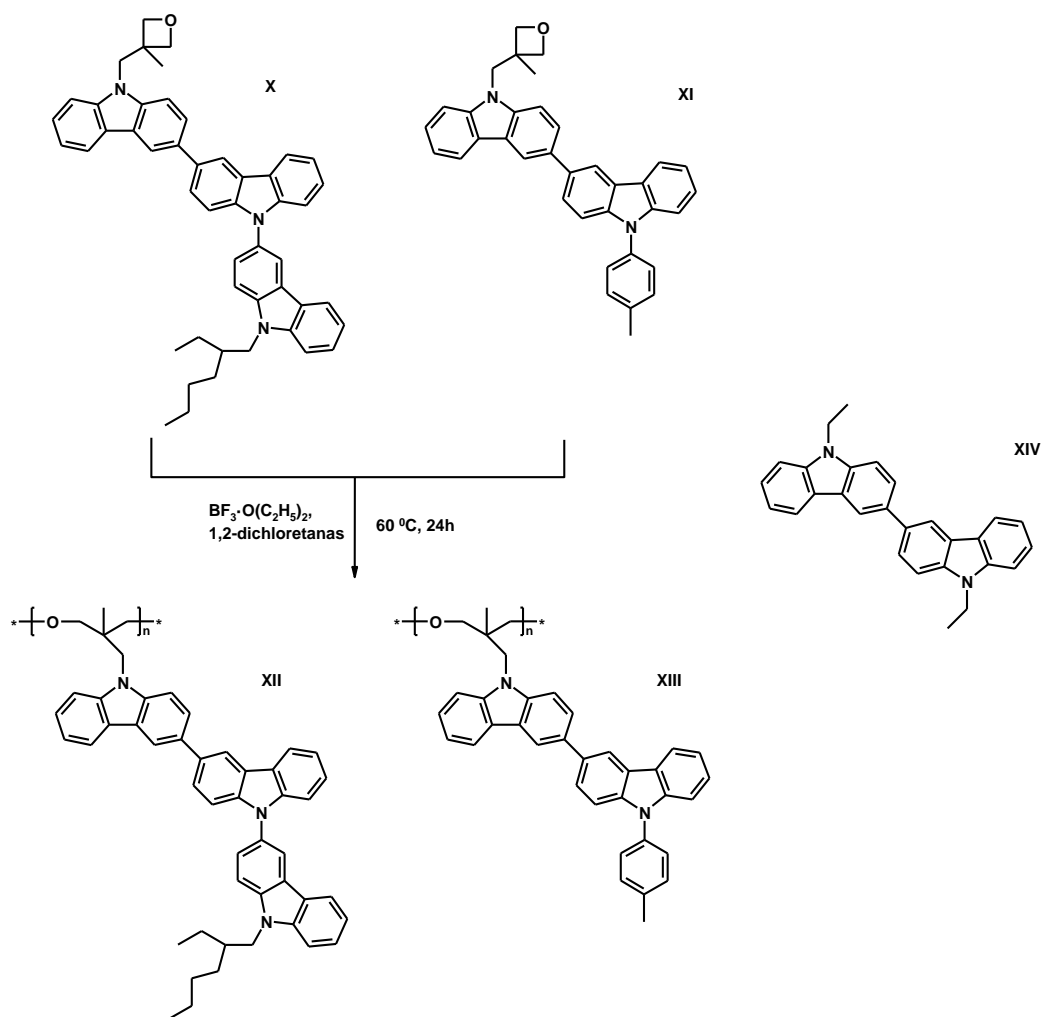
Užrašyti tiek monomerų, tiek polimerų absorbcijos (toliau tekste – UV) ir fluorescencijos (toliau tekste – FL) spektrai iš praskiestų THF tirpalų, kurie buvo lyginti su 9,9`-dietil-3,3`-bikarbazolilo (1.2.4 schema, **XIV** junginys) atitinkamais spektrais. Duomenys pateikti 1.2.3 lentelėje. Pastebime, kad tiek monomerų, tiek polimerų UV ir FL maksimumai beveik sutampa su lyginamojo junginio **XIV** duomenimis. Šie duomenys patvirtina, kad elektronų konjugacija per bikarbazolilfragmento azoto atomo elektronų porą yra gana silpna.

1.2.3 lentelė. Junginių **X–XIV** praskiestų tirpalų UV ir FL charakteristikos bei jų sluoksnių I_p

Junginys	λ_{abs}^a, nm	λ_{em}^a, nm	I_p, eV
X	239, 302	393, 412	5,4
XI	244, 302	378, 405	5,2
XII	239, 303	391, 409	5,4
XIII	243, 303	390, 408	5,6
XIV	227, 286	410	5,5

^a Junginių praskiestų THF tirpalų absorbcijos bei fluorescencijos spektrų maksimumai (10^{-6} M).

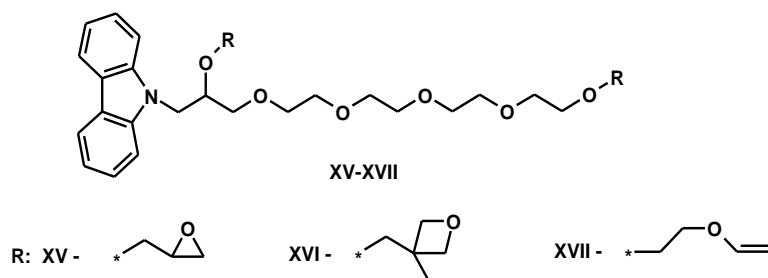
Kserografiniu lėkio trukmės metodu vakuume buvo įvertintos monomerų **X–XI** krūvininkų transporto savybės. Šių junginių molekulinų dispersijų bisfenolio polikarbonate-Z (toliau tekste – PK-Z) skylių dreifinių judrių reikšmės svyruoja nuo 10^{-6} iki 10^{-5} $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$. Polimerų I_p reikšmės pateiktos 1.2.3 lentelėje.



1.2.4 schema. Junginių X–XIV stuktūra ir sintezė

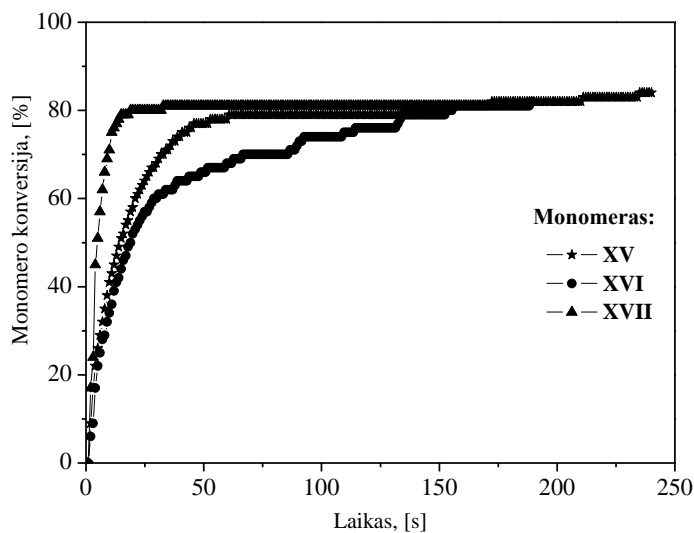
Polimerų **XII** ir **XIII** krūvininkų pernašos savybės taip pat tirtos ir dvisluoksniuose organiniuose šviesos dioduose. Jų stuktūra: ITO/polimeras **XII** arba **XIII**/Alq₃/LiF/Al. Prietaisuose vienas iš polimerų buvo naudojamas kaip skyles transportuojantis sluoksnis, o 8-hidroksichinolino aliuminis (Alq₃) naudotas kaip elektroliuminescuojantis/elektronus transportuojantis sluoksnis. Prietaiso katodas buvo sudarytas iš Al bei plono LiF sluoksnio, o plonas ITO sluoksnis naudotas kaip anodas. Įjungus įtampą, emisija vyksta iš Alq₃ sluoksnio, sklaidžiant žalią šviesą, kurios emisijos maksimumas yra 520 nm. Prietaisų įjungimo įtampa svyruoja nuo 3–3,5 V, fotometrinis efektyvumas – nuo 3 iki 3,6 cd/A, o maksimalus skaitis siekia 14000 cd/m².

S. Lengvinaitė su bendraautoriais tyrinėjo vieną karbazolo fragmentą turinčių monomerų fotoinicijuotą tinklinimą [14]. Monomerai turėjo funkcines epoksi- (**XV**), oksetanil- (**XVI**) ir viniloksigrupes (**XVII**) (1.2.5 schema).



1.2.5 schema. Monomerų XV–XVII stuktūros

Visi monomerai **XV–XVII** kambario temperatūroje buvo skysti, todėl jie buvo naudojami sluoksnio formavimui be tirpiklio. Paruoštų bandinių sluoksnių ant stiklo fotopolimerizacija vykdyta oro aplinkoje, UV spindulių šaltinis – gyvsidabrinė lempa, šviesos intensyvumas – 20 mW/cm². Švitinimo trukmė truko iki 4 min. Monomerai tinklinti sluoksnyje, naudojant fotoiniciatorių – trifenilsulfonio heksafluorantimonatą (4 sv.% nuo monomero masės). Monomerų fotoinicijuoto tinklinimo metu, intraraudonosios spektroskopijos (toliau tekste – FT-IR) metodu, buvo registruojama funkcinų grupių signalų pokyčiai spektre. Funkcinių grupių konversija įvertinta pagal oksiranilgrupių (780–760 cm⁻¹), oksetanilgrupių (873–808 cm⁻¹) ir vinilgrupių (1640–1560 cm⁻¹) atitinkamų signalų plotą. Tyrinėjant kinetiką, pastebėta, jog didžiausias polimerizacijos greitis yra monomero **XVII** su viniloksigrupėmis (1.2.1 pav.). Tačiau visų monomerų **XV–XVII** galutinė konversija yra panaši ir svyruoja nuo 81% iki 84%. Didelis susiūtų plėvelių netirpios frakcijos kiekis (apie 99%), parodo, jog plėvelės yra pilnai sutinklintos, t.y. neturi monomerų ir oligomerų likučių.



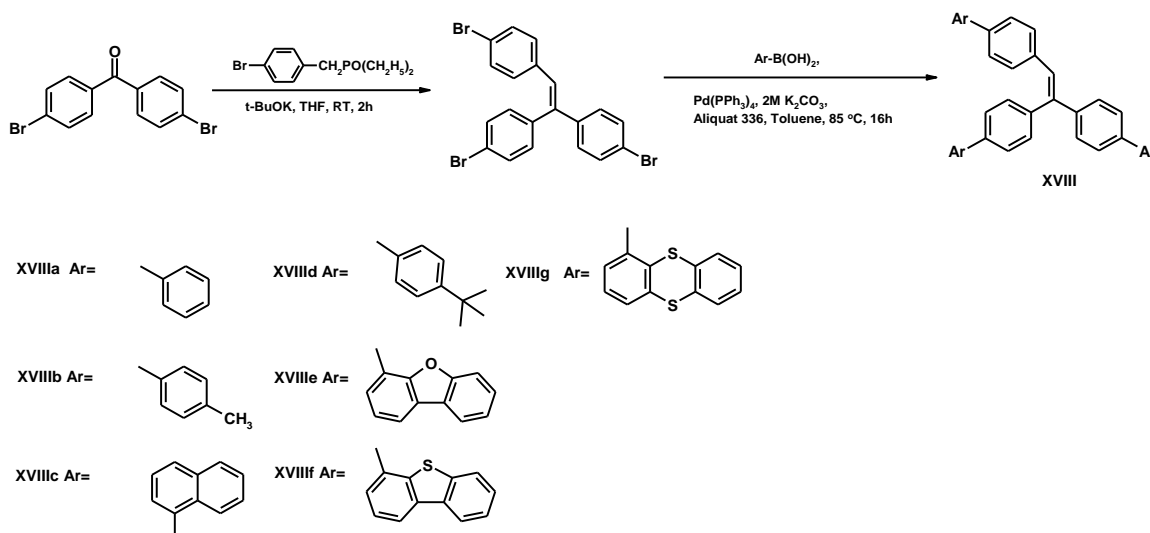
1.2.1 pav. Monomerų XV–XVII konversijos priklausomybė nuo švitinimo laiko

Iš monomerų **XV–XVII** gauti tinklinti sluoksniai yra elastingi aplinkos temperatūroje, kadangi jų sluoksnių T_g yra žemos ir išsidėsto intervale 7–10 °C. Gautų tinklintų sluoksnių I_p buvo nustatyti užrašius elektronų fotoemisijos ore spektrus. Tinklintų junginių **XV** ir **XVI** plėvelių reikšmės labai artimos ir lygios 5,7 eV, o junginio **XVII** tinklinto sluoksnio I_p siekia 5,8 eV. Tokiomis savybėmis pasižyminčios elastingos elektroaktyvios plėvelės būtų tinkamos lanksčių elektronikos prietaisų formavimui [1].

1.3. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentą turintys junginiai

Tri- ir tetrafeniletileno dariniai yra mažai ištirta junginių klasė, kurie gali būti panaudoti formuojant optoelektroninių prietaisų struktūras [15]. Junginiai, turintys šiuos fragmentus geba formuoti molekulinis stiklus, pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir dideliu fluorescencijos kvantiniu našumu.

Bingjia Xu ir kiti bendraautoriai susintetino naujus trifeniletileno darinius (1.3.1 schema), kurie buvo panaudoti elektroluminescencinių prietaisų struktūrose [16]. Junginys **XVIII** buvo susintetintas atliekant Wittig-Horner reakciją, naudojant bis(4-bromfenil)metanoną ir dietil-4-brombenzilfosfatą. Vėliau prie junginio **XVIII**, vykdant paladžio katalizuojamas Suzuki kopuliavimo reakcijas ir naudojant arilboro rūgštis, buvo susintetinti junginiai **XVIIIa-g**. Jų išeigos siekė nuo 42% iki 74%.



1.3.1 schema. Trifeniletileno darinių **XVIIIa–g** sintezė

Susintetintų junginių **XVIIIa–g** terminės savybės buvo ištirtos DSK ir TGA metodais, charakteristikos pateiktos 1.3.1 lentelėje. Visi **XVIIIa–g** junginiai pasižymi aukštomis T_g reikšmėmis. Junginiai **XVIIIa–c** po sintezės išskirti kaip amorfinės medžiagos, kurių lydimosi

temperatūros (toliau tekste – T_{lyd}) yra gana aukštos, atitinkamai 198 °C, 227 °C ir 249 °C. Tuo tarpu junginiai **XVIII d–g** išskirti kaip amorfinės medžiagos. Visi trifeniletileno dariniai **XVIII a–g** yra termiškai stabilūs, jų $T_{des-5\%}$ reikšmės išsidėsto intervale nuo 361 °C iki 508 °C. Aukščiausių terminiu stabilumu pasižymėjo **XVIII f** junginys.

1.3.1 lentelė. Junginių **XVIII a–g** DSK ir TGA duomenys

Junginys	T_s^a , °C	T_{lyd}^a , °C	$T_{des-5\%}^b$, °C
XVIII a	70	198	361
XVIII b	76	227	376
XVIII c	119	249	376
XVIII d	95	-	427
XVIII e	124	-	495
XVIII f	134	-	508
XVIII g	145	-	494

^a Nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b Nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje.

Junginių **XVIII a–g** praskiestų tirpalų THF ir plėvelių optinės charakteristikos pateiktos 1.3.2 lentelėje. Junginių UV absorbcijos maksimumai išsidėstę nuo 330 nm iki 345 nm bangų srityje. Junginių fluorescencijos spektrų maksimumai išsidėstę 454–467 nm intervale, o sluoksniuose 452–462 nm.

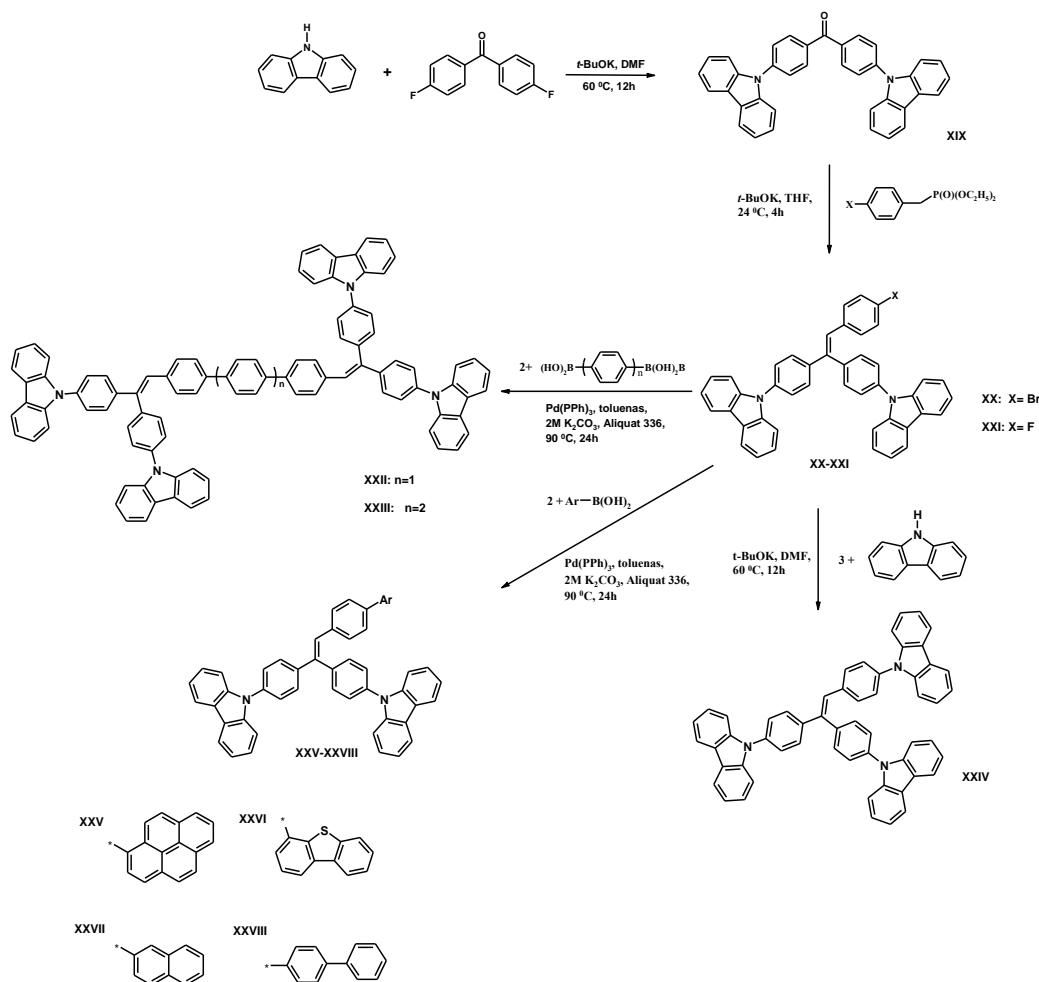
1.3.2 lentelė. Junginių **XVIII a–g** optinės charakteristikos

Junginys	λ_{abs}^a , nm (THF)	λ_{em}^a , nm (THF)	λ_{em}^b , nm (sluoksnis)
XVIII a	338	454	456
XVIII b	342	454	459
XVIII c	342	459	460
XVIII d	331	455	452
XVIII e	345	467	462
XVIII f	340	462	456
XVIII g	330	457	453

^a Junginių praskiestų tirpalų THF absorbcijos bei fluorescencijos spektrų maksimumai (10⁻⁶ M). ^b Junginių sluoksnių fluorescencijos spektrų maksimumai.

Dėl intensyvios mėlynos šviesos emisijos ir aukšto terminio stabilumo buvo sukonstruotas daugiasluoksnis elektroluminescencinis įrenginys. Jo paruošimui naudoti ITO anodas ir Al katodas. Organinio šviesos diodo sandara: ITO/NPB/**XVIII e**/Alq₃/LiF/Al. Laidus 4,4'-bis(1-naftilfenilamino)bifenilo (NPB) sluoksnis naudojamas krūvininkų pernašai, **XVIII e** tarnauja kaip elektrofosforescuojantis sluoksnis, o 8-hidroksichinolino aliuminis (Alq₃) naudojamas kaip elektronus transportuojanti medžiaga. Prieš aliuminio katodą užgarintas LiF sluoksnis, kuris pagreitina elektronų injekciją į įrenginį. Mėlyną šviesą skleidžiančio daugiasluoksnio organinio šviesos diodo charakteristikos: prietaiso įjungimo įtampa – 6 V, skaitis siekia 1500 cd/m².

Zhiyong Yang ir kiti susintetino aukštoje temperatūroje stabilius ir aukštą stiklėjimo temperatūrą turinčius karbazolo darinius **XIX–XXVIII** (1.3.2 schema) [17]. Pirmiausiai, kaip pradinė medžiaga buvo susintetintas junginys **XIX**, naudojant bis(flouorfenil)metanoną ir 9H-karbazolą [18]. Junginiai **XX** ir **XXI** susintetinti Wittig-Horner`io metodu, naudojant dietil-4-brombenzilfosfatą ar dietil-4-fluorbenzilfosfatą. Junginiai **XXII** ir **XXIII** susintetinti, vykdant paladžio dariniais katalizuojamą Suzuki kopuliavimo reakciją, naudojant diarilboro rūgštis. Junginių **XXII** ir **XXIII** išeigos 49–65%.



1.3.2 schema. Junginių **XIX–XXVIII** sintezė

Terminės savybės buvo iširtos DSK ir TGA metodais. Junginių **XXII** ir **XXIII** terminės charakteristikos pateiktos 1.3.3 lentelėje. Susintetinti junginiai **XXII** ir **XXIII** pasižymi aukštomis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis, jų T_s nepriklauso nuo jungiamojo tiltelio prigimties ir yra labai artimos.

