



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos
sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstąja fluorescencija,
organiniams šviesos diodams**

Baigiamasis magistro projektas

Kęstutis Dabrovskas

Projekto autorius

Prof. dr. Juozas Vidas Gražulevičius

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos
sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstąja fluorescencija,
organiniams šviesos diodams**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Kęstutis Dabrovolskas

Projekto autorius

Prof. dr. Juozas Vidas Gražulevičius

Vadovas

Doc. dr. Tadas Malinauskas

Recenzentas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kęstutis Dabrovolskas

**Indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos
sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija,
organiniams šviesos diodams**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Kęstutis Dabrovolskas

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr.ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija, organiniams šviesos diodams

Darbo tikslas ir uždaviniai

Tikslas: Susintetinti naujus indolokarbazolo darinius, ištirti jų termines, elektrochemines, fotofizikines bei optoelektrines savybes, apibūdinančias medžiagų galimybę būti panaudotoms organiniuose šviesos dioduose.

Uždaviniai: susintetinti naujos struktūros indolokarbazolo darinius, pasižyminčius termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija. Ištirti susintetintų junginių termines, elektrochemines, fotofizikines bei optoelektrines charakteristikas. Susintetintus junginius išbandyti kaip spinduolius ir kaip matricas organiniuose šviesos dioduose. Sudaryti trifluorbenzoniūlo fragmentus turinčių indolokarbazolų gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, aprašyti gamyboje naudojamų medžiagų keliamus pavojus.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

Prof. dr. Juozas Vidas Gražulevičius

2021-02-07

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Kęstutis Dabrovskas
(studento vardas, pavardė)

2021-02-07
(parašas, data)

Dabrovolskas, Kęstutis. Indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija, organiniams šviesos diodams. Magistro baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Juozas Vidas Gražulevičius; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

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

Kaunas, 2021. 58 p.

Santrauka

Dėl savo plonos struktūros, mažo energijos suvartojimo, didelės skiriamosios gebos ir savaiminės emisijos, organinių šviesos diodų technologija tapo viena sparčiausiai augančių technologijų naudojamų ekranų gamyboje. Šiuo metu jie yra plačiai komercializuoti televizorių, vaizduklių ar telefonų ekranų technologijose. Nepaisant to, jų visos galimybės nėra išnaudotos ir jų išorinis kvantinis efektyvumas dar vis nepasiekė pageidaujamų verčių. Tolimesniam šios technologijos augimui yra būtinas naujų, pranašesniomis savybėmis pasižyminčių, medžiagų kūrimas, kurios leistų konstruoti vis efektyvesnius prietaisus. Sparčiai tobulinama organinių šviesos diodų technologija parodė, kad priartėti prie 100 % vidinio kvantinio efektyvumo galima fosforescuojančius spinduolius disperguojant tinkamose matricose, arba naudoti medžiagas, pasižyminčias termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija. Šio darbo tikslas buvo suprojektuoti naujas medžiagas skirtas efektyviems šviesos diodams. Projekto metu buvo susintetinti, identifikuoti ir ištirti keturi nauji trifluorbenzonitrilo fragmentus turintys indolokarbazolo dariniai, pasižymintys agregacijos sustiprinama termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija. Organiniai junginiai sudaryti iš elektronakceptorinių benzonitrilo ir donorinių indolokarbazolo fragmentų buvo ištirti terminiais, teoriniais, fotofizikiniais ir elektrocheminiais metodais. Atlikus tyrimus nustatyta, kad susintetintos medžiagos pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu. Visi susintetinti junginiai gali egzistuoti kietoje amorfinėje būsenoje. Nustatyta, kad susintetinti indolokarbazolo dariniai pasižymėjo agregacijos sustiprintos emisijos reiškiniu. Atlikus tyrimus nuostoviosios ir laikinės skyros liuminescencinės spektrometrijos metodais oro ir bedeguonėje atmosferoje įvairiose temperatūrose pastebėtas ir termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos reiškinys. Pašalinus iš tirtų junginių tolueno tirpalų deguonį buvo stebimas fotoluminescencinės kvantinės išeigos padidėjimas iki 68 %. Efektyvi emisija užfiksuota ir plėvelių sudarytų iš grynų produktų. Jų fotoluminescencijos kvantinė išeiga buvo iki 58 %. Susintetinti junginiai buvo panaudoti organinių šviesos diodų prototipuose, kaip matricos, ir kaip spinduoliai. Nustatyta, kad geriausias šviestukas turintis šviesą sklaidžiantį sluoksnį sudarytą iš gryno susintetinto junginio sluoksnio, parodė 2,22 % išorinį kvantinį efektyvumą, 2,38 lm/W energetinį efektyvumą ir 6,59 cd/A srovės efektyvumą. Tikslinius junginius panaudojus kaip matricas, efektyviausias sukonstruotas prietaisas, turintis termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescencija pasižyminčio emiterio disperguoto tiriamųjų junginių matricoje šviesą sklaidžiantį sluoksnį, parodė 11,09 % išorinį kvantinį efektyvumą, 12,24 lm/W energetinį efektyvumą ir 38,58 cd/A srovės efektyvumą. Remiantis magistro baigiamojo projekto tyrimais buvo sudaryta rekomendacinė trifluorbenzonitrilo fragmentus turinčių indolokarbazolų gamybos technologinė schema, aprašyta darbų sauga ir įvertinta naudojamų medžiagų keliama pavojai.

Dabrovolskas, Kęstutis. Derivatives of Indolocarbazole Exhibiting Aggregation Enhanced Thermally Activated Delayed Fluorescence for Organic Light Emitting Diodes. Master's Final Degree Project / supervisor prof. dr. Juozas Vidas Gražulevičius; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

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

Kaunas, 2021. 58 p.