1.3.3 lentelė. Junginių XXII–XXIII DSK ir TGA duomenys

Junginys	T_s^a , °C	T_{lyd}^a , °C	$T_{des-5\%}^b$, °C
XXII	230	412	534
XXIII	231	399	496

^a Nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b Nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje.

1.3.4 lentelėje pateikti junginių XXII ir XXIII praskiestų tirpalų UV absorbcijos ir FL spektrų maksimumai bei fluorescencijos kvantiniai našumai (toliau tekste – Φ_f), naudojant standartą 9,10-difenilantracena. Tiek UV ir FL spektrų maksimumų reikšmės, tiek ir Φ_f yra panašūs.

1.3.4 lentelė. Junginių XXII–XXIII optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginys	λ_{abs}^a , nm (DCM)	λ_{em}^a , nm (DCM)	Φ_f^b , % (DCM)	Φ_f^b , % (THF)
XXII	379	488	8.5	13,0
XXIII	371	470	8.5	14,0

^a Junginių praskiestų tirpalų dichlormetane (DCM) absorbcijos bei fluorescencijos spektrų maksimumai (10⁻⁶ M).

^b Fluorescencijos kvantinis našumas (±0,1). Standartas – 9,10-difenilantracenas.

Trifeniletileno ir karbazolo darinių XXIV–XXVIII terminės bei optinės charakteristikos pateiktos 1.3.5 lentelėje.

1.3.5 lentelė. Junginių XXIV–XXVIII terminės ir optinės charakteristikos

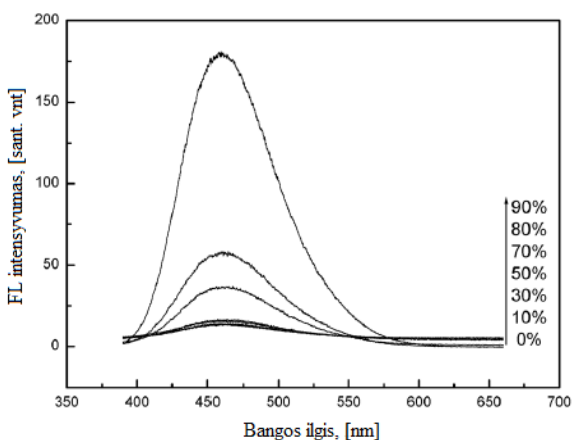
Junginys	T_s^a , °C	T_{lyd}^a , °C	$T_{des-5\%}^b$, °C	λ_{abs}^c , nm (DCM)	λ_{em}^c , nm (DCM)
XXIV	143,8	305,7	488,2	343	463
XXV	151,1	255,2	453,3	360	464
XXVI	140,2	245,7	486,1	343	464
XXVII	126,6	239,3	473,4	342	458
XXVIII	135,1	290,6	478,5	343	453

^a Nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b Nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje. ^c Junginių praskiestų tirpalų DCM absorbcijos bei fluorescencijos spektrų maksimumai (10⁻⁵ M DCM).

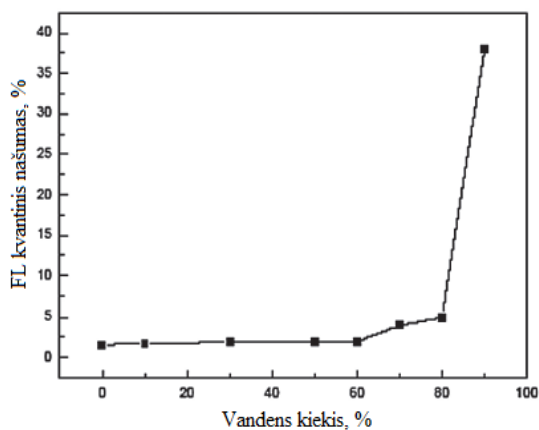
Fluorescencijos padidėjimas kietame būvyje nėra dažnai pasitaikantis reiškinys, kadangi intermolekulinės sąveikos iššaukia nespindulinį deaktyvavimą, o tai lemia emisijos mažėjimą [19]. Apie 2000-uosius metus kelios mokslininkų grupės atrado naujas, netipiškas molekulių sistemas, kuriose agregacija veikė konstruktyviai, o ne destruktiviai kaip įprastose molekulių sistemose [20,21,22]. Šios molekulės praskiestuose tirpaluose silpnai arba visai nešviečia. Pagaminus agregatus koncentruotuose tirpaluose ar palietuose grynuose sluoksniuose, jos pradeda ryškiai šviesti. Kadangi šviesos emisija buvo sukelta agregatų formavimosi, šis procesas buvo pavadintas – agregacijos indukuota emisija (toliau tekste – AIE, *angl.* aggregation – induced emission) [20]. Šis reiškinys paremtas bloga molekulių liuminescencija tirpaluose dėl molekulės sąsūky, labilių ir besisukančių pakaitų [23,24]. Agreguojantis tokioms molekulėms, sudėtinga jų forma neleidžia glaustai pakuotis, sustabdo pakaitų sukimąsi, kas nulemia išaugusią liuminescenciją. Maži matmenys (nanodalelės) kartu su patraukliomis optinėmis, fotofizikinėmis, elektroninėmis ir

mechaninėmis savybėmis skirtingai nuo paskirų molekulių ar didelio kiekio medžiagos, leidžia šias nanodaleles pritaikyti saulės elementuose, lauko tranzistoriuose, biologiniuose ir fluorescenciniuose žymekliuose, bio- ir chemijos jutikliuose [25,26,27].

Zhiyong Yang ir kt. [17] susintetino junginį **XXIV** (1.3.2 schema), kuris pasižymi AIE efektu. Šiam efektui įrodyti, buvo nuspręsta ištirti fluorescenciją įvairiuose vandens/THF mišiniuose. Pradinio junginio **XXIV** gryname THF mišinyje fluorescencijos kvantinis našumas (Φ_f) siekė tik 1,6%, naudojant 9,10-difenilantraceną kaip standartą. Šis fluorescencijos kvantinis našumas beveik nesikeitė didinant vandens kiekį iki 60% (1.3.2 pav.). Matomas staigus padidėjimas, kai vandens yra daugiau nei 80%. Fluorescencijos kvantinis našumas ($\Phi_f = 38\%$) beveik 24 kartus padidėja tada, kuomet vandens ir THF santykis yra 90:10, lyginant su kvantiniu našumu iš gryno THF tirpalo. Tai rodo, kad agregatų formavimasis prasideda pridėjus daugiau nei 80% vandens. Tai paaiškinama tuo, kad šios molekulės yra netirpios vandenyje, tad jos turi formuoti agregatus vandens/THF mišiniuose, didinant vandens kiekį.

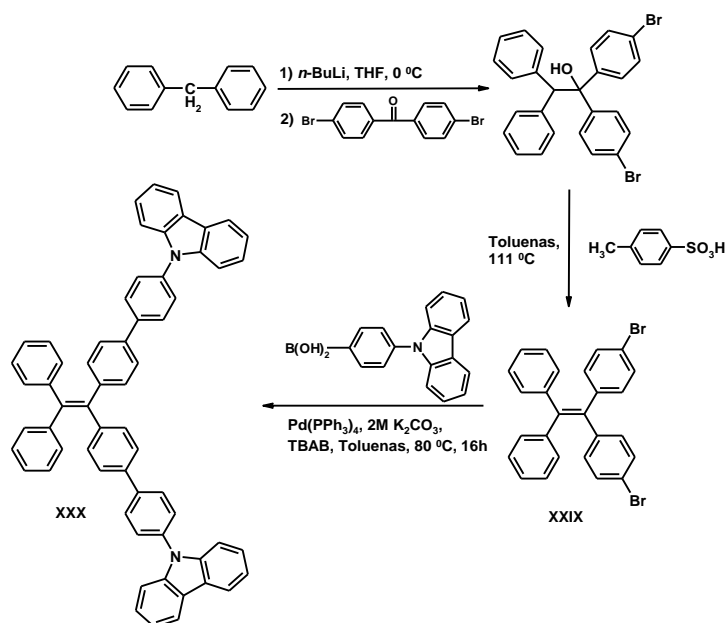


1.3.1 pav. Junginio **XXIV** FL spektras skirtingai praskiestuose vandens/THF mišiniuose



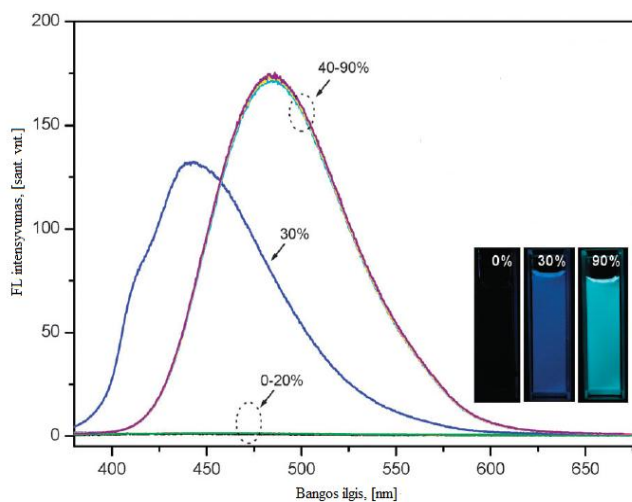
1.3.2 pav. Junginio **XXIV** kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje

2011 m. Xie Zhou ir kiti aprašė tetrafeniletileno fragmentą turintį karbazolo darinį [28]. Junginys **XXX**, gautas daugiapakopės sintezės metu, kurios eiga parodyta 1.3.3 schemeje. Pirmiausia, buvo sintetintas pradinis junginys **XXIX** atliekant reakciją su n-butilličiu ir bis(4-bromfenil)metanonu. Tarpinį junginį veikiant *p*-toluensulfonio rūgštimi, gautas bromintas tetrafeniletileno junginys. Galutinis junginys **XXX** gautas Suzuki kopuliavimo reakcijos metu, reaguojant **XXIX** ir 4-(9*H*-karbazol-9-il)-fenilboro rūgščiai, naudojant paladžio katalizatorių – tetrakis(trifenilfosfiną).



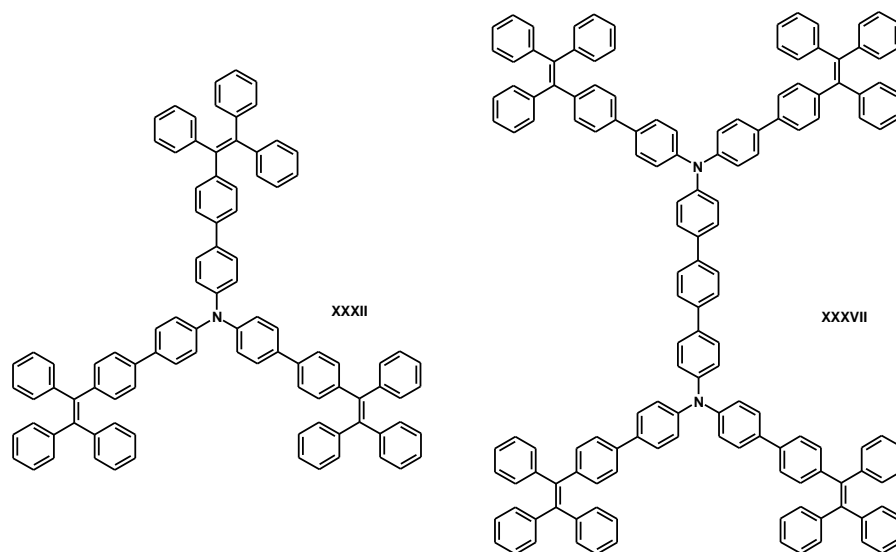
1.3.3 schema. Junginių XXIX ir XXX sintezės schema

Junginys XXX taip pat pasižymi AIE efektu. Tam, kad tai įrodyti, buvo tirti fluorescencijos ypatumai skirtingų santykių vandens ir *N, N*-dimetilformamido (toliau tekste – DMF) tirpaluose. Kaip rodo 1.3.3 paveikslas, didinant vandens kiekį fluorescencijos intensyvumas auga, taip pat pastebimas ir fluorescencijos maksimumų poslinkis į ilgesnių bangų sritį, kuomet vandens yra nuo 40% iki 90% vandens/DMF mišinyje. Staigus spektro formos pasikeitimas ir poslinkis į ilgesnių bangų pusę, aiškiai parodo naujos būsenos atsiradimą. Taip pat tai įrodo ir daryta nuotrauka, apšviečiant 365 nm UV lempa. Gryno DMF tirpale fluorescencija yra silpna, o štai pridėjus į vandens/DMF mišinį 30% ir 60% vandens, atitinkamai stebima stipriai mėlyna ir mėlynai – žalia emisija.

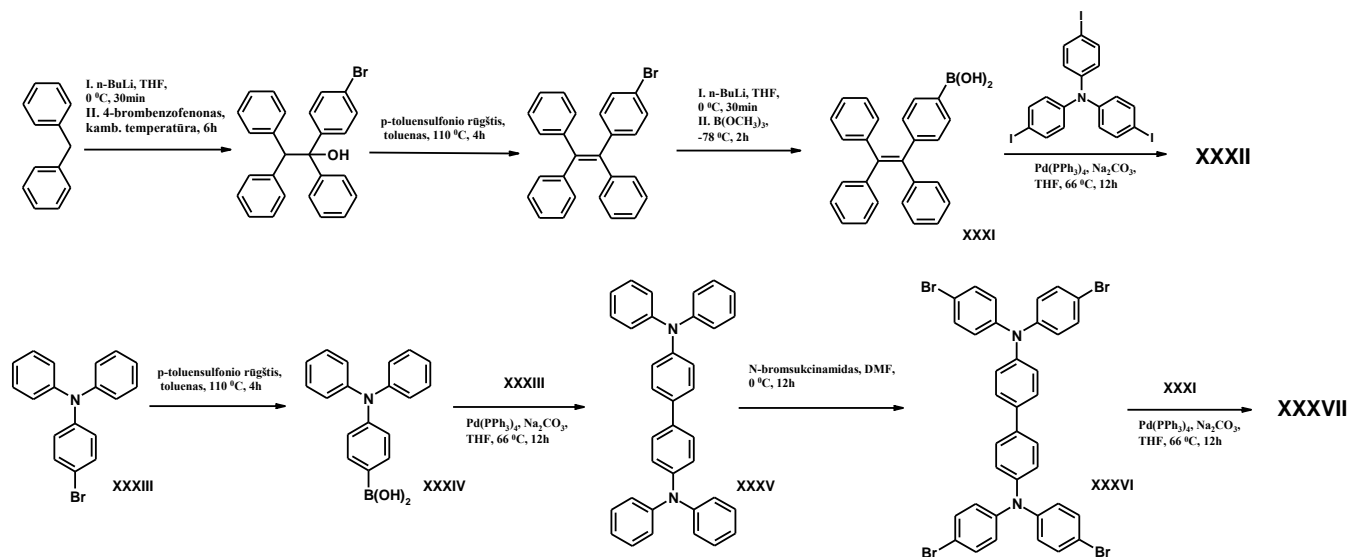


1.3.3 pav. Junginio XXX fluorescencijos spektras skirtingų santykių vandeniu/DMF tirpaluose. Nuotrauka daryta apšvietus UV lempa (365 nm), kambario temperatūroje.

2010 m. Wang Zhang Yuan ir kiti aprašė tetrafeniletileno fragmentą turinčius trifenilamino darinius [29]. Trifenilaminas pasižymi gera liuminescencija tirpaluose [30]. Junginiai **XXXI** ir **XXXII**, kurių struktūrinės formulės pateiktos 1.3.4 schemeje, gauti daugiapakopės sintezės metu, kurios eiga parodyta 1.3.5 schemeje. Junginiai **XXXII** ir **XXXVII** gauti Suzuki kopuliavimo reakcijos metu, naudojant paladžio katalizatorių – tetrakis(trifenilfosfiną).



1.3.4 schema. Junginių **XXXII** ir **XXXVII** struktūrinės formulės



1.3.5 schema. Junginių **XXXII** ir **XXXVII** sintezė

Junginių **XXXII** ir **XXXVII** absorbcijos maksimumai yra panašūs ir atitinkamai lygūs 370 nm ir 375 nm. Fluorescencijos kvantinių našumų vertės tirpale ir sluoksnyje pateiktos 1.3.6 lentelėje.

Junginiai **XXXII** ir **XXXVII** pasižymi aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu sluoksniuose, junginio **XXXVII** sluoksnyje fluorescencijos kvantinis našumas siekia 100%.

1.3.6 lentelė. Junginių **XXXII–XXXVII** fizikinės charakteristikos

Junginys	Φ_f^a , % (THF)	Φ_f^a , % (sluoksnis)
XXXII	0,42	91,6
XXXVII	0,55	100

^a Fluorescencijos kvantinis našumas ($\pm 0,1$). Standartas – 9,10-difenilntracenas.

Junginio **XXXII** $T_s = 143$ °C, o junginio **XXXVII** $T_s = 134$ °C. Šie junginiai termiškai stabilūs, jų $T_{des-5\%}$ reikšmės yra atitinkamai 359 °C ir 470 °C. Dėl aukšto terminio stabilumo ir didelių fluorescencijos kvantinių našumų sluoksniuose, buvo sukonstruotas organinis šviesos diodas: ITO/NPB (60 nm)/**XXXII** arba **XXXVII** (20 nm)/TPBi (10 nm)/Alq₃ (30 nm)/LiF (1nm)/Al (100 nm). ITO buvo naudojamas kaip anodas; TPBi yra 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas, naudotas kaip skyles blokuojantis sluoksnis; Alq₃ – kaip elektronus transportuojantis sluoksnis; NPB – kaip skyles transportuojantis sluoksnis; junginys **XXXII** naudotas kaip šviesos emisijos sluoksnis. Prietaiso katodas buvo sudarytas iš Al sluoksnio. Šviesą skleidžiančio daugiasluoksnio organinio šviestuko charakteristikos: prietaiso įjungimo įtampa – 5,4 V, skaitis siekia 1662 cd/m², fotometriniis efektyvumas – 3,1 cd/A.

Tokios pačios struktūros organinis šviesos diodas buvo sukonstruotas ir su junginiu **XXXVII**, kuris buvo naudotas šviesos emisijos sluoksniui sudaryti. Atitinkamo organinio šviesos diodo charakteristikos: prietaiso įjungimo įtampa – 4,1 V, skaitis siekia 10723 cd/m², fotometriniis efektyvumas – 8,0 cd/A.

1.4. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, kad vykdant įvairaus tipo reakcijas karbazolo dariniai gali būti lengvai modifikuojami prijungiant pakaitus į C-3 ar C-6, C-2 ar C-7, ir reaktyvias funkcinės grupes į N-9 karbazolo žiedo padėtis. Taip gaunami monomerai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, kurie polimerinami įvairių tipų katalitinėmis sistemomis. Panaudojus skirtingų tipų polimerizacijas, gaunamos skirtingos to pačio polimero savybės. Po polimerizacijos gaunami homogeniški ir ilgaamžius sluoksnius sudarantys, aukštos stiklėjimo temperatūros junginiai, kurie yra patvarūs amorfinėje būsenoje. Dėl šių savybių tokios medžiagos gali būti panaudotos kaip krūvininkus transportuojantys ar šviesą skleidžiantys sluoksniai elektroliuminescenciniuose prietaisuose.

Tri- ir tetrafeniletileno fragmentų panaudojimas elektroaktyviųjų medžiagų sintezei dar tik įsibėgėja ir sulaukia vis daugiau dėmesio. Šie mažamolekuliai junginiai pasižymi ne tik geromis plėvėdaros savybėmis, dideliais fluorescencijos kvantiniais našumais, bet ir agregacijos sukelta emisija. Tokių junginių fluorescencijos kvantiniai našumai, dėl tirpiklių mišinyje susidariusių agregatų, išauga dvigubai, lyginant su tirpalu. Tokie junginiai, kaip multifunkciniai, gali būti įdomūs optoelektronikos įrenginių ar cheminių jutiklių kūrime.

2. MEDŽIAGOS IR METODAI

2.1. Naudota įranga

Masių spektroskopija (MS)

Masių spektrai buvo užrašyti naudojant masių spektrometrą *Waters ZQ 2000*. Spektrai užrašyti cheminės jonizacijos būdu (APCI⁺), atmosferos slėgyje. Bandinių paėmimo konuso įtampa yra 25 V.

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti *Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System* spektrofotometru. Mėginiai buvo supresuoti į tabletes su KBr arba paskleisti ant gryno KBr tabletės paviršiaus. Banginė skalė v sugraduota cm⁻¹.

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (¹H BMR ir ¹³C BMR) spektrai buvo užrašyti *Bruker AvanceIII* (700 MHz (¹H) ir 400 MHz (¹H), 100 MHz (¹³C)) spektrofotometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta naudojant deuterintą chloroformą (CDCl₃).

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Perkin Elmer Lambda 35* spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencinė spektroskopija

Bandinių tirpalų bei sluoksnių fluorescencijos spektrai THF užrašyti *Hitachi MPF-4* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis (λ) matuojamas nm. Gauti spektrai buvo normalizuoti.

Fluorescuojantys agregatai buvo formuojami precipitacijos metodu tirpikliuose su skirtingu vandens ir THF tūrio santykiu. Pradžioje buvo padaromas žinomos koncentracijos ($c = 10^{-5}$ M) tiriamojo junginio koncentruotas tirpalas. Kiekviena kiuvetė pripildoma atitinkamu THF ir distiliuoto vandens kiekiu. Šiuose tyrimuose buvo naudotos 0%, 10%, 20%, 30%, 40%, 50%, 60%, 70%, 80%, 90% H₂O tūrio dalys THF/H₂O mišinyje. Fluorescencijos kvantinis našumas buvo

matuojamas iš palietų sluoksnių, THF ar THF/H₂O tirpalų. Kaip standartas naudotas chinino sulfato tirpalas 0,1 M sieros rūgštyje, kurio kvartinis našumas $\Phi_f = 0,53 \pm 0,023$. Medžiagų Φ_f įvertinti buvo naudotas integruojančios sferos metodas [31].

Lydimosi temperatūros nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija (DSK) ir termogravimetrinė analizė (TGA)

DSK kreivės užrašytos *Netzch STA 409 PC Luzz* aparatu, medžiagas kaitinant 10 °C/min greičiu. Termogravimetrinė analizė atlikta *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* aparatu. Visi bandiniai tirti azoto aplinkoje, o duomenys apdoroti kompiuteriu.

Krūvininkų judrio matavimai (μ)

Dreifinis krūvininkų judris nustatytas krūvininkų ekstrakcijos tiesiai kylančia įtampa metodu (*CELIV*). Bandiniai matavimams paruošti liejant sluoksnius iš tiriamų junginių tirpalų chloroforme kartu su inertiniu polimeru (bisfenolio Z polikarbonatu), maišant juos santykiu 70:30, arba gryną medžiagų tirpalų chloroforme. Norint išvengti kristalizacijos, sluoksniai po liejimo buvo džiovinami kambario temperatūroje keletą valandų.

Elektrinis laukas sukuriamas vainikinio išlydžio metu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje apšviečiant impulsais, kuriuos skleidžia lazeris (impulso trukmė yra 25 ps, bangos ilgis 355 nm). Judris apskaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_0 t_i$, čia: d – sluoksnio storis, μm ; U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu, V; t_i – lėkio laikas, kuris nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje.

Jonizacijos potencialo (I_p) matavimas

Junginių jonizacijos potencialai išmatuoti fotoemisijos ore metodu. Plėvelės gautos paliejus medžiagos tirpalą THF ant laidžios aliuminio plokštelės su laidžiu adheziniu metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero sluoksniu, kurių storis 11–13 μm . Prijungus nuolatinę 300 V įtampą ir apšvitinus skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote, išmatuotas fotosrovės stipris ir ekstrapoliuojant į $h\nu$ ašį nustatytos I_p vertės. Jonizacijos potencialo vidutinė standartinė paklaida su 95% patikimumu yra 0,04 eV.

Molekulinių sietų chromatografija

Molekulinių sietų chromatografijos metu nustatyta gautų polimerų vidurkinės santykinės molekulinės masės. Matuota skysčių chromatografu, kuris susideda iš *VISCOTEK VE 1122* siurblio, *VISCOTEK VE 7510* tirpiklių degazavimo įrenginio, *ChromTech* kolonėlių termostato, trijų molekulinių sietų kolonėlių *VISCOTEK T5000+T3000+T1000* ir detektavimo sistemos, susidedančios iš *VISCOTEK VE 3580* refraktometrinio detektoriaus, *VISCOTEK UV 2600* UV spindulių detektoriaus ir šviesos sklaidos detektoriaus *VISCOTEK 270 DUAL DETECTOR*. Eliuentas – THF, srauto greitis 0,5 ml/min. Sistema kalibruota naudojant Polymer Laboratory siauros molekulinės masės polistireno (PS) pasiskirstymo standartų rinkinį (160–4000000 D). Bandinių vidutinės santykinės molekulinės masės apskaičiuotos taikant OmniSec 3.0 programinę įrangą.

Fotopolimerizacija sluoksnyje

Monomerai buvo polimerinami sluoksnyje, apšvietus UV šviesa. Buvo ruošiami tam tikro santykio monomero ir katijoninio fotoiniciatoriaus (3 sv.% nuo monomero) – ciklopentadienilfluoreno geležies (II) heksafluorfosfato – tirpalai dichloretane. Paruoštų, ant stiklo paliėtų bandinių sluoksnių fotopolimerizacija vykdyta oro aplinkoje. UV spindulių šaltinis – gyvsidabrinė lempa *Helios Italquartz s.r.l. Gr. 500 W*, šviesos intensyvumas – 310 mW/cm². Atstumas nuo UV bandinių iki švitinimo objekto – 7 cm. Švitinimo trukmė iki 60 min.

Monomerų fotoinicijuotos polimerizacijos kinetika tyrinėta infraraudonosios spektroskopijos metodu (FT-IR), fiksuojant vinilgrupių (1640–1560; 1000–650 cm⁻¹) absorbcijos juostų plotą. Monomerų konversija apskaičiuota pagal absorbcijos juostų kintamą plotą, naudojant kompiuterinę programą OPUS 7.2. Norint išvengti nukrypimų nuo gautų rezultatų, visų monomerų fotopolimerizacijos buvo atliktos tą pačią dieną ir tokiomis pačiomis sąlygomis.

OLED formavimas

Organinių šviesos diodų struktūros: ITO/MoO₃ (5 nm)/**4b** (**5b** ar **6b**) (45 nm)/TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai: IA, IB ir IC);

ITO/MoO₃ (5 nm)/m-MTDATA (70 nm)/**4b** (**5b** ar **6b**) (10 nm)/TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai IIA, IIB ir IIC);

ITO/MoO₃ (5 nm)/m-MTDATA:**4b** (**5b** ar **6b**) (50%:50%) (80 nm) /TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai IIIA, IIIB ir IIIC).

Organiniai šviesos diodai pagaminti vakuuminio ($1\cdot 5\cdot 10^{-6}$ mBar) užgarinimo metodu vakuuminėje spintoje, ant indžio alavo oksidu (ITO) dengto stiklo plokštelės (anodo). Molibdeno trioksidas (MoO_3) buvo naudotas kaip skylių injekcijos sluoksnis; 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas (TPBi) naudotas kaip elektronus transportuojantis ir skyles blokuojantis sluoksnis; 4,4',4''-tris(3-metilfenil(fenil)amino)trifenilaminas (m-MTDATA) naudotas kaip skyles transportuojantis ir elektronus blokuojantis sluoksnis; junginiai **4b**, **5b** ar **6b** naudoti kaip emisijos sluoksniai. Kalcio (Ca) sluoksnis, padengtas aliuminiu (Al), tarnavo kaip katodas. Organinių diodų charakteristikos: srovės įtampa buvo išmatuota naudojant *Keithley* šaltinio matuoklį; srovės tankis–skaistis išmatuoti naudojant kalibruojamą silicio fotodiodą. Fotodiodas sudarytas iš *6517B Keithley* elektrometro, efektyvumui išmatuoti. Išorinis kvantinis efektyvumas apskaičiuotas iš srovės tankio–skaisčio duomenų.

2.2. Naudotos medžiagos

Alavo(IV) chloridas (Aldrich), SnCl_4 , 99,995%

Azoto rūgštis (Chempur), HNO_3 , 65%

2,2'-Azobisisobutironitrilas (Aldrich), $[\text{CH}_3)_2\text{C}(\text{CN})]_2\text{N}_2$, 98%

4-Brombifenilas (Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_4\text{Br}$, 98%

Brometanas (Aldrich), $\text{C}_2\text{H}_5\text{Br}$, 99%

Benziltrimetilamoniochloridas (Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_2\text{N}(\text{CH}_3)_3\text{Cl}$, 97%

1-(4-Bromfenil)-1,2,2-trifeniletilenas (TCI), $\text{C}_{20}\text{H}_{15}\text{Br}$, 98%

2-(4-Bromfenil)-1,1-difeniletilenas (TCI), $\text{C}_{25}\text{H}_{19}\text{Br}$, 98%

4-Bromstirenas (Aldrich), $\text{C}_8\text{H}_7\text{Br}$, 97%

Ciklopentadienilfluoreno geležies (II) heksafluorfosfatas (Aldrich), $\text{C}_{18}\text{H}_{15}\text{F}_6\text{FeP}$, 98%

1,2-Dichlorbenzenas (Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_4\text{Cl}_2$, 99%

***N, N*-Dimetilformamidas** (Aldrich), $\text{HCON}(\text{CH}_3)_2$, 99%

Dichlormetanas (Eurochemicals), CHCl_3

Druskos rūgštis (Eurochemicals), HCl

Etilacetatas (Eurochemicals), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}_2$

Izobutilo vinilo eteris (Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$, 99%

9*H*-karbazolas (Aldrich), $\text{C}_{12}\text{H}_9\text{N}$, 99%

Kalcio hidridas (Aldrich), CaH_2 , 95%

Kalio hidroksidas (Lachema), KOH , 85%

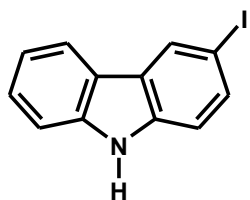
Kalio jodatas (Aldrich), KIO_3 , 99%
Kalio jodidas (Aldrich), KI , 99%
Kalio karbonatas (Lach-Ner), K_2CO_3 , 99%
Ledinė acto rūgštis (Eurochemicals), CH_3COOH
Natrio sulfatas (Fluka), Na_2SO_4 , 99%
Natrio *tret*-butoksidai (Aldrich), $(\text{CH}_3)_3\text{CONa}$, 98%
Paladžio(II) acetatas (Aldrich), $\text{Pd}(\text{OCOCH}_3)_2$, 98%
Stirenas (Aldrich), C_8H_8 , 99%
Tetrabutilamoniohidrosulfatas (Aldrich), $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{S}$, 97%
Tetrakis(trifenilfosfinas)Pd (Aldrich), $\text{Pd}((\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P})_4$, 99%
Tetrahydrofuranas (Eurochemicals), $(\text{CH}_2)_4\text{O}$
Trifenilfosfinas (Aldrich), $(\text{C}_6\text{H}_5)_3\text{P}$, 99%
Tri(dibenzilidenacetone)dipaladis(0) (Aldrich), $(\text{C}_{17}\text{H}_{14})_3\text{Pd}_2$, 97%
Tri(*o*-tolyl)-fosfinas (Aldrich), $(\text{CH}_3\text{C}_6\text{H}_4)_3\text{P}$, 97%
Tri-*tret*-butilfosfinas (Aldrich), $((\text{CH}_3)_3\text{C})_3\text{P}$, 98%
Toluenas (Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99%
Trietilaminas (Aldrich), $(\text{CH}_3\text{CH}_2)_3\text{N}$, 99%
4-Vinilfenilboro rūgštis (Aldrich), $\text{C}_8\text{H}_7\text{B}(\text{OH})_2$

Organiniai tirpikliai buvo valyti ir džiovinti pagal standartinius metodus [32].

2.3. Atliktų eksperimentų aprašymas

Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu ant *Silica gel 60 F₂₅₄* aliuminio plokštelių, kurios buvo stebimos UV šviesoje.

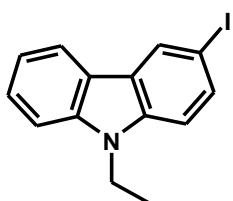
3-Jod-9H-karbazolo sintezė aprašyta literatūroje [33].



10 g (59,88 mmol) 9H-karbazolo ištirpinama 150 ml ledinėje acto rūgštyje, 500 ml apvaliadugnėje kolboje. Į tirpalą įdedama 14,91 g (89,82 mmol) kalio jodido ir porcijomis sudedama 16,66 g (77,85 mmol) kalio jodato. Reakcija vykdoma 3 h, acto rūgšties virimo temperatūroje. Gautas mišinys nudekantuojamas ir atšaldomas. Produktas nufiltruojamas ir perkristalizuojamas iš izopropanolio. Gauti baltos spalvos kristalai.

Išėiga: 11,0 g (63%), M = 293 g/mol (C₁₂H₈IN), T_{lyd.} = 192–193 °C.

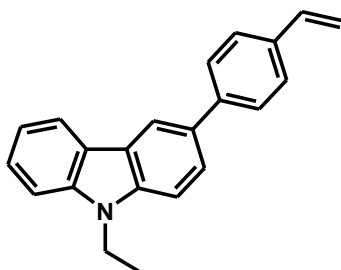
3-Jod-9-etilkarbazolo (IEtKz) sintezė aprašyta literatūroje [34].



250 ml apvaliadugnėje kolboje, 10 ml acetono, ištirpinami 2 g (6,83 mmol) 3-jod-9H-karbazolo 10 ml acetono. Įdedamas tarpfazinis katalizatorius – tetrabutilamoniohidrosulfatas (TBAS), įlašinamas 0,80 ml (10,27 mmol) brometanas. Po to porcijomis sudedama 1,34 g (23,92 mmol) kalio šarmo ir 0,94 g (6,81 mmol) kalio karbonato. Reakcija vykdoma 1 valandą acetono virimo temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas dichlormetanu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Susidaro balkšvos spalvos kristalai.

Išėiga: 1,6 g (79%), M = 321 g/mol (C₁₄H₁₂IN), T_{lyd.} = 82–84 °C.

3-(4-Vinilfenil)-9-etilkarbazolas (1) susintetintas pagal Suzuki kopuliavimo metodą, aprašytą literatūroje [35].



Į triaklę 250 ml kolbą sudedama 0,5 g (1,55 mmol) IEtKz, 0,46 g (3,11 mmol) 4-vinilfenilboro rūgšties ir tarpfazinio katalizatoriaus tetra-n-butilamonio chlorido (PTC). Atliekamas degazavimas, t.y.: vakuumuojama, po to leidžiamas argonas ir taip išstumiamas oras. Po to supilama 36 ml tolueno ir 8 ml (6,22 mmol) 2 M K₂CO₃. Degazavus 3 kartus, sudedami 0,01 ml (0,03 mmol) tetrabutilfosfino ((t-Bu₃)P) ir 0,18 g (0,15 mmol) tetrakis(trifenilfosfino) (Pd(PPh₃)₄) katalizatoriai. Degazavimas kartojamas 3 kartus. Reakcija vykdoma tolueno virimo temperatūroje, 24 valandas. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu, ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas – heksanas:etilacetatas (20:1)). Gauti baltos spalvos kristalai.

Išėiga: 0,15 g (30%), M = 297 g/mol (C₂₂H₁₉N), T_{lyd.} = 107–108 °C.

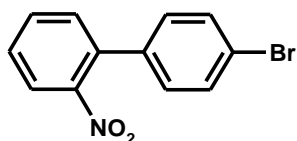
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,50 (t, J = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 4,45 (q, J = 7,2 Hz, 2H, NCH₂), 5,33 (d, J = 10,8 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,87 (d, J = 17,6 Hz, 1H, CH=CH₂), 6,78–6,88 (m, 1H, CH=CH₂), 7,29 (dd, J₁ = 14,6 Hz, J₂ = 1,2 Hz, 1H, Ar), 7,23–7,58 (m, 5H, Ar), 7,72–7,79 (m, 3H, Ar), 8,18 (d, J = 7,8 Hz, 1H, Ar), 8,37 (s, 1H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 14,1 (CH₃); 37,9 (CH₂); 108,8; 108,9; 113,6; 119,0; 119,2; 120,8; 123,3; 123,7; 125,3; 126,1; 126,9; 127,5; 132,0; 136,0; 136,8; 140,6; 141,8.

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3046 (C–H, Ar); 2976, 2931, 2869 (C–H); 1597, 1478, 1470 (C=C, Ar); 1234 (C–N); 1625, 1000, 903 (CH=CH₂); 846, 812, 748 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 298 ([M+H]⁺).

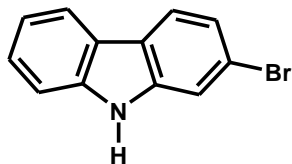
4'-Brom-2-nitrobifenilo sintezė aprašyta literatūroje [36].



20 g (85,80 mmol) 4-brombifenilo tirpinama 80 ml ledinėje acto rūgštyje, sulašinama 90 ml 65% azoto rūgšties. Reakcija vykdoma 2 valandas acto rūgšties virimo temperatūroje. Reakcijai įvykus, mišinys atvėsinaamas, iškrenta kristalai. Nufiltruojama, gausiai praplaunant distiliuotu vandeniu. Gaunami geltonos spalvos kristalai.

Išeiga: 16,84 g (95%), $M = 278 \text{ g/mol}$ (C₁₂H₈BrNO₂), $T_{\text{lyd}} = 125\text{--}126 \text{ }^\circ\text{C}$.

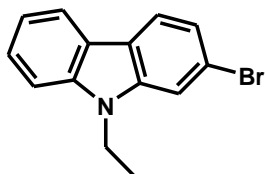
2-Brom-9H-karbazolo sintezė aprašyta literatūroje [36].



16,84 g (60,58 mmol) 4'-brom-2-nitrobifenilo tirpinama 50 ml *o*-dichlorbenzeno (*o*-DCIB). Sudedamas 39,68 g (151,45 mmol) trifenilfosfino. Reakcija vykdoma 12 valandų argono atmosferoje, 195 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, tirpiklis nudistilijuojamas, medžiaga valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuntas – heksanas:etilacetatas (10:1)). Gauti rusvos spalvos kristalai.

Išeiga: 3 g (20%), $M = 246 \text{ g/mol}$ (C₁₂H₈BrN), $T_{\text{lyd}} = 248\text{--}250 \text{ }^\circ\text{C}$.

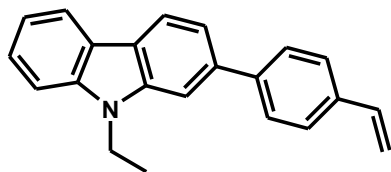
2-Brom-9-etilkarbazolo (BrEtKz) sintezė aprašyta literatūroje [34].



250 ml apvaliadugnėje kolboje, 25 ml acetono, ištirpinama 1,5 g (6,07 mmol) 2-brom-9H-karbazolo 25 ml acetono. Įdedama katalizatoriaus TBAS ir įlašinama 0,70 ml (9,11 mmol) brometano. Porcijomis sudedama 1,19 g (21,25 mmol) kalio šarmo ir 0,84 g (6,08 mmol) kalio karbonato. Reakcija vykdoma 1 valandą, acetono virimo temperatūroje. Reakcijai pasibaigus, mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojama dichlormetanu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Gauti pilkšvos spalvos kristalai.

Išeiga: 0,6 g (36%), $M = 274 \text{ g/mol}$ (C₁₄H₁₂NBr), $T_{\text{lyd}} = 85\text{--}87 \text{ }^\circ\text{C}$.

2-(4-Vinilfenil)-9-etilkarbazolas (2)



Į triaklę 250 ml kolbą sudedama 0,5 g (1,82 mmol) BrEtKz, 0,53 g (3,58 mmol) 4-vinilfenilboro rūgšties ir tarpfazinio katalizatoriaus PTC. Atlikus degazavimą, supilama 36 ml tolueno ir 9 ml (7,24 mmol) 2 M K₂CO₃. Degazavus dar 3 kartus sudedami 0,01 ml (0,03 mmol) (*t*-Bu₃)P ir 0,21 g (0,18 mmol) Pd(PPh₃)₄

katalizatoriai. Degazavimas kartojamas. Reakcija vykdoma 24 valandas, tolueno virimo temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu, ekstrahuojamas etilacetatu, ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Medžiaga valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas – heksanas). Gauti baltos spalvos kristalai.

Išeiiga: 0,17 g (34%), M = 297 g/mol (C₂₂H₁₉N), T_{lyd} = 133–134 °C.

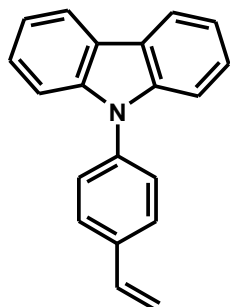
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,51 (t, J = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 4,48 (q, J = 7,2 Hz, 2H, NCH₂), 5,32 (d, J = 10,8 Hz, 1H, CH=CH₂), 5,90 (d, J = 17,6 Hz, 1H, CH=CH₂), 6,79–6,89 (m, 1H, CH=CH₂), 7,29 (dd, J_1 = 15,9 Hz, J_2 = 1,2 Hz, 1H, Ar), 7,45–7,60 (m, 5H, Ar), 7,64 (s, 1H, Ar), 7,77 (d, J = 8,3 Hz, 2H, Ar), 7,18 (d, J = 7,4 Hz, 2H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 14,1 (CH₃); 37,8 (CH₂); 107,0; 108,7; 114,0; 118,6; 119,2; 120,7; 120,9; 122,5; 123,0; 125,9; 126,9; 127,9; 136,6; 136,7; 138,9; 140,7; 141,9.

IR (KBr), v. (cm⁻¹): 3054 (C–H, Ar); 2976, 2931 (C–H); 1597, 1457, 1442 (C=C, Ar); 1224 (C–N); 1625, 997, 907 (CH=CH₂); 841, 748, 723 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 298 ([M+H]⁺).

9-(4-Vinilfenil)-karbazolas (3) buvo susintetintas pagal Buchwald–Hartwig metodą, aprašytą literatūroje [37].



0,20 g (0,22 mmol) tri(dibenzilidenacetono)dipaladžio (Pd(dba)₃) ir 0,046 ml (0,21 mmol) (*t*-Bu)₃P maišoma 15 ml sauso tolueno, kambario temperatūroje, argono atmosferoje. Po 10 minučių įdedama 0,12 ml (5,46 mmol) 4-bromstireno, 1,37 g (8,20 mmol) 9*H*-karbazolo, 3,14 g (32,71 mmol) natrio *tert*-butoksido (*t*-BuONa) bei įpilama 30 ml sauso tolueno. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 2 valandas. Reakcijai pasibaigus, tirpalas ekstrahuojamas dichlormetanu ir plaunamas distiliuotu vandeniu.

Dichlormetano tirpalas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, filtruojamas ir tirpiklis nudistilijuojamas. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas). Gauti baltos spalvos kristalai.

Išėiga: 0,9 g (61%), $M = 269$ g/mol ($C_{20}H_{15}N$), $T_{lyd} = 119\text{--}120$ °C.