Summary

Technology of organic light-emitting diodes became one of the fastest growing technologies used in the fabrication of displays due to the small energy consumption, large viewing angles and self-emission. Today, organic light-emitting diodes are widely commercialized in television or phone displays, yet all their potential has not been reached as their external quantum efficiencies are still below the target values. The development of new materials with superior properties, which would allow the construction of increasingly efficient devices, is essential for the further growth of this technology. The rapidly evolving technology of organic light-emitting diodes has displayed that it is possible to approach 100 % internal quantum efficiency by dispersing phosphorescent emitters in suitable host materials or by using materials exhibiting thermally activated delayed fluorescence. In this work, four new trifluoro benzonitrile containing indolocarbazoles displaying aggregation enhanced thermally activated delayed fluorescence were synthesized and characterized. Thermal, photophysical and electrochemical properties of objective materials were investigated by the experimental and theoretical tools. All the synthesized materials displayed high thermal stability and all compounds can exist in the solid amorphous state. Studies of photoluminescence spectra of the dispersions of the compounds in tetrahydrofuran-water mixtures showed that the synthesized indolocarbazole derivatives exhibited aggregation enhanced emission. Steady-state and time-resolved photoluminescence measurements of deoxygenated and air equilibrated toluene solutions performed at the different temperatures revealed thermally activated delayed fluorescence. An increase in photoluminescence quantum yield to 68 % has been observed after removal of oxygen from toluene solutions of the compounds. Effective emission with photoluminescence quantum yields up to 58 % was also recorded for solid films of the pure products. The synthesized compounds were used in organic light-emitting diode prototypes as host materials and emitters. External quantum efficiency of 2.22 %, power efficiency of 2.28 lm/W and current efficiency of 6.59 cd/A were observed for the device containing light emitting layer of the synthesized compound. Overall best performance was displayed by the device fabricated using target compounds as host materials for thermally activated delayed fluorescence emitter. It showed external quantum efficiency of 11.09 %, power efficiency of 12.24 lm/W, and current efficiency of 12.24 cd/A. Based on the research of the master's final project, a recommended technological scheme for the production of indolocarbazoles containing trifluoro benzonitrile acceptor moieties was developed, work safety was described, and the hazards of the used materials were assessed.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	12
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. Karbazolo dariniai optoelektronikoje	14
1.2. Karbazolo dariniai OLED prietaisuose	14
1.2.1. Karbazolo fragmentus turinčios medžiagos organinių šviestukų matricoms	15
1.2.2. Karbazolo fragmentą turintys dariniai termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos technologijos emiteriuose	21
2. Tiriamoji dalis.....	28
2.1. Medžiagos ir metodai	28
2.1.1. Naudota aparatūra ir metodai	28
2.1.2. Naudotos medžiagos.....	29
2.1.3. Eksperimentų aprašymas	29
2.2. Tyrimų rezultatai ir aptarimas	32
2.2.1. Sintezė ir charakterizavimas.....	32
2.2.2. Terminės savybės	32
2.2.3. Teoriniai skaičiavimai	34
2.2.4. Fotofizikinės savybės	35
2.2.5. Elektrocheminės, fotoelektrinės ir krūvininkų pernašos savybės.....	39
2.2.6. Elektroliuminescencinės savybės	41
3. Rekomendacijos	45
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	48
Išvados	53
Autoriaus publikacijų sąrašas	54
Padėka	55
Literatūros sąrašas	56

Lentelių sąrašas

2.1 lentelė. Terminės junginių E1, E2, E3 ir E4 charakteristikos.....	31
2.2 lentelė. Apskaičiuotos susintetintų junginių singletinės, tripletinės energijos ir ΔE_{ST} vertės	32
2.3 lentelė. Junginių E1, E2, E3 ir E4 fotofizikinės charakteristikos	35
2.4 lentelė. Junginių E1, E2, E3 ir E4 energetinių lygmenų ir krūvininkų judrių duomenys.....	38
2.5 lentelė. Paruoštų OLED ženklėjimas ir emisiniai sluoksniai.....	40
2.6 lentelė Sukonstruotų prietaisų elektroluminescenciniai parametrai.....	42
3.1 lentelė Sintezėje naudojamos medžiagos ir jų kiekiai.....	43
4.1 lentelė Technologinėje schemoje naudojamų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas pateiktas medžiagų saugos duomenų lapuose.....	48

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Karbazolo darinių paskirtis skirtinguose OLED.....	12
2.1 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 TGA kreivės.....	31
2.2 pav. Junginio E2 DSK termogramos	32
2.3 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 molekulinų orbitalių pasiskirstymas, apskaičiuotas naudojant Gaussian 16 programą B3LYP metodu su 6-31G(d,p) baziniu rinkiniu	33
2.4 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 tirpalų skirtingo poliškumo tirpaluose UV absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai	34
2.5 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 THF tirpalų fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai, fiksuoti esant 77 K temperatūrai.....	35
2.6 pav. E2 dispersijos THF – vandens mišiniuose fluorescencijos spektrai, esant skirtingoms vandens frakcijoms (kairėje). Fluorescencijos intensyvumas skirtingose vandens frakcijos dalyse (dešinėje). THF – vandens mišinių tirpalų fluorescencijos spalvos apšvietus UV spinduliais (viršuje).	36
2.7 pav. E1 dispersijos THF – vandens mišiniuose fluorescencijos spektrai, esant skirtingoms vandens frakcijoms (kairėje). Fluorescencijos intensyvumas skirtingose vandens frakcijos dalyse (dešinėje). THF – vandens mišinių tirpalų fluorescencijos spalvos apšvietus UV spinduliais (viršuje).	36
2.8 pav. Ciklinės junginių E1, E2, E3 ir E4 voltamperogramos, esant 50 mV/s skenavimo greičiui	37
2.9 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 vakuuminio būdu nusodintų plėvelių elektronų fotoemisijos spektrai	38
2.10 pav. Junginių E1, E3 ir E4 vakuume nusodintų sluoksnių skylių priklausomybės nuo elektrinio lauko ir elektronų dreifo judrumo.....	39
2.11 pav. EA serijos elektroluminescencinių prietaisų medžiagų energetinių lygmenų diagrama ..	40
2.12 pav. EB ir EC serijos prietaisų medžiagų energetinių lygmenų diagrama	41
3.1 pav. Indolokarbazolo darinių sintezės principinė technologinė schema	45

Santrumpų sąrašas

- BMR – branduolių magnetinis rezonansas;
- CE – srovės efektyvumas;
- DMF – N,N-dimetilformamidas;
- DMSO – dimetilsulfoksidas;
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
- EL – elektroliuminescencija;
- EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;
- E_S – singletinės būsenos energija;
- E_T – tripletinės būsenos energija;
- HAT-CN – 1,4,5,8,9,11-heksazatrifenileno heksakarbonitrilas;
- HOMO – aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės;
- ITO – indžio-alavo oksidas;
- LiF – ličio fluoridas;
- LUMO – žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės
- m.d. – milijoninės dalys;
- mCBP – 3,3'-di(9-karbazolil)-1,1-bifenilas;
- mCP – 3-bis(N-karbazolil)benzenas;
- MS – masių spektrometrija;
- NPB – N, N'-Di(1-naftil)-N,N'-difetil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas;
- OLED – organinis šviesos diodas
- PE – energetinis efektyvumas;
- PHOLED – fosforescuojantis organinis šviesos diodas;
- PL – fotololuminescencija;
- PLQY – fotoluminescencijos kvantinė išeiga;
- RISC – atvirkštinis tarpisteminis perėjimas;
- TADF – termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija;
- TAPC – 1,1-Bis[(di-4-tolilamino)fenil]cikloheksanas;

T_D – destrukcijas temperatūra;

TGA – termogravimetrinē analīzē;

THF – tetrahidrofurāns;

TPBi – 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazols);

T_S – stiklējimo temperatūra;

TSP01 – difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksīds;