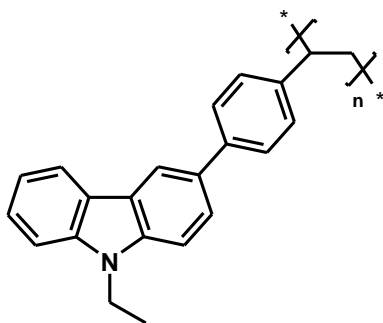
1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 5,41 (d, $J = 10,9$ Hz, 1H, $CH=CH_2$), 5,91 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H, $CH=CH_2$), 6,83–6,90 (m, 1H, $CH=CH_2$), 7,34 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H, Ar), 7,66 (m, 4H, Ar), 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar), 7,67 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar), 8,19 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 109,8; 114,8; 112,0; 120,3; 123,4; 126,0; 127,1; 127,6; 136,0; 136,7; 137,1; 140,8.

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3058 (C–H, Ar); 1594, 1513, 1452 (C=C, Ar); 1229 (C–N); 998, 985, 910 (CH=CH₂); 838, 749, 724 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 270 ([M+H]⁺).

Poli(3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas) (P1r) susintetintas pagal literatūroje aprašytą radikalinės polimerizacijos metodą [38].



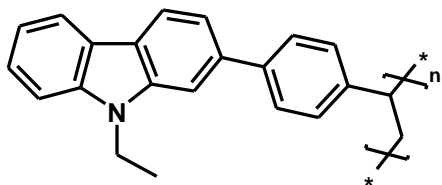
0,1 g (3,36 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**1**) ir 0,0033 g (0,020 mmol) iniciatoriaus 2,2'-azobisizobutironitrilo (AIBN) sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 50 ml Schlenk kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 0,3 ml *N*-metil-2-pirolidono (NMP). Degazavimas kartojamas 2 kartus. Reakcija vykdoma 75 °C temperatūroje, 24 valandas. Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys išsėdinamas acetone. Gautos baltos nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos acetonu.

Išėiga: 0,08 g (80%). $M_n = 10540$; $M_w = 21580$.

1H BMR (700 MHz, $CDCl_3$, δ , ppm): 0,98–1,95 (m, 5H, $-CH_2-$, $-CH_3$), 3,19–4,38 (m, 3H, $-CH-$, NCH_2), 6,32–8,27 (m, 11H, Ar).

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3047 (C–H, Ar); 2972, 2927 (C–H); 1600, 1477, 1470 (C=C, Ar); 1345, 1332 (C–H); 1232 (C–N); 802, 746, 727 (C–H, Ar).

Poli(2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolas) (P2r)



0,1 g (3,36 mmol) 2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**2**) ir 0,0033 g (0,020 mmol) iniciatoriaus AIBN sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 50 ml Schlenk kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 0,3 ml NMP. Degazavimas kartojamas 2 kartus. Reakcija vykdoma 75 °C temperatūroje, 24 valandas.

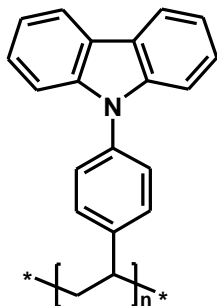
Reakcijai pasibaigus, reakcijos tirpalas išsėdinamas acetone. Gautos baltos nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos acetonu.

Išeiiga: 0,072 g (72%). $M_n = 8990$; $M_w = 16510$.

^1H BMR (700 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 0,95–1,68 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$), 2,20–3,95 (m, 3H, $-\text{CH}-$, NCH_2), 6,08–8,15 (m, 11H, Ar).

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3049 (C–H, Ar); 2972, 2925 (C–H); 1599, 1457, 1443 (C=C, Ar); 1347, 1327 (C–H); 1231 (C–N); 809, 744, 725 (C–H, Ar).

Poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolas) (P3r)



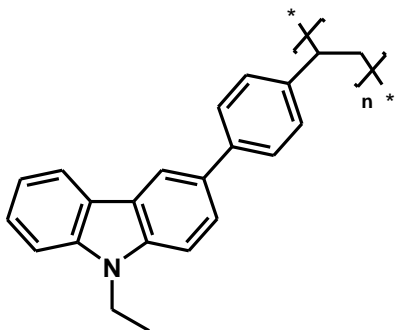
0,1 g (3,72 mmol) 9-(4-vinilfenil)-karbazolo (**3**) ir 0,0037 g (0,022 mmol) iniciatoriaus AIBN sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 50 ml Schlenk kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 0,4 ml NMP. Degazavimas kartojamas 2 kartus. Reakcija vykdoma 75 °C temperatūroje 24 valandas. Reakcijai pasibaigus, reakcijos tirpalas išsėdinamas acetone. Gautos baltos nuosėdos nufiltruojamos ir praplaunamos acetonu.

Išeiiga: 0,085 g (85 %). $M_n = 15430$; $M_w = 35790$.

^1H BMR (700 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 1,06–1,74 (m, 2H, $-\text{CH}_2-$), 1,96–3,00 (m, 1H, $-\text{CH}-$), 6,44–7,39 (m, 10H, Ar), 7,56–8,09 (m, 2H, Ar).

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3043 (C–H, Ar); 2920 (C–H); 1597, 1515, 1451 (C=C, Ar); 1334, 1314 (C–H); 1228 (C–N); 831, 746, 722 (C–H, Ar).

Poli(3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolai) (P1a, P1b, P1c) buvo susintetinti katijoninės polimerizacijos metodu [39].



Junginiai buvo gauti naudojant 2.3.1 lentelėje nurodytus reagentus. 0,1 g (3,36 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**1**) ir atitinkamo iniciatoriaus (izobutilvinilacetato (IBVAc) arba 1-(feniletil)-chlorido (PhEtCl)) 0,1M tirpalas dichlormetane buvo sudėti į iškaitintą ir argonu pripildytą 50 ml kolbą. Polimerizacija prasidėjo įdėjus 0,1M alavo (IV) chlorido (SnCl_4) tirpalą dichlormetane ir papildomą kiekį tirpiklio – CH_2Cl_2 . Kai kurių polimerizacijų metu kaip koiniciatorius naudotas etilacetatas. Kolba su reakcijos mišiniu įdedama į šaldymo vonelę, kurioje palaikoma atitinkama temperatūra. Polimerizacijai įvykus, reakcijos mišinys išsėdinamas etanolyje, centrifuga atskirtos baltos nuosėdos išdžiovinamos.

2.3.1 lentelė. Polimerų **P1a–c** sintezei naudotos medžiagos, jų kiekiai

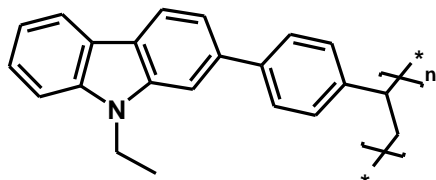
Polimeras	Iniciatoriai	Koiniciatorius	Tirpiklis	Temperatūra, °C	Laikas, h	Produkto kiekis, g (išeiga)
P1a	0,032 ml IBVAc (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,033 ml SnCl_4 (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH_2Cl_2 , 1,6 ml	0	25	0,1 (100%)
P1b	0,034 ml PhEtCl (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,034 ml SnCl_4 (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH_2Cl_2 , 1,7 ml	0	9	0,1 (100%)
P1c	0,034 ml PhEtCl (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,034 ml SnCl_4 (0,1M tirpalas dichlormetane)	Etilacetatas, 0,02 ml	CH_2Cl_2 , 1,7 ml	0	19	0,077 (77%)

Katijoninės polimerizacijos būdu gauti polimerai **P1a**, **P1b**, **P1c** buvo identifikuoti ^1H BMR, FT-IR spektroskopijos ir molekulinų sietų chromatografijos metodais. Gauti duomenys pateikti 2.3.2 lentelėje.

2.3.2 lentelė. Polimerų **P1a-c** ^1H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys

Polimeras	^1H BMR (CDCl_3 , 700 MHz), δ , ppm	IR (KBr), ν , cm^{-1}	Vidutinės skaitinės (M_n) ir masinės (M_w) molekulinės masės
P1a	1,23–1,85 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$); 3,83–4,41 (m, 3H, $-\text{CH}-$, NCH_2); 7,00–8,39 (m, 11H, Ar).	3047, 3020 (C–H, Ar); 2967, 2929 (C–H); 1601, 1479 (C=C, Ar); 1380, 1345 (C–H); 1231 (C–N); 837, 801, 746 (C–H, Ar).	$M_n = 6200$; $M_w = 9672$.
P1b	0,87–1,71 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$); 2,02–4,32 (m, 3H, $-\text{CH}-$, NCH_2); 6,53–8,28 (m, 11H, Ar).	3047, 3020 (C–H, Ar); 2968, 2929 (C–H); 1601, 1479 (C=C, Ar); 1379, 1345, 1332 (C–H); 1254, 1231 (C–N); 801, 746, 727 (C–H, Ar).	$M_n = 7100$; $M_w = 10579$.
P1c	1,21–2,19 (m, 5H, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}_3$); 2,74–4,45 (m, 3H, $-\text{CH}-$, NCH_2); 6,72–8,39 (m, 11H, Ar).	3047, 3021 (C–H, Ar); 2971, 2930 (C–H); 1601, 1487, 1478 (C=C, Ar); 1346, 1333 (C–H); 1254, 1231 (C–N); 802, 747 (C–H, Ar).	$M_n = 1700$; $M_w = 3876$.

Poli(2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolai) (P2a, P2b, P2c) buvo susintetinti katijoninės polimerizacijos metodu.



Junginiai buvo gauti naudojant 2.3.3 lentelėje nurodytus reagentus. 0,1 g (3,36 mmol) 2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**2**) ir atitinkamo iniciatoriaus (1-(feniletil)-chlorido (PhEtCl)) 0,1M tirpalas dichlormetane, buvo sudėti į iškaitintą ir argonu pripildytą 50 ml kolbą. Polimerizacija prasidėjo įdėjus 0,1M alavo (IV) chlorido (SnCl_4) tirpalą dichlormetane ir papildomą kiekį tirpiklio – CH_2Cl_2 . Kai kurių polimerizacijų metu kaip koiniciatorius naudotas etilacetatas. Kolba su reakcijos mišiniu įdedama į šaldymo vonelę, kurioje palaikoma atitinkama temperatūra. Polimerizacijai įvykus, reakcijos mišinys išsėdinamas etanolyje, centrifuga atskirtos baltos nuosėdos išdžiovinamos.

2.3.3 lentelė. Polimerų **P2a–c** sintezei naudotos medžiagos, jų kiekiai

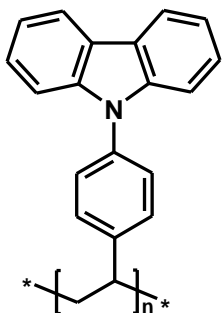
Polimeras	Iniciatoriai	Koiniciatorius	Tirpiklis	Temperatūra, °C	Laikas, h	Produkto kiekis, g (išeiga)
P2a	0,034 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH ₂ Cl ₂ , 1,67 ml	0	0,5	0,091 (91%)
P2b	0,034 ml PhEtCl (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,034 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH ₂ Cl ₂ , 1,7 ml	-30	2	0,093 (93%)
P2c	0,034 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	Etilacetatas, 0,02 ml	CH ₂ Cl ₂ , 1,7 ml	-60	5	0,064 (64%)

Katijoninės polimerizacijos būdu gauti polimerai **P2a**, **P2b**, **P2c** buvo identifikuoti ¹H BMR, FT-IR spektroskopijos ir molekulinų sietų chromatografijos metodais. Gauti duomenys pateikti 2.3.4 lentelėje.

2.3.4 lentelė. Polimerų **P2a-c** ¹H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys

Polimeras	¹ H BMR (CDCl ₃ , 700 MHz), δ, ppm	IR (KBr), ν, cm ⁻¹	Vidutinės skaitinės (<i>M_n</i>) ir masinės (<i>M_w</i>) molekulinės masės
P2a	1,25–2,14 (m, 5H, –CH ₂ –, –CH ₃); 3,58–4,48 (m, 3H, –CH–, NCH ₂); 6,61–8,14 (m, 11H, Ar).	3050, 3021 (C–H, Ar); 2968, 2930 (C–H); 1602, 1482, 1458 (C=C, Ar); 1347, 1327 (C–H); 1231 (C– N); 837, 811, 745 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 1600; <i>M_w</i> = 2752.
P2b	1,23–1,87 (m, 5H, –CH ₂ –, –CH ₃); 3,38–4,40 (m, 3H, –CH–, NCH ₂); 7,02–8,12 (m, 11H, Ar).	3022 (C–H, Ar); 2965, 2929 (C–H); 1603, 1482, 1457 (C=C, Ar); 1348, 1328 (C–H); 1261, 1231 (C–N); 810, 746 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 2170; <i>M_w</i> = 5902.
P2c	1,27–2,32 (m, 5H, –CH ₂ –, –CH ₃); 3,40–4,42 (m, 3H, –CH–, NCH ₂); 6,91–8,13 (m, 11H, Ar).	3051, 3022 (C–H, Ar); 2966, 2930 (C–H); 1602, 1483, 1458 (C=C, Ar); 1348, 1328 (C–H); 1261, 1232 (C–N); 811, 746 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 1300; <i>M_w</i> = 1807.

Poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolai) (P3a, P3b, P3c) buvo susintetinti katijoninės polimerizacijos metodu.



Junginiai buvo gauti naudojant 2.3.5 lentelėje nurodytus reagentus. 0,1 g (3,72 mmol) 9-(4-vinilfenil)-karbazolo (**3**) ir atitinkamo iniciatoriaus (1-(feniletil)-chlorido (PhEtCl)) 0,1M tirpalas dichlormetane buvo sudėti į iškaitintą ir argonu pripildytą 50 ml kolbą. Polimerizacija prasidėjo įdėjus 0,1M alavo (IV) chlorido (SnCl₄) tirpalą dichlormetane ir papildomą kiekį tirpiklio – CH₂Cl₂. Kai kurių polimerizacijų metu kaip koiniciatorius naudotas etilacetatas. Kolba su reakcijos mišiniu įdedama į šaldymo vonelę, kurioje palaikoma atitinkama temperatūra. Polimerizacijai įvykus, reakcijos mišinys išsėdinamas etanolyje, centrifuga atskirtos baltos nuosėdos išdžiovinamos.

2.3.5 lentelė. Polimerų **P3a–c** sintezei naudotos medžiagos, jų kiekiai

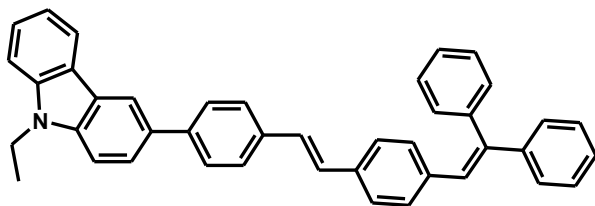
Polimeras	Iniciatoriai	Koiniciatorius	Tirpiklis	Temperatūra, °C	Laikas, h	Produkto kiekis, g (išeiga)
P3a	0,038 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH ₂ Cl ₂ , 1,9 ml	0	9	0,1 (100%)
P3b	0,038 ml PhEtCl (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,038 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	-	CH ₂ Cl ₂ , 1,9 ml	0	2,5	0,099 (99%)
P3c	0,038 ml PhEtCl (0,1M tirpalas dichlormetane); 0,038 ml SnCl ₄ (0,1M tirpalas dichlormetane)	Etilacetatas, 0,02 ml	CH ₂ Cl ₂ , 1,9 ml	0	2	0,099 (99%)

Katijoninės polimerizacijos būdu gauti polimerai **P3a, P3b, P3c** buvo identifikuoti ¹H BMR, FT-IR spektroskopijos ir molekulinį sietų chromatografijos metodais. Gauti duomenys pateikti 2.3.6 lentelėje.

2.3.6 lentelė. Polimerų P3a-c ¹H BMR, FT-IR spektrų ir vidutinių molekulinų masių duomenys

Polimeras	¹ H BMR (CDCl ₃ , 700 MHz), δ, ppm	IR (KBr), ν, cm ⁻¹	Vidutinės skaitinės (<i>M_n</i>) ir masinės (<i>M_w</i>) molekulinės masės
P3a	1,59–2,30 (m, 2H, –CH ₂ –); 3,50–4,48 (m, 1H, –CH–); 7,03–7,59 (m, 10H, Ar); 7,90–8,16 (m, 2H, Ar).	3044 (C–H, Ar); 2963, 2929 (C–H); 1602, 1514, 1453 (C=C, Ar); 1334, 1316 (C–H); 1261, 1231 (C–N); 809, 748, 724 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 3370; <i>M_w</i> = 6706.
P3b	1,57–2,33 (m, 2H, –CH ₂ –); 3,34–4,57 (m, 1H, –CH–); 6,90–7,48 (m, 10H, Ar); 7,84–8,13 (m, 2H, Ar).	3044 (C–H, Ar); 2963, 2929 (C–H); 1602, 1479, 1452 (C=C, Ar); 1334, 1316 (C–H); 1231 (C–N); 810, 748, 724 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 5370; <i>M_w</i> = 9183.
P3c	1,67–2,30 (m, 2H, –CH ₂ –); 3,60–4,48 (m, 1H, –CH–); 7,00–7,59 (m, 10H, Ar); 7,88–8,14 (m, 2H, Ar).	3044 (C–H, Ar); 2963, 2929 (C–H); 1603, 1480, 1452 (C=C, Ar); 1334, 1316 (C–H); 1232 (C–N); 811, 748, 724 (C–H, Ar).	<i>M_n</i> = 1450; <i>M_w</i> = 2523.

3-(4-(4-(2,2-Difenilvinil)stiril)fenil)-9-etilkarbazolas (4a) susintetintas pagal Heck reakcijos metodiką, aprašytą literatūroje [40].



0,30 g (1,01 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (1), 0,28 g (0,84 mmol) 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletileno, 0,012 g (0,05 mmol) paladžio (II) acetato, 0,05 g (0,18 mmol) tri(*o*-tolyl)fosfino sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 250 ml apvaliadugnę kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 8 ml *N,N*-dimetilfarmamido (DMF) ir 3 ml trietilamino (TEA). Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 4 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti šviesiai žalios spalvos kristalai.

Išeiga: 0,20 g (43%), *M* = 552 g/mol (C₄₂H₃₃N), *T_{lyd}* = 219–220 °C.

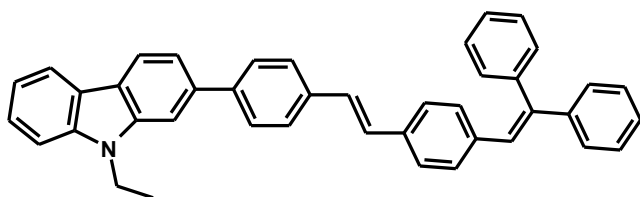
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,49 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 4,40 (q, *J* = 7,2 Hz, 2H, NCH₂), 7,01 (s, 1H, CH), 7,07 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 7,13 (d, *J* = 6,3 Hz, 2H, Ar), 7,27–7,53 (m, 15H, Ar, 2CH), 7,62 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar), 7,73–7,78 (m, 4H, Ar), 8,20 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H, Ar), 8,34 (s, 1H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 13,9 (CH_3); 37,7 (CH_2); 108,6; 108,7; 118,7; 119,0; 120,5; 123,1; 123,5; 125,0; 125,9; 126,1; 127,0; 127,4; 127,5; 127,6; 127,8; 127,9; 128,2; 128,8; 129,9; 130,4; 131,7; 135,5; 135,9; 136,8; 139,5; 140,4; 141,4; 142,6; 143,4.

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3048, 3021 (C–H, Ar); 2970, 2929 (C–H); 1597, 1456, 1443 (C=C, Ar); 1233 (C–N); 978 (*trans*, CH=CH); 801, 761, 701 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 553 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

2-(4-(4-(2,2-Difenilvinil)stiril)fenil)-9-etilkarbazolas (5a)



0,25 g (0,84 mmol) 2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**2**), 0,23 g (0,70 mmol) 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletileno, 0,012 g (0,05 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,05 g (0,18 mmol) $\text{P}(o\text{-tolyl})_3$ sudedama į išdžiovintą ir argonu

pripildytą 250 ml apvaliadugnę kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 8 ml DMF ir 2 ml TEA. Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 6 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistilijuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.

Išeiiga: 0,18 g (47%), $M = 552$ g/mol ($\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}$), $T_{\text{lyd}} = 206\text{--}207$ °C.

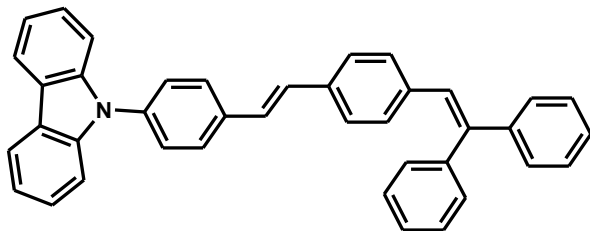
^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 1,52 (t, $J = 7,2$ Hz, 3H, CH_3), 4,46 (q, $J = 7,2$ Hz, 2H, NCH_2), 7,02 (s, 1H, CH), 7,08 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar), 7,13 (d, $J = 3,9$ Hz, 2H, Ar), 7,27–7,54 (m, 14H, Ar, 2CH), 7,52 (t, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar), 7,61–7,64 (m, 3H, Ar), 7,76 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar), 8,15 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, Ar), 8,19 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 13,9 (CH_3); 37,5 (CH_2); 106,7; 108,5; 118,3; 119,0; 120,5; 120,7; 122,3; 122,7; 125,7; 126,2; 126,9; 127,5; 127,6; 127,8; 127,8; 128,1; 128,2; 128,3; 128,8; 129,9; 130,4; 135,8; 136,2; 136,9; 138,5; 140,5; 141,4; 142,6; 143,4.

IR (KBr), ν , (cm^{-1}): 3053, 3021 (C–H, Ar); 2963, 2924 (C–H); 1598, 1488, 1477 (C=C, Ar); 1231(C–N); 975 (*trans*, CH=CH); 805, 761, 699 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 553 ($[\text{M}+\text{H}]^+$).

9-(4-(4-(2,2-Difenilvinil)stiril)fenil)-karbazolas (6a)



0,30 g (1,12 mmol) 9-(4-vinilfenil)-karbazolo (**3**), 0,31 g (0,93 mmol) 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletileno, 0,01 g (0,05 mmol) Pd(OAc)₂, 0,05 g (0,18 mmol) P(*o*-tolyl)₃ sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 250 ml apvaliadugnę kolbą.

Atlikus degazavimą, supilama 9 ml DMF ir 3 ml TEA. Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 2 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.

Išeiiga: 0,2 g (42%), M = 524 g/mol (C₄₀H₂₉N), *T*_{lyd} = 198–199 °C.

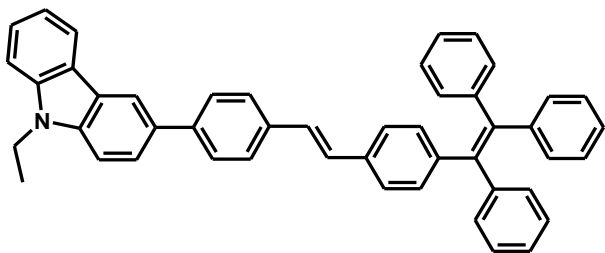
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,02 (s, 1H, CH), 7,09 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar), 7,16 (d, *J* = 4,2 Hz, 2H, Ar), 7,28–7,48 (m, 18H, Ar, 2CH), 7,57 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 7,73 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 8,19 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 109,8; 120,0; 120,3; 123,4; 126,0; 126,3; 127,2; 127,5; 127,6; 127,6; 127,8; 128,3; 128,8; 129,1; 130,0; 130,4; 135,5; 136,5; 136,8; 137,1; 140,4; 140,8; 142,8; 143,3.

IR (KBr), ν, (cm⁻¹): 3051, 3022 (C–H, Ar); 1596, 1514, 1451 (C=C, Ar); 1229 (C–N); 968 (*trans*, CH=CH); 762, 725, 699 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), *m/z* (%): 525 ([M+H]⁺).

3-(4-(4-(1,2,2-Trifenilvinil)stiril)fenil)-9-etilkarbazolas (4b)



0,30 g (1,01 mmol) 3-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (**1**), 0,50 g (1,22 mmol) 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletileno, 0,012 g (0,05 mmol) Pd(OAc)₂, 0,05 g (0,18 mmol) P(*o*-tolyl)₃ sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 250 ml apvaliadugnę kolbą. Atlikus degazavimą,

supilama 9 ml DMF ir 3 ml TEA. Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 2 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti žalsvos spalvos kristalai.

Išėiga: 0,19 g (49%), M = 627 g/mol (C₄₈H₃₇N), T_{lyd}= 249–250 °C.

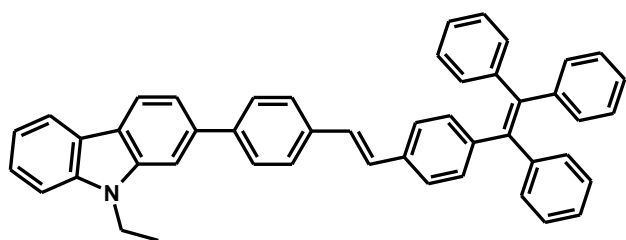
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,51 (t, J = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 4,44 (q, J = 7,2 Hz, 2H, NCH₂), 7,05–7,19 (m, 18H, Ar, 2CH), 7,21–7,31 (m, 4H, Ar), 7,45–7,54 (m, 3H, Ar), 7,62 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar), 7,73–7,78 (m, 3H, Ar), 8,20 (d, J = 7,8 Hz, 1H, Ar), 8,37 (s, 1H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 13,9 (CH₃); 37,7 (CH₂); 108,6; 108,7; 118,7; 119,0; 120,5; 123,1; 123,5; 125,0; 125,8; 126,5; 126,9; 127,4; 127,6; 127,7; 127,8; 128,0; 128,1; 131,4; 131,5; 131,8; 135,5; 139,5; 140,4; 140,6; 141,1; 141,3; 143,7; 143,8.

IR (KBr), ν, (cm⁻¹): 3051, 3023 (C–H, Ar); 2971, 2929 (C–H); 1597, 1477, 1470 (C=C, Ar); 1233 (C–N); 969 (*trans*, CH=CH); 806, 746, 703 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 628 ([M+H]⁺).

2-(4-(4-(1,2,2-Trifenilvinil)stiril)fenil)-9-etilkarbazolas (5b)



0,35 g (1,17 mmol) 2-(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolo (2), 0,40 g (0,97 mmol) 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletileno, 0,012 g (0,05 mmol) Pd(OAc)₂, 0,05 g (0,18 mmol) P(*o*-tolyl)₃ sudedama į išdžiovintą ir argono pripildytą 250

ml apvaliadugnę kolbą. Atlikus degazavimą, supilama 9 ml DMF ir 3 ml TEA. Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 3 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistiliuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti žalsvos spalvos kristalai.

Išėiga: 0,18 g (45%), M = 627 g/mol (C₄₈H₃₇N), T_{lyd}= 223–224 °C.

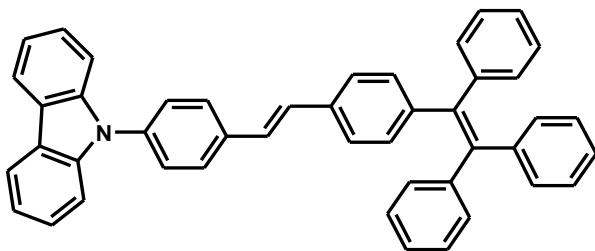
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 1,57 (t, J = 7,2 Hz, 3H, CH₃), 4,47 (q, J = 7,2 Hz, 2H, NCH₂), 7,05–7,18 (m, 18H, Ar, 2CH), 7,26–7,33 (m, 4H, Ar), 7,40–7,46 (m, 3H, Ar), 7,63 (t, J = 8,4 Hz, 3H, Ar), 7,76 (d, J = 8,4 Hz, 2H, Ar), 8,14 (d, J = 7,7 Hz, 1H, Ar), 8,19 (d, J = 8,1 Hz, 1H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 13,9 (CH₃); 37,5 (CH₂); 106,7; 108,5; 118,3; 119,0; 120,5; 120,7; 122,8; 125,9; 126,6; 126,9; 127,6; 127,7; 127,8; 128,0; 128,3; 131,4; 131,5; 131,8; 135,5; 136,2; 138,6; 140,5; 140,6; 141,1; 141,3; 143,3; 143,7; 143,8.

IR (KBr), ν, (cm⁻¹): 3052, 3022 (C–H, Ar); 2970, 2929 (C–H); 1598, 1490, 1443 (C=C, Ar); 1232 (C–N); 965 (*trans*, CH=CH); 747, 726, 693 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 628 ([M+H]⁺).

9-(4-(4-(1,2,2-Trifenilvinil)stiril)fenil)-karbazolas (6b)



0,30 g (1,11 mmol) 9-(4-vinilfenil)-karbazolo (**3**), 0,38 g (0,93 mmol) 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletileno, 0,012 g (0,05 mmol) Pd(OAc)₂, 0,05 g (0,18 mmol) P(*o*-tolyl)₃ sudedama į išdžiovintą ir argonu pripildytą 250 ml apvaliadugnę kolbą. Atlikus degazavimą,

supilama 9 ml DMF ir 3 ml TEA. Degazavimas kartojamas kelis kartus. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje, 2 valandas. Neorganinės medžiagos nufiltruojamos, tirpiklis nudistilijuojamas. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas (50:1)). Gauti gelsvos spalvos kristalai.

Išeiga: 0,22 g (57%), M = 599 g/mol (C₄₆H₃₃N), T_{lyd} = 208–209 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,06–7,20 (m, 19H, Ar, 2CH), 7,29–7,35 (m, 4H, Ar), 7,43–7,49 (m, 4H, Ar), 7,58 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 7,73 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H, Ar), 8,19 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 109,7; 120,0; 120,3; 123,4; 126,0; 126,5; 126,6; 127,2; 127,3; 127,6; 127,7; 127,8; 129,3; 131,4; 131,4; 131,8; 135,1; 136,6; 136,7; 140,5; 140,8; 141,3; 143,7.

IR (KBr), ν, (cm⁻¹): 3075, 3051 (C–H, Ar); 1597, 1516, 1452 (C=C, Ar); 1233 (C–N); 963 (*trans*, CH=CH); 747, 723, 696 (C–H, Ar).

MS (APCI⁺, 25 V), m/z (%): 600 ([M+H]⁺).

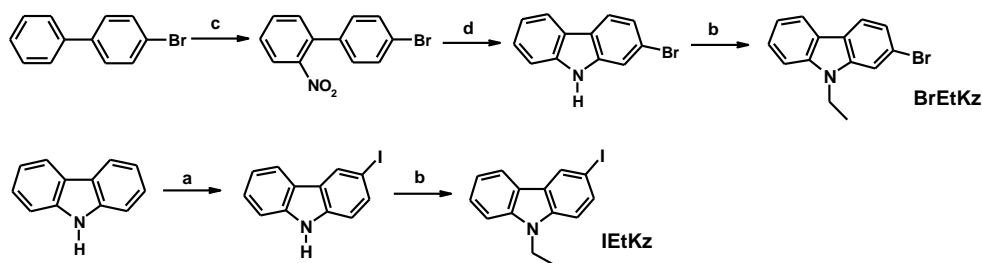
3. REZULTATAI

3.1. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir savybių tyrimas

Organinėje optoelektronikoje vis dažniau naudojamos stabilia amorfine būseną ir geromis plėvėdaros savybėmis pasižyminčios medžiagos, kurių sandaroje yra karbazolilfragmentas [2]. Elektroaktyviųjų medžiagų sintezėje karbazolilfragmentas įdomus dėl kelių priežasčių: (1) nedidelės savo, kaip pradinės medžiagos, kainos; (2) pilnai aromatinės struktūros, užtikrinančios cheminį stabilumą ir atsparumą aplinkos veiksniams; (3) galimybės lengvai keisti optines ir elektrines savybes, prijungus įvairius pakaitus. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentų panaudojimas elektroaktyviųjų medžiagų sintezei dar tik išibėgėja ir sulaukia vis daugiau dėmesio. Medžiagos, turinčios šiuos fragmentus, suformuoja molekulinis agregatus dviejų nesimaišančių tirpiklių mišinyje, dėl ko ypač padidėja junginių fluorescencijos kvantiniai našumai [17,28]. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turintys karbazolo junginiai, pasižymintys išaugusiu fluorescencijos intensyvumu agreguotame būvyje, kaip krūvininkus pernešančios medžiagos, iki šios literatūroje nebuvo aprašytos.

3.1.1. Sintežė

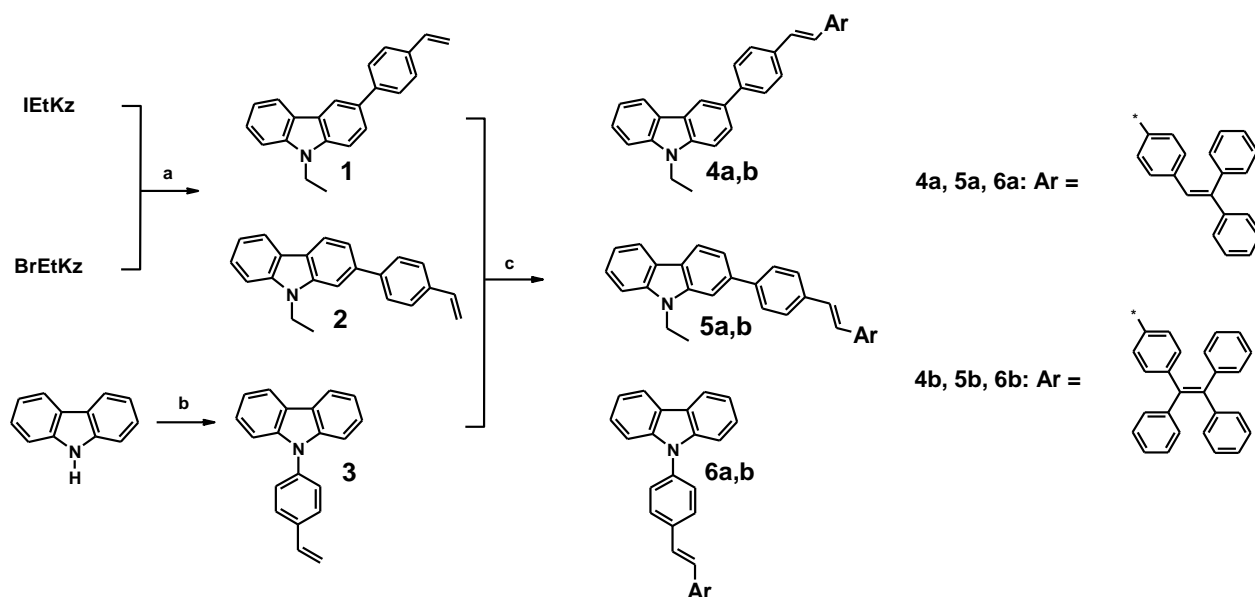
9-, 3- ar 2-pakeisto karbazolo dariniai **1–6** buvo gauti atlikus daugiapakopę sintezę, kurios eiga parodyta 3.1.1 ir 3.1.2 schemose. Naudojant 4-brombifenilą, kaip pradinį junginį, buvo susintetintas 2-bromkarbazolas. Pirmiausia buvo atliekama 4-brombifenilo nitrinimo reakcija azoto rūgštimi, toliau sekė Catogan ciklizacija, naudojant trifenilfosfino perteklių. Atlikus alkilinimo reakciją brometanu, gautas 2-brom-9-etilkarbazolas (**BrEtKz**). Tuo tarpu 3-jod-9-etilkarbazolas (**IEtKz**) buvo gautas atliekant 9*H*-karbazolo jodinimo reakciją Tucker metodu bei gautąjį junginį alkilinant.



3.1.1 schema. Junginių **BrEtKz** ir **IEtKz** sintezė

Reagentai ir sąlygos: a) KI, KIO₃, ledinė acto rūgštis, 130 °C, 3 h; b) C₂H₅Br, KOH, K₂CO₃, TBAS, acetonas, 60 °C, 1h; c) ledinė acto rūgštis, konc. azoto rūgštis, 130 °C, 2 h; d) trifenilfosfinas, *o*-dichlorbenzenas, 180 °C, 12 h.

Pastariesiems junginiams dalyvaujant paladžio dariniais katalizuojamose Suzuki reakcijose su 4-vinilfenilboro rūgštimi, susintetinti 3- ir 2-pakeisto karbazolo dariniai **1** ir **2**. 9-pakeisto karbazolo darinys **3** buvo gautas atlikus Buchwald-Hartwig reakciją, 9*H*-karbazolui reaguojant su 4-bromstirenu. Vykdamt gautų vinilfenilkarbazolo darinių **1–3** Heck reakcijas su 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletilenu ar 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletilenu, katalizuojant paladžio (II) acetatu ir tri-*o*-tolilfosfinu, gauti nauji, nauji **4–6** dariniai, skirtingose karbazolo žiedo padėtyse turintys tri- ir tetrafeniletileno fragmentus. Susintetintų vinilfenilkarbazolo darinių **1–3** išeigos svyruoja nuo 30% iki 61%, tuo tarpu junginių **4–6** siekia 57%.



Reagentai ir sąlygos: a) 4-vinilfenilboro rūgštis, Pd(PPh₃)₄, (*t*-Bu)₃P, 2M K₂CO₃, toluenas, 110 °C, 24 h; b) 4-bromstirenas, Pd(*dba*)₃, *t*-BuONa, (*t*-Bu)₃P, toluenas, 110 °C, 2 h; c) 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletilenas ar 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletilenas, Pd(OAc)₂, P(*o*-tolyl)₃, *N,N*-dimetilformamidas, trietilaminas, 90 °C, 2-6 h.

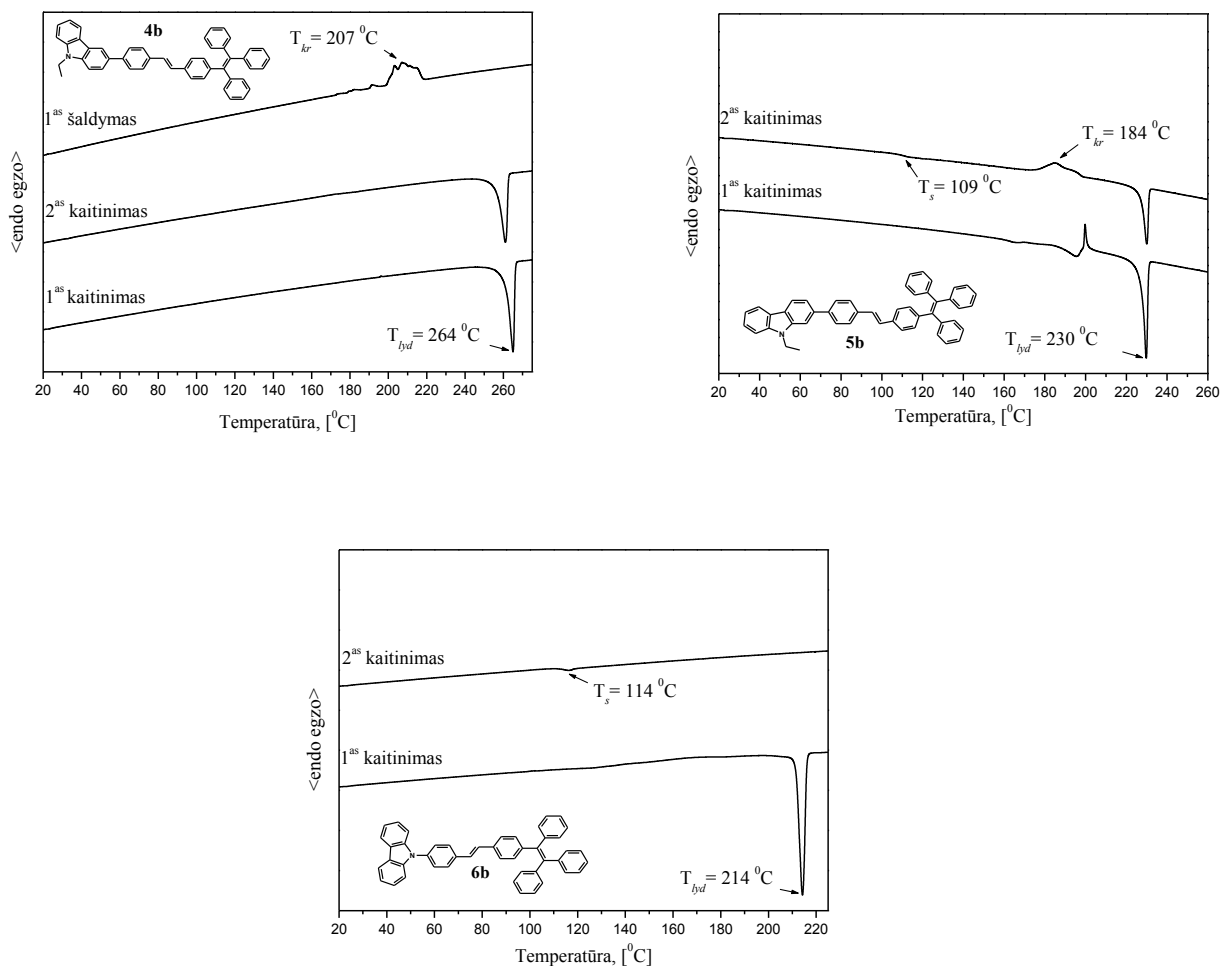
Susintetinti junginiai yra gerai tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose. Susintetintų junginių struktūros patvirtintos ¹H ir ¹³C branduolių magnetinio rezonanso, FT-IR ir masių spektroskopijos metodais.

3.1.2. Terminės savybės

Susintetintų junginių terminė analizė atlikta DSK bei TGA metodais. Junginių stiklėjimo (*T_s*), lydymosi (*T_{lyd}*), kristalizacijos (*T_{kr}*) ir 5% masės muostolių (*T_{des-5%}*) temperatūros pateiktos 3.1.1 lentelėje. TGA metodu nustatyta, jog susintetintiems tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turintiems

dariniams **4-6** būdinga vienos stadijos terminė destrukcija. Susintetinti junginiai **4-6** pasižymi aukštu terminiu stabilumu, jų $T_{des-5\%}$ išsidėsto intervale 380–425 °C.

Visų susintetintų junginių **4-6** polinkis sudaryti molekulinis stiklus ir jų stiklėjimo savybės priklauso nuo pakaitų padėties ir prigimties. DSK metodu nustatyta, jog 3-pakeisto karbazolo dariniai **4a-b** neformuoja molekulinio stiklo, tuo tarpu 2- ir 9-pakeisto karbazolo dariniai **5b** ir **6a-b** gali egzistuoti stikliškoje būsenoje. 3.1.2 paveiksle pateiktos tetrafeniletileno fragmentus turinčių junginių **4b**, **5b** ir **6b** DSK termogramos. Junginiui **4b** pirmojo DSK kaitinimo ciklo metu fiksuotas endoterminis lydymosi signalas ties 264 °C temperatūra. Atšaldant bandinį, jis išsikristalino ir kaitinant antrą kartą pastebėtas endoterminis lydymosi signalas. Junginių **5b** ir **6b** pirmojo DSK kaitinimo ciklo metu fiksuoti endoterminiai lydymosi signalai atitinkamai ties 230 °C ir 214 °C. Kaitinant antrą kartą, pastebėti junginių **5b** ir **6b** virsmų „stiklas-skystis“ endoterminiai signalai atitinkamai ties 109 °C ir 114 °C temperatūrose, tačiau junginys **5b** ties 184 °C išsikristalina. Tai rodo, jog junginys **5b** gali egzistuoti tik kristalinėje, o **6b** – ir kristalinėje, ir amorfinėje būsenose.