ΔE_{ST} – skartums starp singletu un tripletu veidošanas enerģijām;

Įvadas

Lyginant su tradicinėmis ekranų technologijomis organiniai šviesos diodai (OLED) turi daugybę pranašumų. Dėl savo plonos struktūros, mažo energijos suvartojimo, didelės skiriamosios gebos, savaiminės emisijos savybių, jie palaipsniui tampa naujų ekranų technologijų tendencija. Šiuo metu jie yra plačiai komercializuoti televizorių, kompiuterių vaizduoklių bei telefonų ekranų srityse. Jau nuo jų išradimo, 1987 metais [1], dėl ypatingai aukštos komercinės vertės OLED pritraukė tiek mokslininkų, tiek pramonės dėmesį. Nors OLED ekranai įrodė savo praktinės vertės pranašumą prieš skystųjų kristalų ekranus dėl dizaino lankstumo, lengvo svorio, plonumo, mažų gamybos kaštų, tačiau pirmosios kartos, fluorescenciniai, OLED galėjo pasiekti tik 25 % vidinį kvantinį efektyvumą, kadangi jie gali konvertuoti į fotonus tik singletinius eksitonus. Pirmosios kartos elektroluminescenciniai prietaisai neįgijo plataus komercinio pripažinimo dėl mažo efektyvumo. OLED ekranų technologija nebuvo pajėgi konkuruoti su tradicinėmis ekranų technologijomis. Tikrasis proveržis OLED pramonėje prasidėjo atsiradus antros kartos, fosforescuojantiems, prietaisams, kurie dėl galimybės į šviesos emisiją konvertuoti tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus galėjo pasiekti 100 % vidinį kvantinį efektyvumą. Tačiau, norint pasiekti aukštą fosforescuojančių OLED efektyvumą, spinduolius reikia disperguoti matricose, kas padeda išvengti nesubalansuotos krūvininkų pernašos ir nespindulinės eksitonų rekombinacijos. Siekiant parinkti tinkamas matricas jos turi pasižymėti aukšta tripletine energija, suderintais HOMO/LUMO lygmenimis, geromis terminėmis savybėmis bei gera krūvininkų pernaša [2]. Kaip fosforescuojančių OLED emisinių sluoksnių matricos plačiai naudojami karbazolo dariniai, kurie pasižymi aukšta tripletine energija ir efektyvia teigiamų krūvininkų pernaša [3]. Kitas karbazolo fragmento privalumas, kad šis elektrodonorinėmis savybėmis pasižymintis fragmentas gali būti lengvai derinamas su elektronų akceptoriniais fragmentais, kuriant naujas ir perspektyvias medžiagas elektroluminescenciniams prietaisams.

Rimtu elektrofosforescuojančių prietaisų pritaikymo iššūkiu tapo didelė fosforescuojančių spinduolių kaina, kadangi jų sintezėje naudojami sunkieji metalai, tokie kaip iridis [4]. Kaip alternatyva iškilo trečiosios kartos OLED spinduoliai. Tai spinduoliai pasižymintys termiškai aktyvinama uždelstąja fluorescencija. 2012 m. *Adachi ir kt.* paskelbė publikaciją apie pirmuosius efektyvius OLED, kuriuose panaudoti termiškai aktyvinama uždelstąja fluorescencija (TADF) pasižymintys spinduoliai [5]. Šiuo reiškiniu pasižyminčių darinių nauda greitai pastebėta, kadangi jų gamyba yra santykinai pigi, nes nereikalauja sunkiųjų metalų. Be to, kaip ir antrosios kartos prietaisai jie gali pasiekti 100 % vidinį kvantinį efektyvumą. Esant mažiems singletinės ir tripletinės būsenos skirtumams, panaudojant šiluminę energiją, TADF spinduoliuose pasireiškia atvirkštinis tarpsisteminis virsmas (RISC), kurio metu tripletiniai eksitonai virsta singletiniais ir rekombinuodami išskiria fotonus [6]. Dažniausiai TADF reiškiniu pasižymintys spinduoliai susintetinami derinant elektrodonorinius fragmentus su akceptorinėmis grupėmis. Donoriniai karbazolo dariniai yra plačiai naudojami TADF pasižyminčių spinduolių sintezėje [7]. Taip su karbazolo fragmentais derinant įvairias elektronakceptorines grupes galima gauti perspektyvias TADF pasižyminčias medžiagas skirtas OLED.

Baigiamojo magistro projekto tikslas – susintetinti naujus indolokarbazolo darinius, iširti jų termines, elektrochemines, fotofizikines bei optoelektrines savybes, apibūdinančias tinkamumą organiniams šviesos diodams.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti naujos struktūros indolokarbazolo darinius, pasižyminčius termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescencija.
2. ištirti susintetintų junginių termines, elektrochemines, fotofizikines bei optoelektrines savybes.
3. susintetintus junginius išbandyti kaip spinduolius ir kaip matricas organiniuose šviesos dioduose
4. sudaryti trifluorbenzoniūro fragmentus turinčių indolokarbazolo darinių gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, aprašyti gamyboje naudojamų medžiagų keliamus pavojus.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Karbazolo dariniai optoelektronikoje

Optoelektronikoje taikomiems junginiams dažnai pagrindiniais reikalavimais tampa geros krūvininkų pernašos savybės, tam tikros HOMO ir LUMO energijų vertės bei efektyvi krūvininkų injekcija [8].

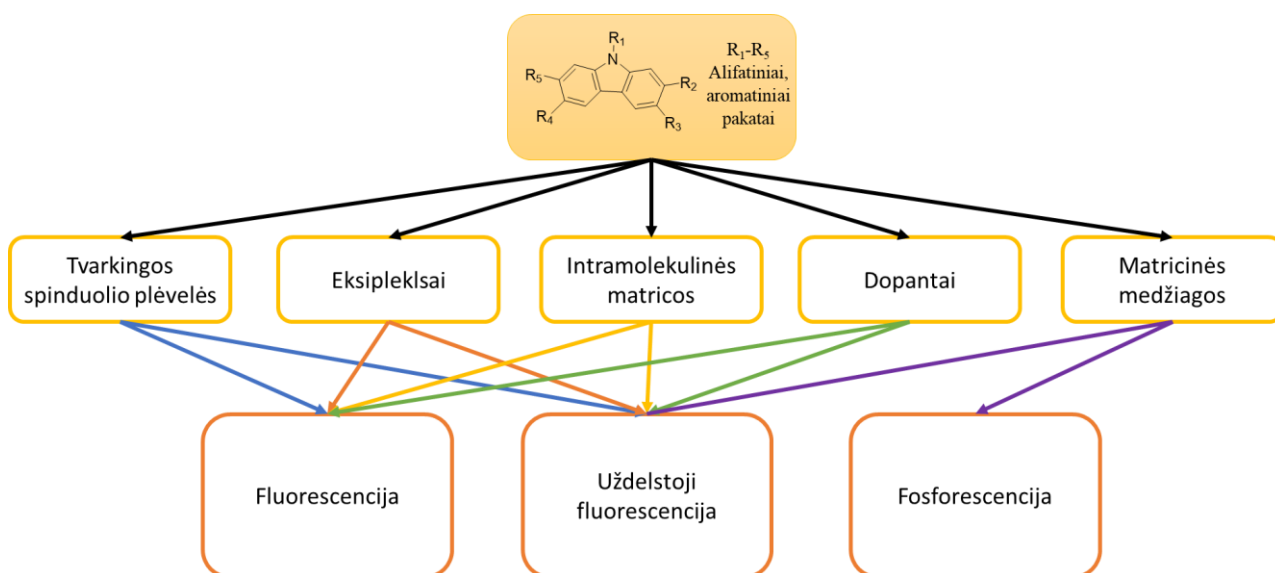
Nors šiuo metu visų šių reikalavimų žinomi organiniai junginiai ir negali išpildyti, mažamolekuliniai karbazolų dariniai įgyja pranašumą dėl tinkamų HOMO – LUMO energetinių lygmenų, didelio terminio stabilumo, nulemiančio tinkamumą garinimui vakuume. Karbazolo fragmentą turinčios medžiagos dažnai taikomos kaip fotolaidininkai ar krūvį pernešančios medžiagos dėl šių priežasčių [8]:

- karbazolilo grupės suformuoja ganėtinai stabilus radikalus,
- karbazolo fragmentus turintys junginiai pasižymi aukštu terminiu ir fotocheminiu stabilumu,
- karbazolo dariniai pasižymi geromis teigiamų krūvininkų pernašos savybėmis,
- į karbazolo žiedą galima lengvai įvesti įvairius pakaitus,
- karbazolas yra pigi žaliava, nesunkiai gaunama distiliuojant akmens anglį.

1.2. Karbazolo dariniai OLED prietaisuose

Dėl savo išskirtinių savybių karbazolo junginiai yra viena iš labiausiai naudojamų ir testuojamų organinių junginių grupių pritaikytų OLED. Karbazolo fragmentą turintys junginiai, prietaisuose gali atlikti skirtingą vaidmenį. Įvairūs tyrimai parodė, kad karbazolo junginiai, skirti OLED aktyviesiems sluoksniams, gali būti naudojami kaip spinduoliai ar kaip matrica [9].

Lengvai modifikuojama karbazolo žiedo struktūra sukuria galimybę šiuos junginius taikyti kaip aktyviausias medžiagas prietaisuose, kuriuose naudojami tokie reiškiniai, kaip fluorescencija, fosforescencija ar uždelstoji fluorescencija. Karbazolo junginių taikymas pagal jų vaidmenį skirtinguose prietaisuose pavaizduotas 1.1 paveiksle. [9].



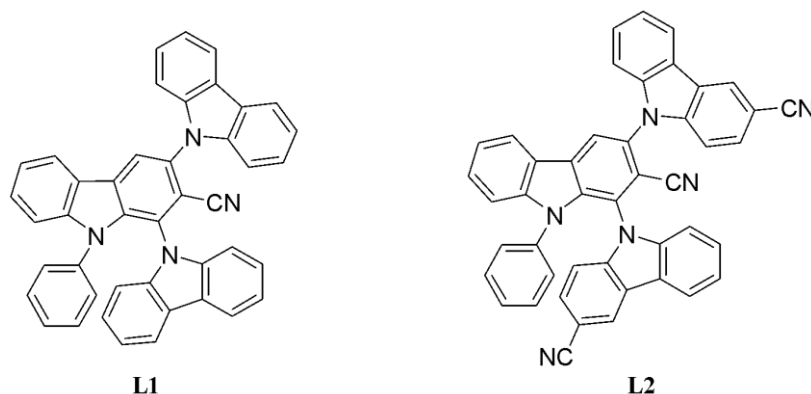
1.1 pav. Karbazolo darinių paskirtis skirtinguose OLED [9]

1.2.1. Karbazolo fragmentus turinčios medžiagos organinių šviestukų matricoms

Norint pasiekti efektyvią elektrofosforenciją yra svarbu ieškoti naujų matricinių medžiagų, kurios galėtų išpildyti matricoms keliamus pagrindinius reikalavimus, tokius kaip: užtikrinti lengvą energijos perdavimą į emiterį, tam matricinės medžiagos turi pasižymėti aukštesnėmis singletinėmis ir tripletinėmis energijomis nei pats emiteris, pagerinti krūvininkų įvedimo balansą ir pasiekti mažesnę varomąją įtampą, kad tarp gretimų sluoksnių sudarytų tinkamiausią HOMO ir LUMO išsidėstymą [10]. Matricinės medžiagos turi pasižymėti aukšta, bet subalansuota elektronų ir skylių pernaša. Be to, norint prailginti prietaisų gyvavimo laikotarpį yra svarbu, kad matricinės medžiagos būtų termiškai ir morfologiškai stabilios [11].

Yra žinoma, kad karbazolas turi aukštą maždaug 3,0 eV E_T ir puikias skylių pernešimo savybes. Be to, jo paprasta struktūra suteikia galimybę, pasitelkus karbazolo fragmentą atlikti daugybę modifikacijų paprastais cheminiais metodais [12]. Būtent todėl karbazolai yra viena didžiausių nagrinėjamų darinių grupių ieškant naujų, pranašesnių matricinių medžiagų. Derinant elektrondonorinį karbazolo fragmentą su akceptorinėmis grupėmis, tokiomis kaip fosfino oksidai [13], oksadiazolai [14], benzimidazolai [15], triazolai [16], triazinai [17] ar piridiniai [18] yra sukurta daug naujų efektyvių matricinių medžiagų. Šioje literatūros dalyje bus apžvelgta keletas naujų karbazolo pagrindą turinčių medžiagų, skirtų OLED matricoms.

R. K Konidena su kolegomis susintetino du naujus dipolinius karbazolo darinius (žr. 1.2 pav.), skirtus organinių šviestukų matricoms [19].