3.1.1 pav. Junginių **4b**, **5b** ir **6b** DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje)

Iš 3.1.1 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog tetrafeniletileno fragmentą turintis junginys **6b** pasižymi aukštesne stiklėjimo temperatūra nei trifeniletileno fragmentą turintis karbazolo darinys **6a**.

3.1.1 lentelė. Junginių **4–6** terminės charakteristikos

Junginiai	4a	5a	6a	4b	5b	6b
$T_s^a, ^\circ\text{C}$	-	-	77	-	109	114
$T_{kr}^a, ^\circ\text{C}$	160 ^c	159 ^c	-	207 ^c	184	-
$T_{vd}^a, ^\circ\text{C}$	225	218	202	264	230	214
$T_{des-5\%}^b, ^\circ\text{C}$	389	380	402	425	383	407

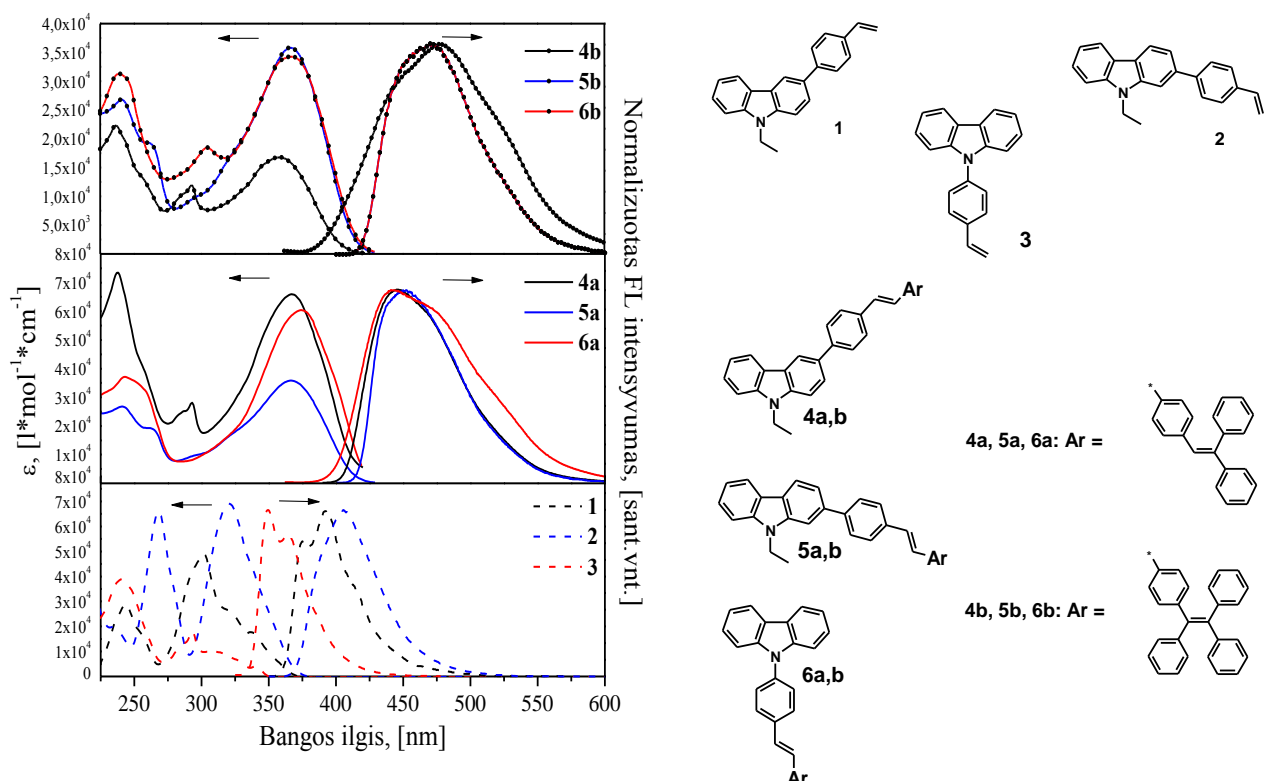
^a Nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b $T_{des-5\%}$ nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^c T_{kr} nustatyta šaldymo metu.

3.1.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

Elektroninės spektroskopijos pagrindinis tikslas yra fiksuoti elektronų pasiskirstymo molekulėje pokyčius po elektromagnetinės spinduliuotės poveikio. UV spektruose registruojami elektronų šuoliai. Užrašius elektromagnetinės spinduliuotės UV sugerties spektrus, galima palyginti įvairių krūvininkus transportuojančių medžiagų π elektronų konjugacijas. Kuo didesnis sugerties maksimumo batochrominis poslinkis, t.y. kuo mažiau energijos reikia $\pi \rightarrow \pi^*$ virsmui, tuo efektyvesnė konjugacija [42,43].

Užrašyti visų susintetintų karbazolo darinių UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai, jų charakteristikos pateiktos 3.1.2 lentelėje. Susintetintų junginių **1–6** praskiestų tirpalų tetrahidrofurane UV absorbcijos ilgabangės spektro dalys yra labai panašios (3.1.3 pav.), tačiau pastebimas tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių **4–6** absorbcijos juostų maksimumų poslinkis į ilgesnių bangų pusę, lyginant su pradinių, vinilfenilgrupės turinčių darinių **1–3** absorbcijos maksimumais. Tai rodo, jog tri- ir tetrafeniletileno fragmentų įvedimas išplečia konjuguotų π elektronų sistemas.

Junginių **4–6** fluorescencijos spektrams taip pat būdingas batochrominis poslinkis lyginant su vinilfenilgrupės turinčių darinių **1–3** fluorescencijos spektrais iš praskiestų THF tirpalų. Junginių **4–6** sluoksnių fluorescencijos maksimumai pasislinkę 5–49 nm intervalu į ilgesnių bangų pusę lyginant su fluorescencijos maksimumais iš praskiestų THF tirpalų. Tai galima aiškinti tuo, jog kietoje būsenoje padidėja tarpmolekulinė sąveika. Didžiausias batochrominis poslinkis tiek iš tirpalų, tiek iš sluoksnių būdingas junginiams **4b–6b**, turintiems tetrafeniletileno fragmentą.



3.1.2 pav. Karbazolo darinių **1–6** praskiestų tirpalų THF ($c = 10^{-5}$ M) UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai ($\lambda_{suž} = 330$ nm)

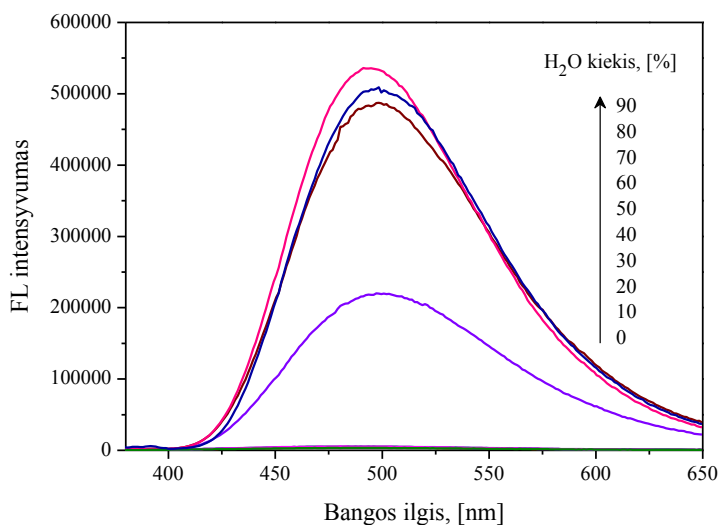
Lyginant su žinomos kvantinės išieigos standartu (chinino sulfato 0,1M H₂SO₄ tirpalu), buvo nustatytos visų susintetintų junginių **4–6** tirpalų THF bei sluoksnių fluorescencijos kvantiniai našumai, kurie pateikti 3.1.2 lentelėje. Tetrafeniletileno fragmentus turintys junginiai **4b–6b** pasižymi mažais fluorescencijos kvantiniais našumais praskiestuose THF tirpaluose ($\Phi_f = 0,1–0,3\%$), tuo tarpu trifeniletileno darinių **4a–6a** praskiestų tirpalų Φ_f vertės yra žymiai didesnės ($\Phi_f = 9,1–66,8\%$). Priešinga tendencija stebima susintetintų junginių sluoksniuose. Tetrafeniletileno fragmentą turinčių junginių **4b–6b** sluoksnių Φ_f vertės (26,8–43,9) gerokai didesnės lyginant su trifeniletileno darinių **4a–6a**. Šis pastebėjimas rodo, jog agregacijos indukuota emisija (AIE) efektas gali būti susintetintų junginių charakteristika.

3.1.2 lentelė. Karbazolo darinių 4–6 optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginiai	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}^a$	$\lambda_{\text{em}}, \text{nm}$		$\Phi_f, \%$	
		<i>b</i>	<i>c</i>	<i>d</i>	<i>e</i>
4a	368	448	478	66,8	12,4
4b	358	478	490	0,3	28,7
5a	375	450	473	35,8	6,2
5b	365	472	492	0,1	43,9
6a	375	443	472	9,1	16,1
6b	367	473	498	0,2	26,8

^{a, b} UV ir fluorescencijos spektrų maksimumai, užrašyti iš praskiestų THF tirpalų ($c=10^{-5}$ M, $\lambda_{\text{suiz}}=330$ nm); ^c fluorescencijos maksimumai iš sluoksnių; ^d fluorescencijos kvantiniai našumai iš THF tirpalų; ^e fluorescencijos kvantiniai našumai iš sluoksnių, standartas - chinino sulfato tirpalas 0,1 M sieros rūgštyje.

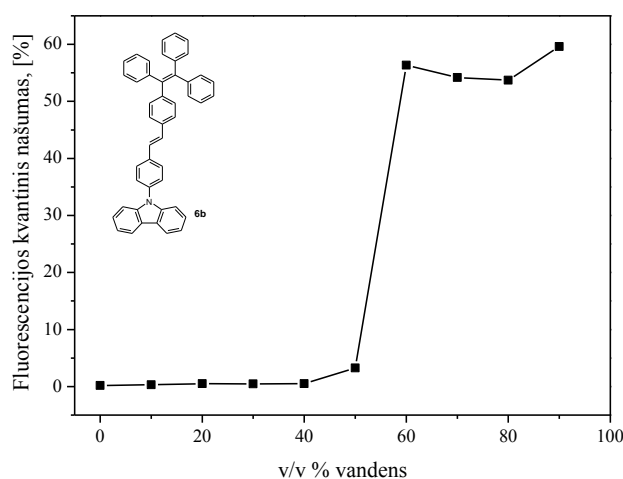
Susintetinti tri- ir tetrafeniletileno fragmentą turintys karbazolo dariniai **4–6** yra gerai tirpūs tokiuose tirpikliuose kaip THF, chloroformas, dichlormetanas ir t.t. Tačiau jų tirpumas vandenyje yra prastas. Taigi, siekiant išsiaiškinti, ar šie junginiai pasižymi agregacijos indukuota emisija (AIE) efektu, buvo nuspręsta ištirti jų fluorescenciją įvairių santykių vandens/THF mišiniuose. Kaip pavyzdžiai, pateikti junginio **6b** fluorescencijos spektrai iš praskiestų tirpalų vandens/THF mišiniuose (3.1.4 pav.). Esant vandens kiekiui 60%, pastebimas ypač didelis junginio **6b** fluorescencijos intensyvumas, lyginant su junginio **6b** fluorescencijos spektru, užrašytu iš gryno THF. Esant vandens kiekiui 70%, 80% ir 90%, junginio **6b** fluorescencija dar intensyvesnė.



3.1.3 pav. Junginio **6b** fluorescencijos spektrai praskiestų tirpalų vandens/THF mišiniuose.

Nustatyti visų susintetintų junginių **4–6** praskiestų tirpalų vandens/THF mišiniuose fluorescencijos kvantiniai našumai, kurie pateikti 3.1.3 lentelėje. 3.1.5 paveiksle pateikta junginio **6b** fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje. Didėjant vandens kiekiui nuo 0% iki 50%, junginio **6b** fluorescencijos kvantinis našumas buvo

beveik nepakitęs. Tolimesnis vandens kiekio didinimas sukėlė fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą iki 56,3%. Vanduo visiškai maišosi su THF, vandens kiekio didinimas neišvengiamai mažina THF lašelių dydį, tad mažėja pavienių molekulių ir auga agregatų skaičius arba tūris. Kadangi sugerti sužadavimo energiją gali ir pavienės molekulės, ir agregatai, o išspinduliuoti efektyviai gali tik agregatai, pastarųjų kiekio padidėjimas ir lemia fluorescencijos kvantinio našumo padidėjimą [44]. Taigi, junginys **6b** efektyviau išspinduliuoja agreguotame būvyje nei tirpale ir jį galima traktuoti kaip AIE aktyvų junginį. Likę susintetinti tetrafeniletileno fragmentus turintys junginiai **4b** ir **5b** bei trifeniletileno fragmentą turintis karbazolo junginys **6a** taip pat priskiriami agregacijos indukuota emisija pasižyminčioms medžiagoms. Dėl didelio šių junginių fluorescencijos kvantinio našumo tirpiklių mišinyje, šios medžiagos gali būti panaudotos kaip fluorescencijos įjungimo-išjungimo („ON-OFF“) jutikliai, pvz.: tirpiklio garų nuotekio fiksavimui chemijos pramonėje [19,25,26,27].



3.1.4 pav. Junginio **6b** fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo vandens kiekio vandens/THF mišinyje.

Iš 3.1.3 lentelės duomenų matyti, jog tetrafeniletileno fragmentą turintiems junginiams **4b–6b** būdingas Φ_f padidėjimas, kai vandens yra 40–60%. Tuo tarpu trifeniletileno fragmentą turinčių junginių **4a** ir **5a** praskiestų THF tirpalų Φ_f didesni nei jų vandens/THF mišiniuose. Tai galima būtų aiškinti tuo, jog AIE efektas priklauso ne tik nuo molekulėje esančio chromoforo, bet ir nuo molekulės konfigūracijos vandens/THF mišinyje [23,24].

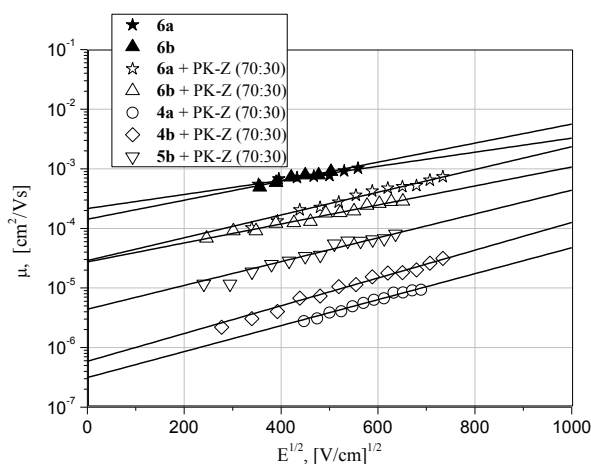
3.1.3 lentelė. Susintetintų junginių 4–6 fluorescencijos kvantiniai našumai (Φ_f) vandens/THF mišiniuose.

H ₂ O, %	0	10	20	30	40	50	60	70	80	90
4a	66,8	70,2	69,6	72,5	72,1	68,0	48,5	50,8	25,4	13,1
4b	0,3	0,6	0,8	0,9	8,4	49,5	79,5	29,1	40,1	46,6
5a	35,9	25,6	26,0	26,0	25,7	23,1	13,8	9,3	5,9	4,4
5b	0,1	0,4	0,5	0,5	0,6	2,5	25,4	28,0	16,9	20,8
6a	9,1	6,5	6,9	6,8	7,8	8,3	16,4	71,2	42,1	18,0
6b	0,2	0,3	0,5	0,5	0,5	3,7	56,3	54,2	53,7	59,6

* Standartas – chinino sulfato tirpalas 0,1 M sieros rūgštyje.

3.1.4. Fotoelektrinės savybės

Krūvininkų ekstrakcijos tiesiai kylančia įtampa (CELIV) metodu įvertintos susintetintų tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių 4–6 krūvininkų pernašos savybės. Junginių **6a** ir **6b** amorfinių sluoksnių ir likusių junginių 4–6 kietųjų tirpalų bisfenolio Z polikarbonate (PK-Z) (70:30) skylių dreifinio judrio (μ) priklausomybė nuo elektros lauko stiprio pavaizduota 3.1.6 pav. Kambario temperatūroje μ priklausomybė nuo elektros lauko stiprio yra tiesinė.



3.1.5 pav. Junginių 4–6 skylių judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Aukščiausi skylių judriai, siekiantys $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, esant elektros lauko stipriui $3,6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$, užfiksuoti 9-pakeisto karbazolo darinių **6a** ir **6b** amorfiniuose sluoksniuose. Kaip ir buvo galima tikėtis, susintetintų junginių molekulinų dispersijų su PK-Z skylių judris yra visa eile žemesnis nei amorfinių sluoksnių.

Labai svarbi elektroniškai aktyviųjų junginių, naudojamų optoelektronikoje, charakteristika yra jonizacijos potencialas. Jis parodo energiją, kuri reikalinga elektronui išlaisvinti iš nesužadintos molekulės ar atomo. Karbazolo junginių 4–6 jonizacijos potencialai (I_p) išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu. Visų junginių I_p pateikti 3.1.4 lentelėje.

3.1.4 lentelė. Karbazolo darinių **4–6** jonizacijos potencialo vertės

Junginiai	4a	5a	6a	4b	5b	6b
I_p, eV	5,49	5,55	5,74	5,57	5,65	5,74

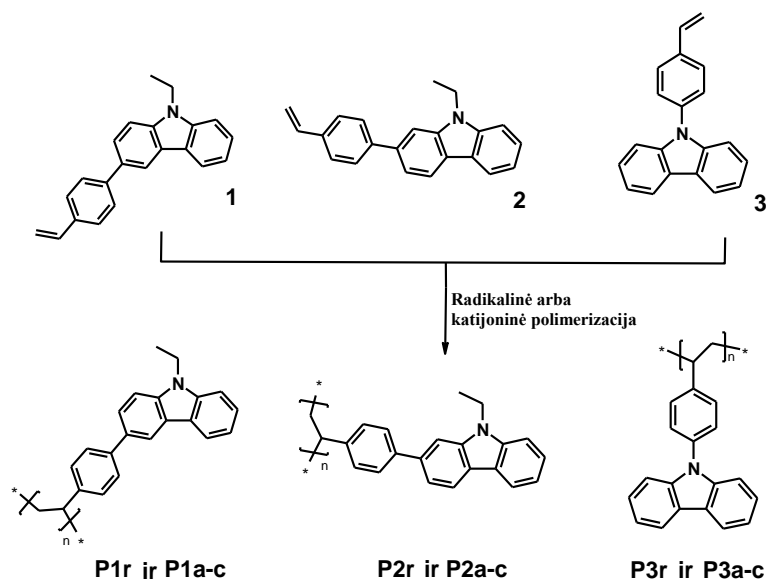
Mažiausiomis I_p vertėmis pasižymi 3-pakeisto karbazolo junginiai **4a** ir **4b**, kurių I_p vertės atitinkamai 5,49 eV ir 5,57 eV. Didžiausiomis jonizacijos potencialo vertėmis pasižymi 9-pakeisto karbazolo dariniai **6a** ir **6b** ($I_p= 5,74$ eV).

3.2. Vinilfenilkarbazolo darinių polimerizacija ir gautų polimerų savybių tyrimas

Patikimas būdas morfologiškai stabilių organinių elektroaktyviųjų junginių paruošimui yra polimerų sintezė. Polimerai paprastai pasižymi labai geromis plėvėdaros bei mechaninėmis savybėmis. Polimerinių puslaidininkių savybės gali būti keičiamos modifikuojant monomerus ar vykdant vis kitokį polimerizacijos būdą. Vienas iš pagrindinių polimerinių medžiagų trūkumų – jų grynumas. Neretai polimerinės medžiagos būna užterštos įvairiomis priemaišomis, tokiomis kaip iniciatoriaus liekanos, kurias sunku ar net neįmanoma pašalinti [45,46]. Todėl polimerinių organinių puslaidininkių sintezė iki šiol labai aktuali. Šios dalies darbo tikslas – vinilfenilkarbazolo monomerų radikaline, katijonine ir (foto)polimerizacijos bei gautų polimerų savybių palyginimas.

3.2.1. Polimerizacija

Šio darbo 3.1 skyriuje buvo aprašyti reaktyvios vinilfenilgrupės turintys junginiai **1–3**, kurie buvo panaudoti polimerinių puslaidininkių gavimui (3.2.1. schema).



Radikalinės polimerizacijos sąlygos: AIBN, *N*-metil-2-pirolidonas, 75 °C, 24 h.
Katijoninės polimerizacijos sąlygos: IBVAc/PhEtCl, SnCl₄, CH₂Cl₂, 1-25 h, -60-0 °C.

3.2.1 schema. Vinilfenilkarbazolo darinių radikaline (r) ir katijonine (a-c) polimerizacija

Bendradarbiaujant su Baltarusijos valstybiniu universitetu, Fizikinių cheminių problemų tyrimo institutu, buvo atlikta monomerų **1–3** katijoninė polimerizacija, gauti polimerai **P1a-c–P3a-c**. Izobutilvinilacetatas (IBVAc) ar 1-(feniletil)-chloridas (PhEtCl) su alavo(IV) chloridu (SnCl₄) buvo naudojami kaip disocijuojančios iniciavimo sistemos. Kai kurių katijoninių polimerizacijų metu kaip koiniciatorius buvo naudotas etilacetatas. Koiniciatorius panaudojimo tikslas – sumažinti polidispersiškumo rodiklius. Kiekvieno monomero polimerizacija buvo atlikta skirtingomis

sąlygomis, kurios pateiktos 3.2.1 lentelėje. Monomero konversija, kuri buvo nustatoma gravimetriškai, siekia nuo 64% iki 100%. Mažiausiomis monomero konversijomis pasižymi monomeras **2** dėl blogo monomero tirpumo žemesnėje nei 0 °C temperatūroje. Koiniciatoriaus panaudojimas turėjo neigiamą įtaką polimerizacijai, sumažindamas monomero konversiją.