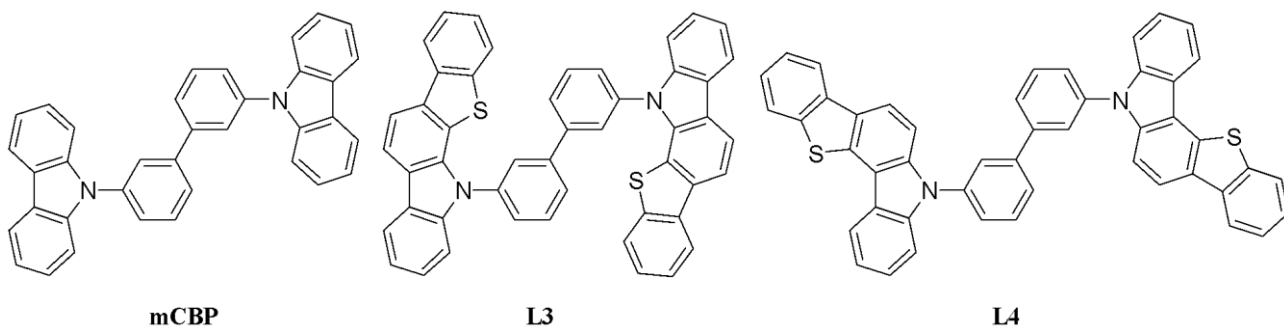


1.2 pav. Medžiagų L1–L2 cheminės struktūros

Junginių struktūrą sudarė karbazolo/cianokarbazolo donoriniai pakaitai C1 ir C3 padėtyse, bei ciano akceptorius C2 padėtyje. Atlikti tyrimai parodė, kad abu junginiai turėjo aukštas tripletines energijos vertes $E_T > 2,72$ eV ir puikius terminius stabilumus, jų skilimo temperatūros (T_D) viršijo 390 °C ir stiklėjimo temperatūros (T_s) didesnės už 207 °C. Tolimesniems matricų efektyvumo įvertinimams buvo sukonstruoti žalią šviesą skleidžiantys PHOLED. Matavimai parodė, kad prietaisas turintis junginio L2 matricą, pasižymėjo geresnėmis savybėmis nei prietaisas sudarytas iš junginio L1. PHOLED su L2 matrica maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) siekė 23,6%, kai L1 junginio – 17,4%. Abu junginiai pasižymėjo žemais efektyvumo išsisklaidymais esant 1000 cd/m² ryškumui, kas parodo puikius šių prietaisų efektyvumo stabilumus. Verta paminėti, kad abiejų prietaisų elektroliuminescencijos (EL) spektruose junginių emisija buvo žalia, o jokių kitų emisijos smailių nebuvimas EL spektruose parodo visišką energijos perdavimą iš matricos spinduoliui. Mokslininkai padarė išvadas, kad junginio L2 geresnes savybes galėjo nulemti aukšta E_T vertė ir

labiau subalansuotas krūvininkų transportavimas, o ciano pakaitai esantys **L2** junginyje turėjo esminę reikšmę pagerinant termines junginio savybes [19].

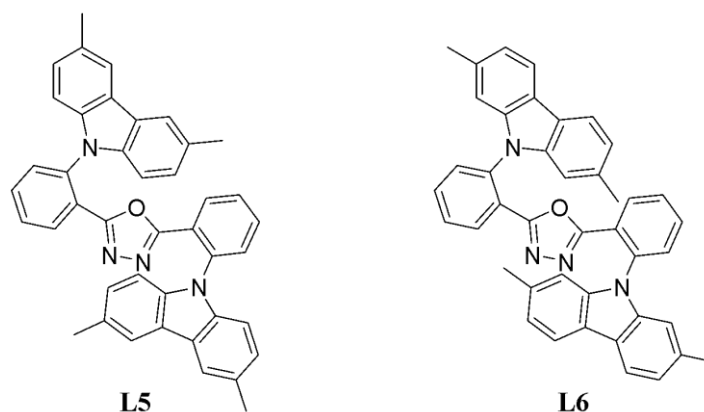
Atlikus tankio funkcijos teorinius skaičiavimus mokslininkų grupė iš Japonijos nusprendė **mCBP** struktūroje išplėsti π konjugaciją įvesdami benzotiofeno fragmentą. Jie suprojektavo ir susintetino du naujus **L3** ir **L4** junginius OLED matricoms pavaizduotus 1.3 paveiksle [20].



1.3 pav. Medžiagų **mCBP** ir **L3–L4** cheminės struktūros

Atlikti terminiai tyrimai parodė, kad junginiai **L3** ir **L4** pasižymėjo geresniu terminiu stabilumu lyginant su **mCBP**. Junginių **L3** ir **L4** stiklėjimo temperatūros buvo atitinkamai 166 ir 167 °C, o **mCBP** - 94 °C, tai parodo akivaizdžią benzotiofeno fragmentus turinčių karbazolo darinių įtaką terminėms savybėms. Nors terminis stabilumas pagerėjo, tačiau tripletinės energijos išliko panašios į **mCBP** vertę – 2,9 eV, junginio **L3** – 2,7 eV ir **L4** – 2,8 eV. Siekiant geriau įvertinti matricų efektyvumams buvo sukonstruoti žalią šviesą skleidžiančių PHOLED prototipai. Visi prietaisai parodė aukštas išorinio kvantinio efektyvumo vertes ir labai žemas ~ 3,0 V esant 1 cd/m² ryškumo ir 4,0 V esant 1000 cd/m² ryškumo įjungimo įtampas. Nors **mCBP** pagrindu sukonstruoto prietaiso 23,6% EQE buvo šiek tiek aukštesnis už susintetintų junginių **L3–L4** matricas turinčių prietaisų atitinkamai 22,5 ir 20,2 % EQE, tačiau prietaisas su **L3** junginio matrica parodė daug ilgesį eksploataavimo laiką (302 val.), už **mCBP** matricą turintį prietaisą (177 val.), esant pastoviam 25 mA/cm² srovės tankiui. Mokslininkai nusprendė, kad gerokai ilgesnė prietaisų gyvavimo trukmė gauta, dėl išplėtos π konjugacijos 10 % padidėjusių ryšių suardymo energijų anijoninėje būsenoje ir išorinių molekulinėse orbitalių kontroliuojamo nešiklių balanso. Jų darbas parodė, kad medžiagos turinčios benzotiofeno karbazolo fragmentus yra daug žadančiais junginiais siekiant padidinti fosforescencinių ir TADF OLED prietaisų eksploataavimo laiką [20].

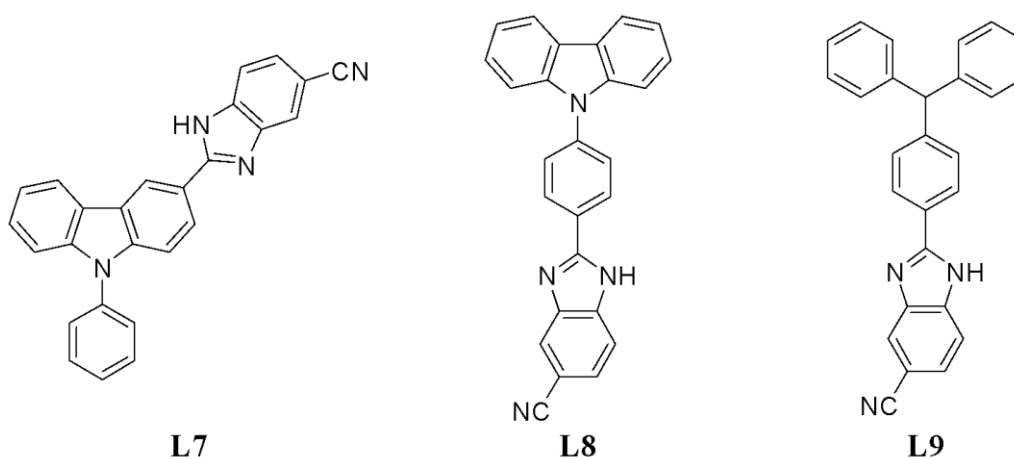
Taip pat, ieškodami metodų pagerinti įprastas matricines medžiagas, tokias kaip **mCBP** ir **mCP**, kurios dėl žemos stiklėjimo temperatūros yra linkę kristalizuotis ir pasižymi sunkiai subalansuojama krūvininkų perneša *C. Tang ir kt.* susintetino naujus metil pakeistus karbazolas/oksidiazolas donoras – akceptorius (D–A) tipo junginius **L5** ir **L6** (žr. 1.4 pav.) [21], paremtus **o-CzOXD** aprašytu *Y. Tao ir kt.*[22].



1.4 pav. Medžiagų **L5**–**L6** cheminės struktūros

Atlikus junginių **L5** ir **L6** terminę analizę buvo nustatyta, kad abu junginiai pasižymėjo gana aukštomis stiklėjimo, atitinkamai 115 ir 117 °C temperatūroms ir labai aukštomis skilimo temperatūromis, atitinkamai 429 ir 430 °C. Iš gautų terminių matavimų galima spręsti, kad metilo pakaitų buvimas skirtingose padėtyse turėjo nedidelę įtaką junginių terminėms savybėms. Nustatytos junginių **L5** ir **L6** E_T buvo 2,56 eV ir 2,64 eV. Atsižvelgiant į junginių struktūrą, buvo pastebėta, kad junginys **L5** turintis pakaitus C3 ir C6 padėtyse pasižymėjo geresnėmis elektrocheminėmis savybėmis, aukštesniu HOMO ir žemesniu LUMO išsidėstymais, nei junginys **L6**, turintis pakaitus C2 ir C7 padėtyse. Įvertinti šių junginių kaip matricų savybes buvo sukonstruoti ir charakterizuoti žalios šviesą skleidžiantys PHOLED. Tirpalais apdorotų prietaisai, turintys **L5** ir **L6** matricas, pasižymėjo panašiomis savybėmis, jų srovės efektyvumas (CE) buvo apie 32 cd/A, o energetinis efektyvumas (PE) apie 26 lm/W. Tolimesniam šių junginių įvertinimui buvo sukonstruoti žalia šviesą skleidžiantys TADF prietaisai. TADF prietaisas turintis **L5** junginį kaip matricą parodė 32,4cd/A CE, 17,2 lm/W PE ir 6061 cd/m² maksimalų ryškumą, esant 12,3 V įtampai. Svarbu paminėti, kad abu junginiai pasižymėjo geresnėmis savybėmis nei **o-CzOXD**, nepakeičiant PHOLED ir TADF šviestukų konstrukcijų, tai parodo, kad metil grupių įvedimas į karbazolo žiedą gali būti naudinga strategija kuriant naujus aukšto efektyvumo tirpalais apdorojamus OLED[21].

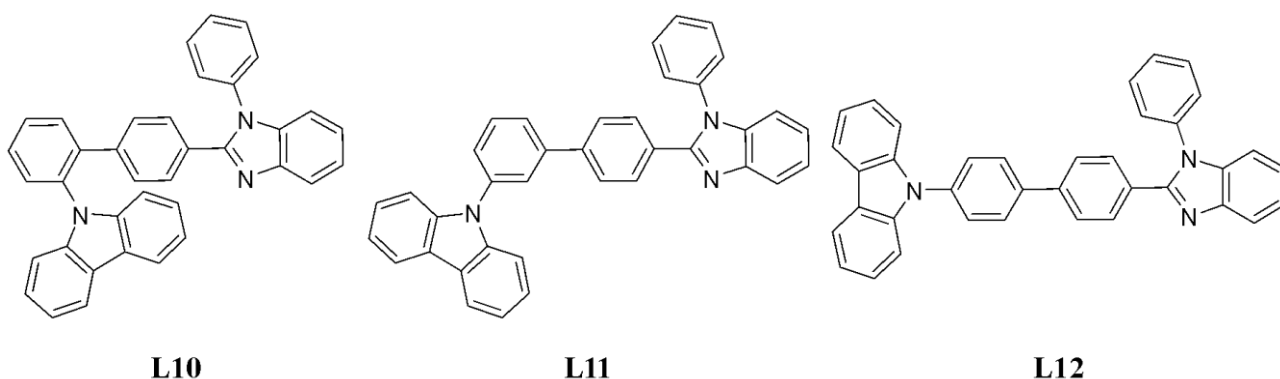
Alternatyvų įprastoms karbazolo pagrindo matricoms ieškojo ir *B. Patil* su kolegomis, jie susintetino tris naujus bipolinius darinius skirtus šviestukų matricoms, sudarytus iš skyles pernešančių karbazolo/trifenililamino fragmentų ir elektronus transportuojančių cianobenzimidazolo funkcinių dalių (žr. 1.5 pav.) [23].



1.5 pav. Medžiagų **L7**–**L9** cheminės struktūros

Atlikus terminius matavimus nustatyta, kad junginių **L7** ir **L9** stiklėjimo temperatūros atitinkamai buvo 89 ir 78 °C, o visų trijų junginių skilimo temperatūros atitinkamai – 390, 218 ir 354 °C. Aukštos šių terminių virsmų temperatūros parodo, kad dariniai **L7–L9** yra tinkami naudoti gariant vakuuminės terminės sublimacijos būdu. Susintetinti junginiai buvo išbandyti kaip matricos žalią šviesą skleidžiančiuose PHOLED su tri[2-fenilpiridinato-C2,N]iridžio(III) (Ir(ppy)₃) emiteriu. Iš visų trijų junginių geriausiu efektyvumu pasižymėjo **L7** matricą turintis prietaisas. Jo išorinis kvantinis efektyvumas buvo 11,5 %, srovės efektyvumas 39 cd/A ir energetinis efektyvumas 43,3 lm/W, o maksimalus ryškumas, esant 11,8 V įtampai pasiekė 64303 cd/m². Svarbu paminėti, kad visų žalią šviesą skleidžiančių prietaisų EL spektrai spinduliavo žalią spalvą skleidžiamą emiterio, tai parodo puikią sukonstruotų prietaisų energijos pernašą iš matricos spinduliui. Geriau įvertinti junginio **L7** kaip matricos galimybes buvo sukonstruoti dar du oranžinę ir raudoną šviesą skleidžiantys prietaisai turintys **L7** matricą. Raudonos spalvos prietaisui buvo užfiksuota žema 2,7 V įsijungimo įtampa, tai parodo puikias **L7** junginio krūvininkų pernešimo savybes. Abiem prietaisams atitinkamai gauti 5,1 ir 6,3 % EQE, kurios parodo, kad junginys **L7** potencialus naudojant kaip matrica oranžinės ir raudonos spalvos PHOLED [23].