3.2.1 lentelė. Katijoninės polimerizacijos sąlygos

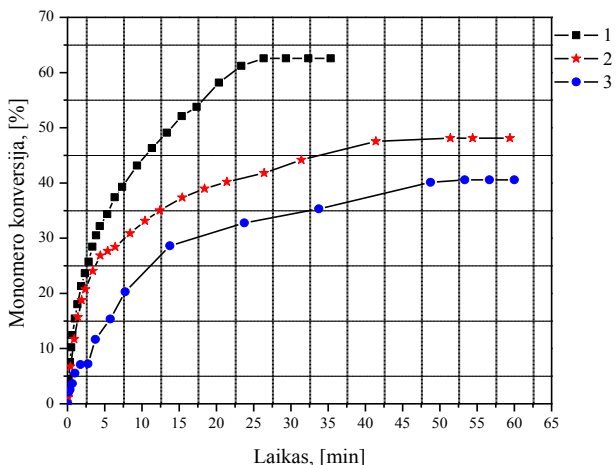
Polimeras	Iniciatoriai	Koiniciatorius	Temperatūra, °C	Laikas, h	Konversija, %
P1a	IBVAc/SnCl ₄	-	0	25	100
P1b	PhEtCl/SnCl ₄	-	0	9	100
P1c	PhEtCl/SnCl ₄	Etilacetatas	0	19	77
P2a	SnCl ₄	-	0	0,5	91
P2b	PhEtCl/SnCl ₄	-	-30	2	93
P2c	SnCl ₄	Etilacetatas	-60	5	64
P3a	SnCl ₄	-	0	9	100
P3b	PhEtCl/SnCl ₄	-	0	2,5	99
P3c	PhEtCl/SnCl ₄	Etilacetatas	0	2	84

* Reakcijos sąlygos: [monomeras] 0,2M; [iniciatorius] 2,0 mM; [SnCl₄] 10 mM; [etilacetatas] 0,5 M; tirpiklis – CH₂Cl₂.

Atliekant monomerų **1–3** radikalinę polimerizaciją, iniciatoriumi naudojant 2,2'-azoizobutironitrilą (AIBN), gauti polimerai **P1r–P3r**. Polimerizacija buvo vykdoma *N*-metil-2-pirolidone, 24 h, 75 °C temperatūroje. Mažamolekulinių junginių frakcija iš polimerų **P1r–P3r** pašalinta acetonu.

Atliekant monomerų **1–3** polimerizaciją masėje (sluoksnyje), fotoinicijuotos katijoninės polimerizacijos būdu, naudojant katijoninį fotoiniciatorių – ciklopentadienilfluoreno geležies (II) heksafluorofosfatą, gauti polimerai **P1f–P3f**. Mažamolekulinių junginių frakcija bei iniciatoriaus likučiai iš polimerų pašalinti acetonu. Monomerų **1–3** fotoinicijuotos polimerizacijos kinetika tyrinėta infraraudonosios spektroskopijos metodu fiksuojant vinilgrupių (1640–1560 cm⁻¹; 1000–650 cm⁻¹) absorbcijos juostų plotą.

Monomerų konversijos kreivės pateiktos 3.2.2 paveiksle. Nustatyta, jog monomero **1** pradinis fotopolimerizacijos greitis yra didesnis už likusių monomerų. Galutinė monomero **1** konversija 15–22% didesnė už monomerų **2** ir **3** ribinę konversiją. Tai galima paaiškinti tuo, kad monomeras **1** sudarė stabilų molekulinį stiklą. Tuo tarpu likusieji monomerai yra linkę sluoksnyje išsikristalinti.



3.2.1 pav. Monomerų 1–3 vinilgrupių konversijos priklausomybė nuo švitinimo trukmės

Gautų polimerų struktūros patvirtintos ^1H BMR, FT-IR spektroskopijos ir molekulinę sietų chromatografijos (MSC) metodais.

Polimerų, gautų po katijoninės ir radikalinės polimerizacijos, vidutinės skaitinės (M_n) ir masinės (M_w) molekulinės masės buvo nustatytos MSC. Gautos vidurkinės molekulinės masės ir apskaičiuoti polidispersiškumo rodikliai (PDI) bei vidurkiniai polimerizacijos laipsniai (P) pateikti 3.2.2 lentelėje.

3.2.2 lentelė. Polimerų P1-P3 vidutinės molekulinės masės ir polidispersiškumo rodikliai

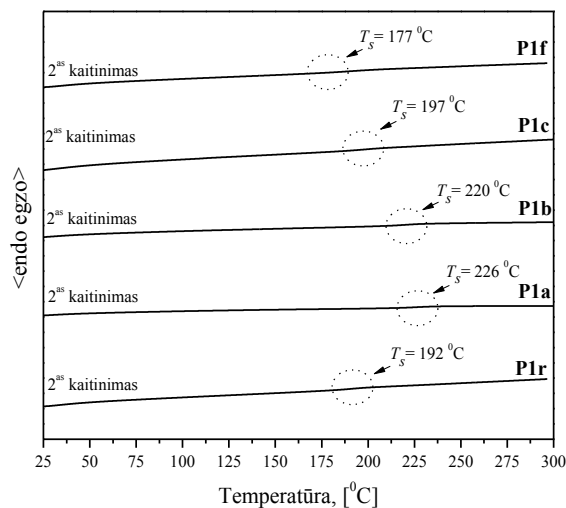
Polimeras	M_n	M_w	PDI	P
P1r	10540	21580	2,05	35
P1a	6200	9672	1,56	33
P1b	7100	10579	1,49	36
P1c	1700	3876	2,28	13
P1f	3970	9220	2,32	13
P2r	8990	16510	1,84	30
P2a	1600	2752	1,72	9
P2b	2170	5902	2,72	20
P2c	1300	1870	1,39	6
P2f	3020	5730	1,89	10
P3r	15430	35790	2,32	57
P3a	3370	6706	1,99	25
P3b	5370	9183	1,71	34
P3c	1450	2523	1,74	9
P3f	5630	35200	6,25	21

Iš lentelės duomenų matyti, jog didžiausiomis M_n ir M_w pasižymi radikalinės polimerizacijos metu gauti polimerai P1r–P3r. Radikalinės polimerizacijos metu per trumpą laiką susidaro didelės molekulinės masės makromolekulės, tuo tarp katijoninės polimerizacijos metu gautų polimerų M_n ir M_w yra mažesnės, kadangi šios polimerizacijos metu makromolekulių dydis reakcijos metu didėja

palaipsniui. Mažiausiais polidispersiškumo rodikliais pasižymi katijoninės polimerizacijos būdu gauti polimerai **P1a-c-P3a-c**. Žinoma, jog polimerai turintys mažą polidispersiškumo rodiklį pasižymi geresnėmis fizikinėmis ir mechaninėmis savybėmis [47].

3.2.2. Terminės savybės

Gautų polimerų terminė analizė atlikta DSK ir TGA metodais. Visos terminės charakteristikos pateiktos 3.2.3 lentelėje. Taip pat šioje lentelėje pateikiamos ir monomerų **1-3** terminės charakteristikos. Visi gauti polimerai pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūra išsidėsto 325–435 °C intervale. Polimerų terminis stabilumas net iki 209 °C didesnis už monomerų **1-3** terminį stabilumą. DSK metodu nustatyta, jog visi polimerai **P1-P3**, gauti skirtingais polimerizacijos būdais, gali egzistuoti stikliškoje būsenoje. Jų pirmojo ir antrojo kaitinimo DSK ciklą metu būdingas tik virsmas „stiklas-skystis“. Nei lydymosi, nei kristalizacijos signalų neužfiksuota. Kaip pavyzdys pateikiamos polimerų **P1** DSK antrojo kaitinimo termogramos (3.2.3 pav.).



3.2.2 pav. Polimerų **P1** antro kaitinimo DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje)

Iš 3.2.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog visi polimerai pasižymi žymiai aukštesnėmis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis nei monomerai. Polimerų stiklėjimo temperatūros išsidėsto intervale nuo 172 °C iki 226 °C. Aukščiausiomis T_s pasižymi polimerai **P1a-c**, gauti katijoninės polimerizacijos būdu. Tuo tarpu tiek žemiausiomis T_s, tiek mažiausiomis T_{des-5%} reikšmėmis pasižymi fotopolimerizacijos būdu gauti polimerai **P1f-P3f**.

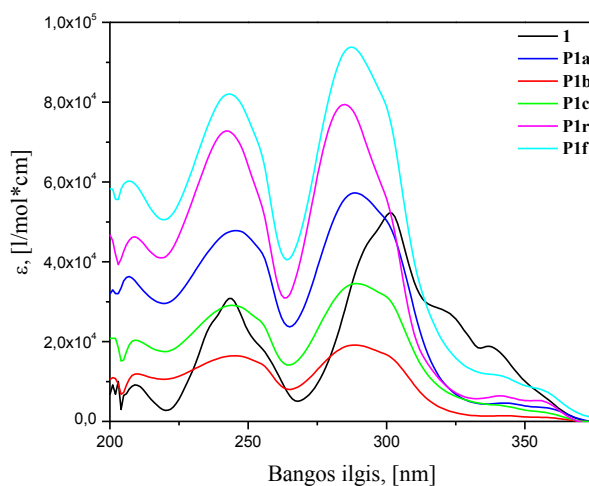
3.2.3 lentelė. Terminės monomerų 1–3 ir polimerų P1–P3 charakteristikos

Junginys	$T_s^a, ^\circ\text{C}$	$T_{kr}^a, ^\circ\text{C}$	$T_{lyd}^a, ^\circ\text{C}$	$T_{des-5\%}^b, ^\circ\text{C}$
1	14	-	108	226
P1r	192	-	-	379
P1a	226	-	-	427
P1b	220	-	-	432
P1c	197	-	-	407
P1f	191	-	-	325
2	26	110	138	226
P2r	193	-	-	376
P2a	196	-	-	435
P2b	190	-	-	426
P2c	180	-	-	426
P2f	172	-	-	331
3	-	72 ^c	123	364
P3r	210	-	-	403
P3a	226	-	-	369
P3b	223	-	-	400
P3c	198	-	-	417
P3f	177	-	-	308

^a Nustatyta DSK metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^b nustatyta TGA metodu, kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosferoje; ^c T_{kr} nustatyta šaldymo metu.

3.2.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

Užrašyti polimerų P1–P3 praskiestų THF tirpalų UV absorbcijos ir FL spektrai (3.2.3 ir 3.2.4 pav). Visi elektroninės spektroskopijos rezultatai pateikti 3.2.4 lentelėje. Palyginimui pateiktos ir monomerų 1–3 elektroninės spektroskopijos charakteristikos. Iš 3.2.3 pav. matyti, jog visų susintetintų polimerų praskiestų tirpalų UV spektrų profiliai tokie patys, dėl to paties chromoforo.



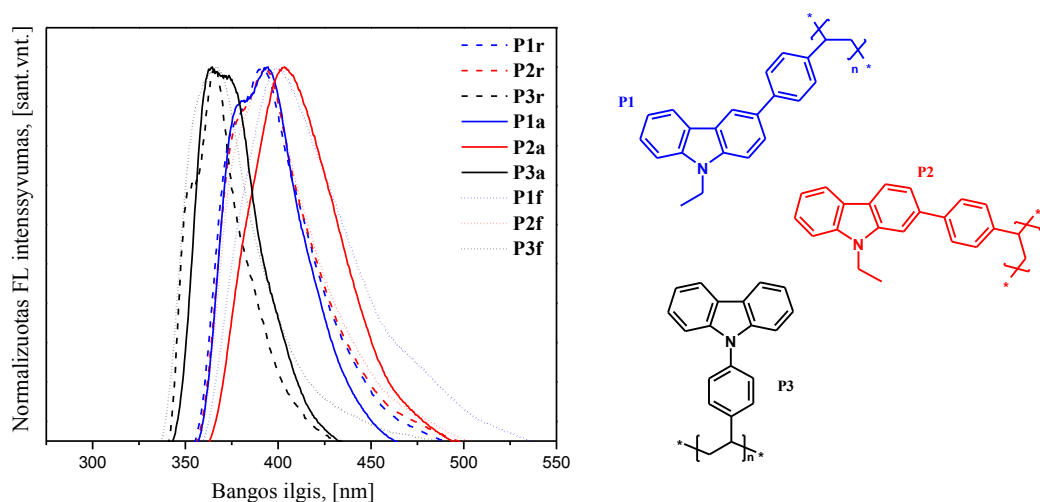
3.2.3 pav. Monomero 1 ir jo polimerų P1, gautų skirtingais polimerizacijos metodais, praskiestų THF tirpalų ($c=10^{-5}$ M) absorbcijos spektrai

Visų polimerų praskiesti tirpalai THF fluorescuoja violetinėje spektro srityje. Jų fluorescencijos intensyvumo maksimumai išsidėstę 349–408 nm bangų ilgių intervale. Iš 3.2.4 pav. pateiktų polimerų fluorescencijos spektrų matyti, jog polimerų **P1** ir **P2**, nepriklausomai nuo jų gavimo būdo, fluorescencijos maksimumai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę lyginant su polimerų **P3** atitinkamais maksimumais.

3.2.4 lentelė. Monomerų 1–3 ir polimerų P1–P3 elektroninės spektroskopijos matavimų rezultatai

Junginys	UV ^a , $\lambda_{pradžia}$, nm	FL ^a , $\lambda_{em.max.}$, nm
1	372	393
P1r	369	392
P1a	370	394
P1b	370	394
P1c	369	393
P1f	351	400
2	379	405
P2r	373	394
P2a	371	408
P2b	372	404
P2c	370	411
P2f	359	394
3	350	349
P3r	341	366
P3a	342	366
P3b	341	365
P3c	342	370
P3f	339	368

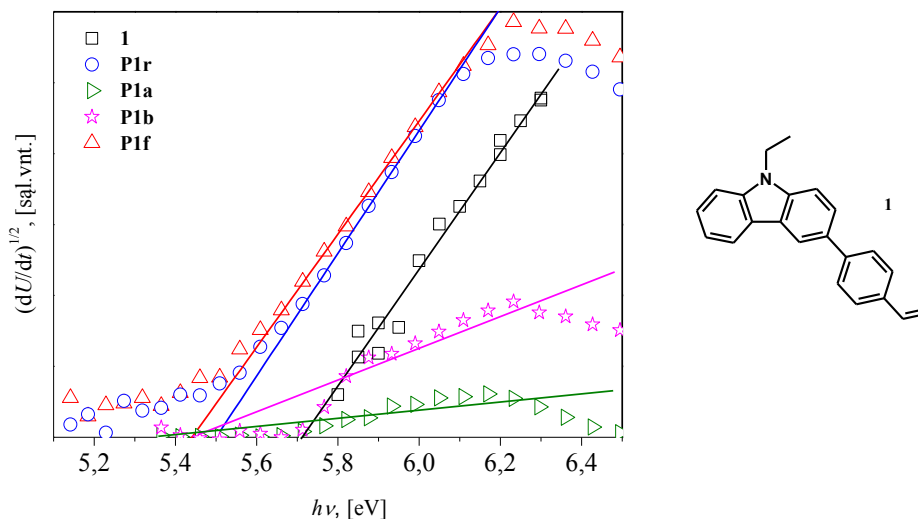
^a Junginių praskiestų THF tirpalų UV ir FL spektrų maksimumai ($c=10^{-5}$ M, $\lambda_{suž}=320$ nm).



3.2.4 pav. Polimerų P1–P3, gautų skirtingais polimerizacijos metodais, praskiestų THF tirpalų ($c=10^{-5}$ M) fluorescencijos spektrai ($\lambda_{suž}=330$ nm)

3.2.3. Fotoelektrinės savybės

Norint įvertinti gautų polimerų fotoelektrines savybes, elektronų fotoemisijos plėvelėje metodu buvo išmatuotas jonizacijos potencialas (I_p). Polimerų sluoksnių jonizacijos potencialai nustatyti iš elektronų fotoemisijos ore spektrų, tiesiškai jų dalis ekstrapoliuojant į abscisių ašį. Polimerų **P1r–f** elektronų fotoemisijos spektrai pateikti 3.2.5 paveiksle. Palyginimui pateiktas ir monomero **1** elektronų fotoemisijos spektras. Likusiųjų polimerų I_p vertės pateiktos 3.2.5 lentelėje.



3.2.5 pav. Junginių **1**, **P1r**, **P1a**, **P1b**, **P1f** elektronų fotoemisijos ore spektrai

Polimerų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai priklauso nuo jų gavimo būdų. Mažiausiomis jonizacijos potencialo reikšmėmis pasižymi polimerai, gauti katijoninės polimerizacijos būdu. Jų I_p vertės išsidėsto 5,32–5,66 eV intervale.

3.2.5 lentelė. Monomerų ir polimerų jonizacijos potencialo vertės

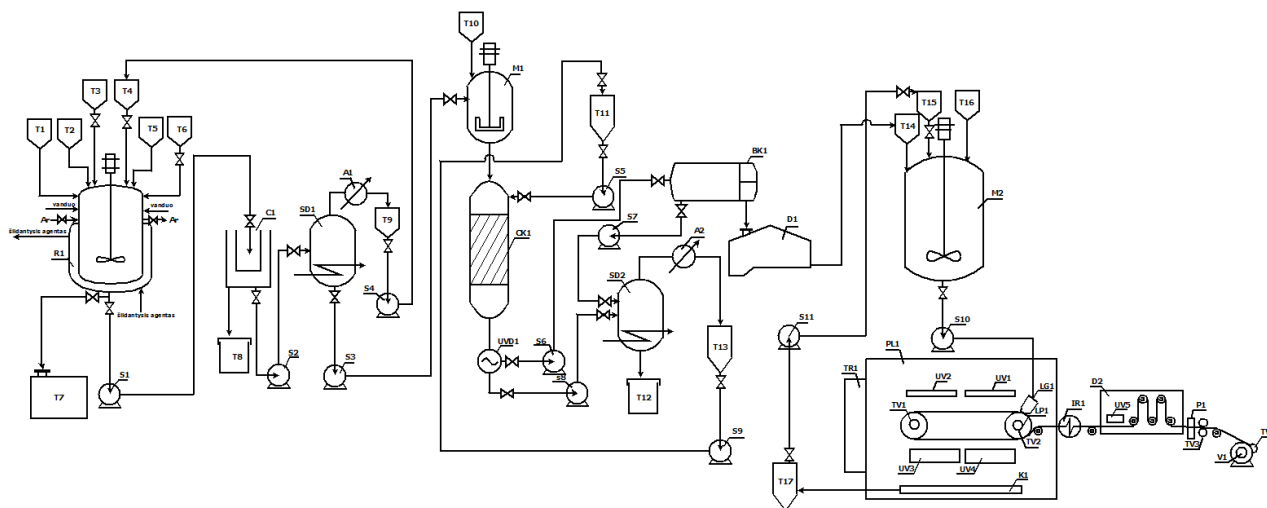
Junginys	I_p , eV	Junginys	I_p , eV
1	5,72	P2b	- ^a
P1r	5,50	P2c	5,54
P1a	5,34	P2f	5,62
P1b	5,45	3	- ^a
P1c	5,43	P3r	5,70
P1f	5,43	P3a	- ^a
2	- ^a	P3b	5,66
P2r	5,68	P3c	- ^a
P2a	5,32	P3f	5,68

^a nustatyti nepavyko

4. REKOMENDACIJOS

4.1. Poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolo) sintezės technologinė schema

Atsižvelgus į gautus rezultatus, buvo nutarta sudaryti poli(9-(4-vinilfenil)-karbazolo) gamybos technologinę schemą, kuri pavaizduota 4.1.1 paveiksle. Norint gauti šį polimerą, reikia atlikti monomero sintezę, gryninimą ir vėliau fotoinicijuotą polimerizaciją.



4.1.1 pav. Karbazolo polimero gamybos technologinė schema: T – talpa, R – reaktorius, S – išcentrinis siurblys, C – centrifuga, SD – šildytuvas, A – aušintuvas, K – kondensatorius, M – maišyklė, CK – chromatografinė kolonėlė, UVD – UV detektorius su diodine matrica, BK – būgninis kristalizatorius, D – džiovykla, PL – polimerizacijos įrengimas, TR – temperatūros reguliatorius, IR – IR detektorius, UV – UV lempa, TR – temperatūros reguliatorius, TV – traukiantis velenas, LG – liejimo galvutė, LP – liejimo pagrindas, P – kraštų pjaustyklė, V – vyniotuvas.