Bipolinius karbazolo darinius prietaisų matricoms nagrinėjo ir *Z.J Gao ir kt.* Jie susintetino grupę bipolinių karbazolo darinių skirtų PHOLED ir TADF šviestukų matricoms. Jų suprojektuoti junginiai sudaryti iš *N*-fenilkarbazolo fragmentų prijungtų per skirtingas fenilo padėtis prie benzimidazolo dalies (žr. 1.6 pav.) [24].

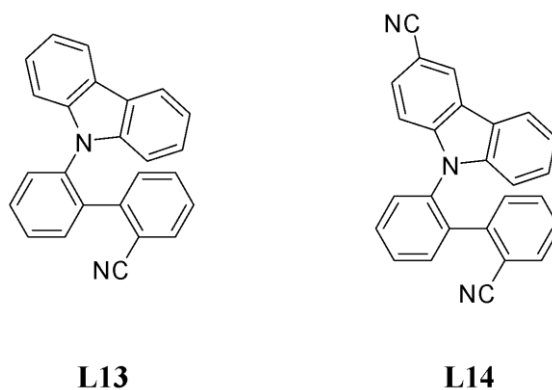


1.6 pav. Medžiagų **L10–L12** cheminės struktūros

Junginius **L10–L12** ištyrus TGA metodu buvo nustatytos aukštos skilimo temperatūros nuo 371 iki 393°C. DSK matavimu junginiams **L10** ir **L12** užfiksuotos ypač aukštos stiklėjimo temperatūros atitinkamai siekiančios 167 ir 115 °C, tai galima paaiškinti dideliu karbazolo ir benzimidazolo fragmentų struktūriniu standumu. Fotofizikinių matavimų metu nustatyta aukštos junginių **L10–L12** E_T, atitinkamai 2,66, 2,48 ir 2,45 eV, dėka kurių šie junginiai yra tinkami taikyti kaip matricos OLED prietaisuose. Tačiau, dėl didelių singletinės – tripletinės energijos skirtumų (ΔE_{ST}) svyruojančių nuo 0,90 iki 1,06 V susintetinti junginiai yra netinkami naudoti kaip TADF emiteriai. Nauji junginiai buvo išbandyti kaip matricos žalią šviesą skleidžiančiuose PHOLED ir TADF OLED. Geriausiomis PHOLED prietaiso charakteristikomis pasižymėjo prietaisas turintis **L12** matricą, jo EQE, CE ir PE vertės atitinkamai buvo 21,8 %, 83,3 cd/A ir 74,8 lm/W. Geriausiu veikimu iš TADF prietaisų pasižymėjo **L10** matricą turintis OLED, kurio EQE, CE ir PE atitinkamai buvo 16,7 %, 52,9 cd/A ir 41,6 lm/W. Be to, visi prietaisai pasižymėjo žemesniu efektyvumu išsisklaidymu palyginus su mCBP matricą ir tuos pačius emiterius turinčiais prietaisais, tai parodo, kad bipolinės

karbazolo/benzimidazolo pagrindą turinčios molekulės puikiai tinka taikyti aukšto efektyvumo PHOLED ir TADF prietaisų matricų kūrimo [24].

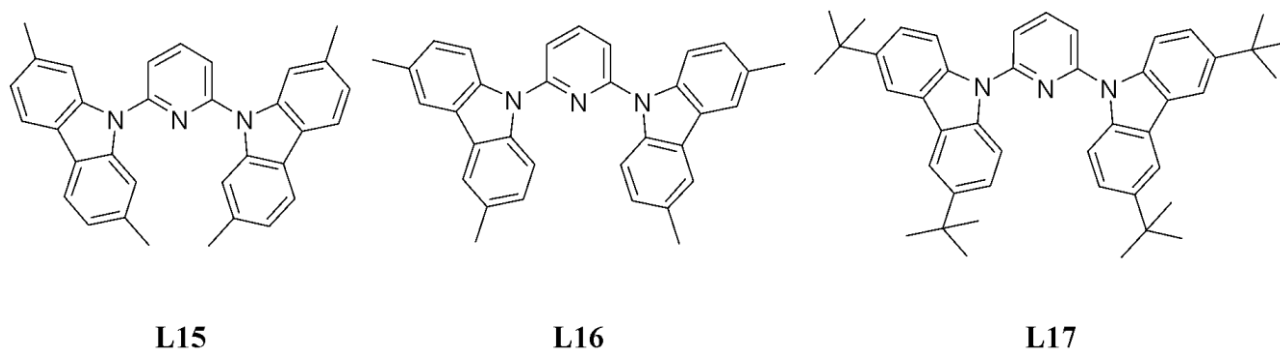
Įkvėpti idėjos, kad donorinėmis ir akceptorinėmis grupėmis modifikavus bifenilo fragmentą 2 ir 2' padėtyse galima veiksmingai suvaržyti stiprią tarpchromoforinę sąveiką ir apriboti didelės tripletinės energijos konjugaciją, R. K. Konidena ir kt. susintetino du paprastus karbazolo fragmentus turinčius darinius **L13** ir **L14** (žr. 1.7 pav.) [25].



1.7 pav. Medžiagų **L13**–**L14** cheminės struktūros

Terminių matavimų metu nustatyta, kad abu junginiai pasižymėjo gerais terminiais stabilumais, jų skilimo temperatūros atitinkamai 287 ir 325 °C, iš ko matyti, jau anksčiau pastebėta tendencija, kad ciano pakaitai turi esminę reikšmę terminėms savybėms. Dėl mažų susintetintų junginių molekulinė masių DSK analizės metodu stiklėjimo temperatūros nebuvo užfiksuotos. Atlikus fotofizikinius matavimus buvo užfiksuotos aukštos junginių **L13** – **L14** tripletinės energijos, atitinkamai 3,04 ir 3,06 eV, kurias būtų galima paaiškinti efektyviu donorinės ir akceptorinės grupių sąveikos sumažėjimu. Atsižvelgus į geras termines ir fotofizikines darinių **L13**–**L14** savybes, jie buvo išbandyti kaip matricos tamsiai mėlyną šviesą skleidžiančiuose PHOLED. Buvo nustatyta, kad papildomą CN grupę turintis junginys **L14** pasižymėjo tris kartus geresniu efektyvumu, nei junginys **L13**, jo EQE ir CE atitinkamai buvo 20,2 % ir 30,8 cd/A. Įdomu ir tai, kad papildomos CN grupės įvedimas junginyje **L12** nulėmė net 11 kartų ilgesnę gyvavimo trukmę (121 val.), nei junginio **L11** (11 val.) [25].