Projektuojamas karbazolo polimero gamybos procesas yra periodinis, kietų žaliavų pakrovimas į reaktorių vykdomas rankomis. Talpyklos T1, T2, T3 atitinkamai užpildytos 9H-karbazolu, *t*-BuONa ir 4-bromstirenu. Talpos T5 ir T6 atitinkamai užpildomos katalizatoriais – Pd(dba)₃ ir (t-Bu)₃P. Pirmiausia, į reaktorių R1 dozuojami katalizatoriai Pd(dba)₃ ir (t-Bu)₃P, santykiu 1:1. Reaktorius R1 iš talpos T4 pripildomas atitinkamu kiekiu tirpiklio – tolueno, santykiu 1:7,5 (1 kg Pd(dba)₃ – 7,5l tirpiklio). Maišoma apie 15 min, leidžiant susidaryti katalizatoriaus kompleksui. Šio medžiagų pakrovimo ir katalizatoriaus komplekso susidarymo proceso metu nuolatos tiekiamos argono (Ar) dujos. Tada į reaktorių dozuojamas 9H-karbazolas ir 4-bromstirenas (santykiu su 9H-karbazolu 1:1,5) bei *t*-BuONa (santykiu su 9H-karbazolu 1:4). Stabdomas Ar dujų tiekimas. Reakcija intensyviai maišant vykdoma 3 h, 90 °C temperatūroje. Reakcijos pabaiga nustatoma chromatografijos metodu, tikrinant pradinių medžiagų kiekį reakcijos mišinyje. Gauta suspensija siurbliu S1 tiekama į centrifugą C1. Centrifugoje nusodintos neorganinės medžiagos iškraunamos į

atliekų talpą T8, o tirpalas siurbliu S2 tiekiamas koncentravimui į šildytuvą SD1. Tirpiklio kondensacija vyksta aušintuve A1, o kondensatas kaupiamas talpoje T9. Toliau nudistiliuotas tirpiklis iš talpos T9 siurbliu S4 grąžinamas į pradinę talpą T3. Sukoncentruotas reakcijos mišinys siurbliu S3 tiekiamas į maišyklę M1, ten pat iš talpos T10 dozuojamas silikagelis (santykis su medžiaga 5:1). Silikagelis su medžiaga paskirstomas tolygiu sluoksniu chromatografinėje kolonoje ir iš talpos T11 pradedamas leisti eliuentas (heksanas). Eliuatas teka pro UV detektorių su diodine matrica UVD1, ir ten išskirstomos frakcijos. Iš nereikalingų frakcijų eliuentas regeneruojamas kaitinant jį šildytuve SD2 ir kondensuojant aušintuve A2. Distiliatas iš kondensatoriaus K2 patenka į talpa T13 ir ten kaupiamas. Atliekos iškraunamos į talpą T12, o regeneruotas eliuentas grąžinamas siurbliu S9 į eliuento talpą T11. Galutinio produkto tirpalas siurbliu S6 tiekiamas į vakuuminį būgninį kristalizatorių BK1, eliuentas regeneruojamas įrengimuose SD2 ir A2. Gauti monomero kristalai džiovinami konvekciniėje džiovykloje D1. Išdžiovintas junginys patalpinamas į sandariai uždaromą saugojimo talpą T14. Po kiekvienos reakcijos, monomerų sintezės reaktorių R1 praplaunamas distiliuotu vandeniu, kuris paduodamas pro specialias reaktoriuje įrengtas valymo angas, o atliekos išleidžiamos į talpą T7.

Sekančiame gamybos etape atliekama gauto monomero fotopolimerizacija. Pirmiausia, į maišyklę M2 iš talpos T14 yra tiekiamas išdžiovintas monomeras, iš talpos T16 dozuojamas reikalingas iniciatoriaus – ciklopentadienilfluoreno geležies(II) heksafluorfosfato – kiekis (3 sv.% nuo monomero kiekio), o iš talpos T15 dozuojamas tirpiklis – dichloretanas. Maišyklėje M2 reakcijos mišinys sumaišomas ir siurbliu S10 tiekiamas į liejimo galvutę LG1, kuri pagaminta iš nerūdijančio plieno. Liejimas vykdomas ant judančio liejimo pagrindo LP1, kurį suka du velenai TV1 ir TV2. Volų temperatūra matuojama termometru T, palaikoma ~25 °C temperatūra. Iš formuojamos plėvelės išgaravęs tirpiklis kondensuojamas kondensatoriuje K1, o susidaręs kondensatas kaupiamas talpoje T17. Iš talpos T17 regeneruotas tirpiklis siurbliu S11 grąžinamas į tirpiklio laikymo talpą T15. Liejamai plėvelei judant linija, ji yra apšviečiama intensyvia UV spinduliuote UV1-UV4 lempomis ir gaunamas polimerinės medžiagos sluoksnis. Polimerizacijos laipsnis patikrinamas IR detektoriumi IR1. Jei gaunama nepakankama monomerų konversija, tuomet džiovykloje D2 plėvelė yra pakartotinai apšviečiama UV5 lempa ir toliau džiovinama. Išdžiovinta plėvelė traukiama į kraštų pjaustyklę P1. Gauta lygiais kraštais plėvelė, sukantis velenams TV3 ir TV4, suvyniojama ant vyniotuvo V1. Suformuota polimero plėvelė yra mechaniškai atsparesnė, atsparesnė tirpiklių poveikiui. Tokia elastinga, elektroaktyvi plėvelė būtų tinkama lanksčių elektronikos prietaisų formavimui [48].

4.2. Tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių pritaikymas organiniuose šviesos dioduose

Tetrafeniletileno fragmentus turintys karbazolo dariniai **4b**, **5b** ir **6b** buvo panaudoti organinių šviesos diodų (OLED) formavime.

Buvo sudaryti trijų sandarų daugiasluoksniai OLED, kurių struktūros tokios:

- I** ITO/MoO₃ (5 nm)/**4b** (**5b** ar **6b**) (45 nm)/TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai: IA, IB ir IC);
- II** ITO/MoO₃ (5 nm)/m-MTDATA (70 nm)/**4b** (**5b** ar **6b**) (10 nm)/TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai IIA, IIB ir IIC);
- III** ITO/MoO₃ (5 nm)/m-MTDATA:**4b** (**5b** ar **6b**) (50%:50%) (80 nm) /TPBi (30 nm)/Ca (17 nm)/Al (80 nm) (atitinkamai prietaisai IIIA, IIIB ir IIIC).

Visi aptariami šviesos diodai buvo pagaminti vakuuminio užgarinimo metodu ant indžio-alavo oksidu (ITO) dengtos stiklo plokštelės (anodo). Molibdeno trioksidas (MoO₃) buvo naudotas kaip skylių injekcijos sluoksnis; 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas (TPBi) naudotas kaip elektronus pernešantis ir skyles blokuojantis sluoksnis; 4,4',4''-tris(3-metilfenil(fenil)amino)trifenilaminas (m-MTDATA) naudotas kaip skyles pernešantis ir elektronus blokuojantis sluoksnis; medžiagos **4b**, **5b** ar **6b** naudotos kaip šviesą skleidžiantys sluoksniai. Kalcio (Ca) sluoksnis, padengtas aliuminiu (Al), tarnavo kaip katodas.

Pagrindinės OLED charakteristikos pateiktos 4.2.1 lentelėje. Prietaisuose **IIA–B** prieš emisijos sluoksnį buvo naudotas m-MTDATA sluoksnis, pagreitinantis skylių pernešimą. Šio sluoksnio panaudojimas pasiteisino, kadangi mažiausiomis prietaisų įjungimo įtampomis (V_{on}) ir didžiausiais skaisčiais (L_{max}), esant 10 V srovės stipriui, pasižymi būtent šie prietaisai. Suformuotų organinių šviesos diodų savybės (4.2.1 lentelė) byloja, jog susintetinti karbazolo dariniai yra gana aktyvios elektrofosforescuojančios medžiagos. Labai svarbi organinių šviesos diodų veikimą apibūdinanti charakteristika yra išorinis kvantinis efektyvumas (EQE). EQE nusako, kokia krūvininkų dalis, injektuota į įtaisą, virsta fotonais, kuriuos galima išspinduliuoti. Didžiausia išorinio kvantinio efektyvumo verte pasižymi prietaisais **IIA**, kuriame kaip emisijos sluoksnis buvo naudota medžiaga **4b** bei papildomas skyles pernešantis sluoksnis. Šio prietaiso EQE beveik 4 kartus didesnis lyginant su **III** tipo prietaisais, kuriuose šviesos emisijos medžiagos **4b–6b** lygiomis dalimis buvo maišomos kartu su skyles pernešančia ir elektronus blokuojančia medžiaga (m-MTDATA). **III** tipo prietaisų efektyvumo sumažėjimo priežastimi gali būti nepakankamai efektyvi elektronų pernaša iš TPBi

sluoksniu. Lyginant prietaisų I–III charakteristikas su literatūroje aprašytomis, sudėtingesnės sandaros prietaisų charakteristikomis [16,29], galima teigti, jog jos yra panašios.

4.2.1 lentelė. Šviesos diodų charakteristikos

Prietaisas	Emisijos sluoksnis	V_{on}^a , V	L_{max}^b , cd/m ² [11 V]	Srovės efektyvumas, esant 100 cd/m ² cd/A	EQE ^c , esant 100 cd/m ² , %
IA	4b	4,2	10020	7,3	3,2
IB	5b	4,2	2900	9,8	2,3
IC	6b	3,6	2500	0,7	0,4
IIA	4b	2,7	17700	11,5	3,9
IIB	5b	2,7	15200	5,3	1,8
IIC	6b	2,7	11900	2,7	1,1
IIIA	4b	3,5	2500	1,3	0,4
IIIB	5b	2,8	5400	2,8	0,9
IIIC	6b	2,9	2350	2,5	0,8

^a Prietaisų įjungimo įtampa; ^b maksimalus skaitis; ^c išorinis kvantinis efektyvumas.

IŠVADOS

1. Suzuki kopuliavimo ar Hartwig-Buchwald reakcijos metu susintetinus naujus, vinilfenilgrupės turinčius karbazolo darinius ir vykdant pastarųjų junginių Heck reakcijas su 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletilenu ar 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletilenu, gauti tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turintys junginiai. Ištirta šių junginių struktūra, terminės, optinės, fotofizikinės bei fotoelektrinės savybės. Nustatyta, kad:

- kai kurie iš susintetintų junginių sudaro molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros siekia iki 114 °C;
- tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turintys junginiai yra agregacijos indukuota emisija pasižyminti medžiagos. Šių darinių vandens/tetrahidrofurano mišiniuose susidarę agregatai geriau išspinduliuoja šviesą negu pavienės molekulės. Dėl didelio šių junginių fluorescencijos kvantinio našumo tirpiklių mišinyje, šios medžiagos gali būti panaudotos kaip fluorescencijos įjungimo-išjungimo („ON-OFF“) cheminiai jutikliai.
- susintetinti karbazolo dariniai yra krūvininkus pernešančios medžiagos. Aukščiausi skylių judriai, siekiantys $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, esant elektros lauko stipriui $3,6\cdot 10^5 \text{ V/cm}$, užfiksuoti 9-pakeisto karbazolo darinių amorfiniuose sluoksniuose.

Dėl šių gerų ir tinkamų savybių, tetrafeniletileno fragmentus turintys karbazolo dariniai buvo išbandyti elektrofosforescuojančių šviestukų struktūrose. Suformuotų elektrofosforescuojančių šviestukų skaitis, esant 11 V įtampa, siekia 17700 cd/m^2 , išorinis kvantinis efektyvumas – 3,9%.

2. Atlikta vinilfenilkarbazolo darinių katijoninė, radikalinė bei (foto)polimerizacija. Įrodžius polimerų struktūras ir ištyrus savybes, nustatyta, kad:

- mažiausiais polidispersiškumo rodikliais pasižymi polimerai, gauti katijoninės polimerizacijos metu;
- visi polimerai geba egzistuoti stikliškoje būsenoje, jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto 177–223 °C intervale. Polimerų terminis stabilumas beveik dvigubai padidėja, lyginant su monomerų;
- polimerų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialai priklauso nuo polimerų gavimo būdų ir išsidėsto 5,32–5,70 eV intervale. Mažiausiomis jonizacijos potencialo reikšmėmis pasižymi polimerai, gauti katijoninės polimerizacijos būdu.

Pagal gautus rezultatus buvo sudaryta karbazolo polimerų optimali sintezės technologinė schema, kurios metu galima gauti elastingą, krūvininkus pernešančią plėvelę.

MOKSLINĖS PUBLIKACIJOS MAGISTRO DARBO TEMA

1. J. Sutaite, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius, I.V. Vasilenko, S.V. Kostjuk. Electroactive carbazole-based polymers for optoelectronic devices.// Nanomeeting 2015: Gegužės 26–29 d., Minskas, Baltarusija, 2015.
2. J. Šutaitė, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. Karbazolo darinių, turinčių reaktyvias vinilfenilgrupės sintezė, polimerizacija ir savybių tyrimas.// Studentų mokslinė konferencija Chemija ir cheminė technologija 2015: Gegužės 8 d., Klaipėda, Lietuva, 2015. ISBN 978-9955-18-852-0, p. 150–152.
3. J. Sutaite, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. Synthesis and properties of new carbazole-based monomers and polymers for optoelectronic devices.// Baltic Polymers Symposium 2014: Rugsėjo 24–26 d., Laulasmaa, Estija, 2014. P. 99.
4. J. Sutaite, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. Radical and cationic (photo)polymerization of vinyl carbazole derivatives.// European Symposium of Photopolymer Science 2014: Rugsėjo 9–12 d., Viena, Austrija, 2014. ISBN 978-3-9502992-9-8, p. 84.
5. J. Šutaitė, J.V. Gražulevičius. Vinilfenilkarbazolo darinių polimerizacija ir gautų polimerų savybių tyrimas.// Studentų moksliniai tyrimai 2013/2014 konferencija: Birželio 26–27 d., Vilnius, Lietuva, 2014. ISBN 978-609-417-086-7, p. 244–246.
6. J. Šutaitė, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. „Naujų agregacijos indukuota emisija pasižyminčių tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir savybės.// Studentų mokslinė konferencija Chemija ir cheminė technologija 2014: Gegužės 23d. Kaunas, Lietuva, 2014. ISBN 978-609-02-1071-0, p. 46–48.
7. A. Tomkevičienė, J. Šutaitė, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius. Tri(9-hexylcarbazol-2-yl)amine as dendritic organic semiconductor for optoelectronics.// International of Lithuanian Chemical Society Chemistry and Chemical Technology 2014: Balandžio 25 d., Kaunas, Lietuva, 2014. ISBN 2351-5643, p. 283–288.
8. J. Šutaitė, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. Tri- ir tetrafeniletileno fragmentus turinčių karbazolo darinių sintezė ir savybių tyrimas.// Jaunųjų mokslininkų konferencija – Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai 2014: Vasario 11 d., Vilnius, Lietuva, 2014.
9. J. Šutaitė, A. Tomkevičienė, J.V. Gražulevičius. Low-molar-mass and polymer glass forming carbazole derivatives containing tri- and tetraphenylethylene groups for optoelectronics.// Baltic Polymer Symposium 2013: Rugsėjo 18-21 d., Trakai, Lietuva, 2013. ISBN 978-609-459-227-0, p. 110.

PADĖKA

Dėkoju vadovei, dr. A. Tomkevičienei už kantrybę, pagalbą, pasitikėjimą ir pasidalijimą patirtimi viso tiriamojo darbo metu.

Prof. J. V. Gražulevičiui už vertingus patarimus ir suteiktą galimybę dirbti mokslininkų grupėje.

Prof. G. Buikai, dr. I. Liutvinienei, dr. L. Pečiulytei, dr. Dmytro Volyniuk, dr. N. Kostiv už molekulinę sietų chromatografiją, FT-IR, DSK, TGA, jonizacijos potencialų, dreifinio krūvininkų judrio matavimus bei organinių šviesos diodų gamybą ir charakterizavimą.

Dr. I.V. Vasilenko ir dr. S.V. Kostjuk, dirbantiems Baltarusijos valstybiniame universitete, Fizikinių cheminių problemų tyrimo institute už atliktą katijoninę polimerizaciją ir bendradarbiavimą.

Visiems Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojams ir kolegoms už pagalbą, konsultacijas ir nuoširdų bendravimą.

BIBLIOGRAFINIŲ NUORODŲ SĄRAŠAS

1. **Shirota, Y.** // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10, P. 1–25.
2. **Grigalevičius, S. ir kiti.** // *Synt. Met.* 2006. Vol. 156, P. 926–931.
3. **Law, K.Y. ir kiti.** // *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, P. 449–486.
4. **Lamansky, S. ir kiti.** // *Org. Electron.* 2001. Vol. 2, P. 53–62.
5. **Dimitrakopoulos, C.D., Malenfant, R.L.** // *Adv.Mater.* 2002. Vol. 14, P. 99–117.
6. **Katz, H.E.** // *Chem. Mater.* 2004. Vol. 16, P. 4748–4756.
7. **Ostroverkhova, O., Moerner, W.E.** // *Chem. Rev.* 2004. Vol. 104, P. 3267–3314.
8. **Mitschke, U., Bäuerle, P.** // *J. Mater. Chem.* 2000. Vol. 10, P. 1471–1507.
9. **Kimura, A. ir kiti.** // *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 1970. Vol. 8, P. 643–648.
10. **Jankus, V. ir kiti.** // *Org. Electron.* 2015. Vol. 20, P. 97–102.
11. **Chuang, C.N. ir kiti.** // *Polym. J.* 2012. Vol. 53, P. 4983–4992.
12. **Zaleckas, E. ir kiti.** // *Dyes Pigm.* 2014. Vol. 108, P. 121–125.
13. **Lengvinaite, S. ir kiti.** // *React. Funct. Polym.* 2010. Vol. 70, P. 874–878.
14. **Lengvinaitė S.** Oksetanų, oksiranų ir vinileterių su elektroaktyviais fragmentais ir jų polimerų sintezė ir savybės. (Daktaro disertacija). Kaunas, 2009.
15. **Lai, W.Y. ir kiti.** // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, P. 265–276.
16. **Bingjia, Xu. ir kiti.** // *J. Mater. Chem.* 2010. Vol. 20, P. 4135–4141.
17. **Zhiyong Y. ir kiti.** // *J. Mater. Chem.* 2009. Vol. 19, P. 5541–5546.
18. **Albrecht, K. ir kiti.** // *Macromolecules.* 2008. Vol. 41, P. 3793–3800.
19. **Miasojedovas A.** Organinės optoelektronikos medžiagų fluorescencijos savybių valdymas formuojant molekulinis agregatus. (Daktaro disertacija). Vilnius, 2013.
20. **Luo, J. Ir kiti.** // *Chem. Commun.* 2001. P. 1740–1741.
21. **An, B.K. ir kiti.** // *J. Am. Chem. Soc.* 2002. Vol. 124, P. 14410–14415.
22. **Deans, R. ir kiti.** // *J. Am. Chem. Soc.* 2000. Vol. 122, P. 8565–8566.
23. **Tong, H. ir kiti.** // *J. Phys. Chem.* 2007. Vol. 111, P. 2287–2294.
24. **Hong, Y. ir kiti.** // *Chem. Soc. Rev.* 2001. Vol. 40, P. 5361–5388.
25. **Gao, H. ir kiti.** // *Nano Lett.* 2010. Vol. 10, P. 1440–1444.
26. **Piok, T. ir kiti.** // *Adv. Mater.* 2003. Vol. 15, P. 800–804.
27. **Chan, C.P. ir kiti.** // *Anal. Chem.* 2004. Vol. 76, P. 3638–3645.
28. **Zhou, X. ir kiti.** // *New J. Chem.* 2012. Vol. 36, P. 685–693.
29. **Yuan, W.Z. ir kiti.** // *Adv. Mater.* 2010. Vol. 22, P. 2159–2163.

30. **Ge, Z. ir kiti.** // *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, P. 584–590.
31. **Hong, Y.N., Lam, J.W.Y., Tang, B.Z.**// *Chem. Commun.* 2009, P. Vol. 29, P. 4332–4353.
32. **Harwood, L. M., Moody, C.** *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practise.* Harwood, 1989.
33. **Tucker, S.H.** // *J. Chem. Soc.* 1926. Vol. 1, P. 546.
34. **Beginn, C. ir kiti.** // *Macromol. Chem. Phys.* 1994. Vol. 195, P. 2353–2370.
35. **Miyaura, N., Suzuki, A.** // *Chem. Rev.* 1995. Vol. 95, P. 2457–2483.
36. **Lux, M., Strohriegl, P., Hoecker, H.** // *Macromol. Chem. Phys.* 1987. Vol. 188, P. 811–820.
37. **Bacher, E., Jungermann, S., Rojahn, M. ir kiti.** // *Macromol. Rapid Commun.* 2004. Vol. 25, P. 1191–1196.
38. **Zaleckas, E. ir kiti.**// *Dyes and pigm.* 2014. Vol. 108, P. 121–125.
39. **Kosjuk, S.V., Yeong, H.Y., Voit, B. ///** *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.* 2013. Vol. 51, P. 471–486.
40. **Gudeika, D., Michaleviciute, A., Grazulevicius, J.V. ir kiti.** // *J. Phys. Chem.* 2012. Vol. 116, P. 14811–14819.
41. **Lai, W.Y., ir kiti.**// *Adv. Funct. Mater.* 2008. Vol. 18, P. 265–276.
42. **Mack, J.X., Schein, L.B., Peled, A.**// *Phys. Rev. B.* 1989. Vol. 39, P. 7500–7508.
43. **Shein, L.B., Glatz, D., Scott, J.C.**// *Phys. Rev. Lett.* 1990. Vol. 65, P. 472–475.
44. **Dodonova, J.** Pirolo[2,3-*d*]pirimidino oligoarilenų sintezė ir fotofizikinės savybės. (Daktaro disertacija). Vilnius, 2012.
45. **Law, K. Y.**// *Chem. Rev.* 1993. Vol. 93, P. 449–486.
46. **Yang, M. J., Tsutsui, T.**// *Jpn. J. Appl. Phys. 2.* 2000. Vol.39, P. 828–829.
47. **Žemaitaitis, A.** *Polimerų fizika ir chemija.* Kaunas, 2001.
48. **Gamota, D., Brazis, P., Kalyanasundaram, K.** *Printed organic and molecular electronics.* Bostonas, 2004.
49. **Gouhua, X.**// *Appl. Phys. Lett.* 2008. Vol. 92, No. 093305
50. **Luo, J., ir kiti.**// *Chin. J. Chem.* 2012. Vol. 30, P. 2488–2494.
51. **Shih, P., ir kiti.**// *Adv. Funct. Mater.* 2007. Vol. 17. P. 3141–3146.
52. **Liu., C. ir kiti.**// *Dyes and Pigm.* 2015. Vol. 112, P. 154–161.