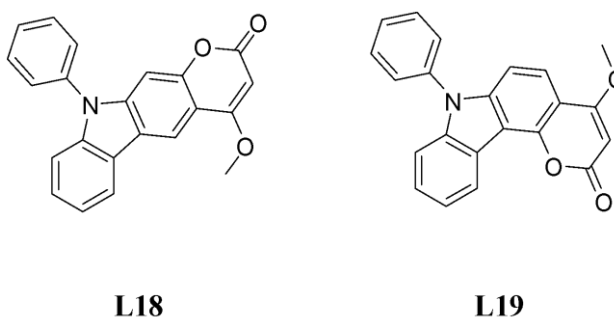
Siekdami nustatyti alkilgrupių įvestų į skirtingas karbazolo žiedo padėtis C. Tang su kolegomis suprojektavo ir susintetino tris naujus karbazolo/pirimidino darinius, **L15**–**L17**, turinčius alkilo pakaitus skirtingose padėtyse (žr. 1.8 pav.) [26].



1.8 pav. Medžiagų **L15**–**L17** cheminės struktūros

Junginiai **L15–L16** pasižymėjo puikiu terminiu stabilumu, nustatytos skilimo temperatūros atitinkamai buvo 342, 344 ir 366 °C. Nagrinėjant morfologinius virsmus junginių **L16** ir **L17** stiklėjimo temperatūros atitinkamai 107 ir 147 °C, junginio **L15** DSK kreivėje terminiai virsmai neužfiksuoti. Iš terminių matavimų rezultatų galima pastebėti, kad metil ir *tert*-butil pakaitai esantys C3 ir C6 karbazolo žiedo padėtyse turėjo teigiamą įtaką junginių terminėms savybėms. Atlikus fotofizikinius matavimus ir gavus aukštas junginių **L15–L16** tripletinės energijos vertes, atitinkamai 2,90, 2,71 ir 2,84 eV buvo nuspręsta junginius išbandyti kaip matricas mėlyną ir žalią šviesą skleidžiančiuose PHOLED. Abiejų prietaisų atveju geriausi rezultatai užfiksuoti kaip matricą naudojant junginį **L15**, turintį alkil pakaitus C2 ir C7 karbazolo žiedo padėtyse vietoje C3 ir C6. Mėlynam prietaisui gautos 13,6 cd/A CE ir 7,0 lm/W PE vertės, žalio prietaiso atveju 26,2 cd/A CE ir 16,2 lm/W PE vertės. Prietaisai sudaryti iš junginio **L15** matricos pasižymėjo žemiausiomis įsijungimo įtampomis. Pastebėta, kad sukonstruotų prietaisų efektyvumai pasižymi ta pačia tendencija kaip ir junginių tripletinių energijų vertės **L15 > L17 > L16**. Mokslininkų gauti rezultatai parodo, kad alkilpakaitai ir jų padėtis karbazolo žiede turėjo aiškia įtaką junginių fotofizikinėms, elektrocheminėms ir elektroluminescencinėms savybėms [26].

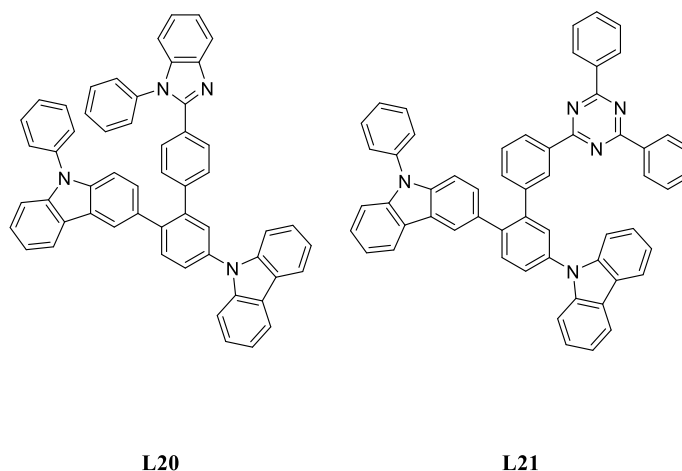
Norėdami pasiekti aukštas tripletines energijos vertes *X. Qiu ir kt.* susintetino du naujus karbazolo/formiato pagrindą turinčius darinius, **L18** ir **L19** skirtus PHOLED matricoms (žr. 1.9 pav.) [27].



1.9 pav. Medžiagų **L18–L19** cheminės struktūros

Atlikus TGA nustatyta junginių **L18–L19** aukštos skilimo temperatūros, atitinkamai 297 ir 304 °C. DSK matavimais nustatyta, kad junginiai pasižymi ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis, atitinkamai 119 ir 104 °C. Geros terminio stabilumo savybės parodo, kad junginių plėvelės turi pasižymėti geromis morfologinėmis savybėmis, kas leidžia jas taikyti OLED prietaisų matricoms. Užrašius fosforescencijos spektrus buvo apskaičiuotos junginių **L18** ir **L19** E_T atitinkamai 2,83 ir 2,90 eV. Aukštas E_T vertes galima paaiškinti silpna tarpmolekuline krūvininkų pernaša ir suvaržyta konjugacija tarp karbazolo ir formiato fragmentų. Atsižvelgus į geras morfologines ir fotofizikines savybes junginiai išbandyti mėlynos, žalios ir raudonos spalvos PHOLED. Gauti rezultatai parodė, kad visi prietaisai pasižymėjo žemomis, iki 3.0 V, įsijungimo vertėmis. Prietaisas turintis junginio **L19** matricą tarp mėlynų spinduolių, dėl aukštesnės tripletinės energijos vertės, parodė geresnius rezultatus, jo EQE buvo 18,9 %, lyginant su **L18** matricą turinčio prietaiso 12,0 % verte. Žalią ir raudoną šviesą skleidžiantys PHOLED sudaryti iš junginių **L18** ir **L19** matricų pasižymėjo panašiais prietaisų efektyvumais, žalio prietaiso EQE atitinkamai buvo 16,8 ir 16,6 %, raudono prietaiso – 11,6 ir 11,4 %. *X. Qiu ir kt.* gauti rezultatai parodo, kad karbazolo/formiato pagrindo struktūros junginiai gali būti panaudoti aukšto efektyvumo universalių PHOLED matricų taikyme [27].

L. Bao ir kt. savo publikacijoje nagrinėjo dviejų karbazolo fragmentų sujungtų per fenilo žiedą C3 ir C9 padėtyse optines savybes. Mokslininkai suprojektavo ir susintetino du naujus bipolinius darinius, **L20–L21**, sudarytus iš karbazolo ir atitinkamai benzimidazolo arba triazino grupių, pasižyminčių elektronų pernaša (žr. 1.10 pav.) [28].



1.10 pav. Medžiagų **L20–L21** cheminės struktūros

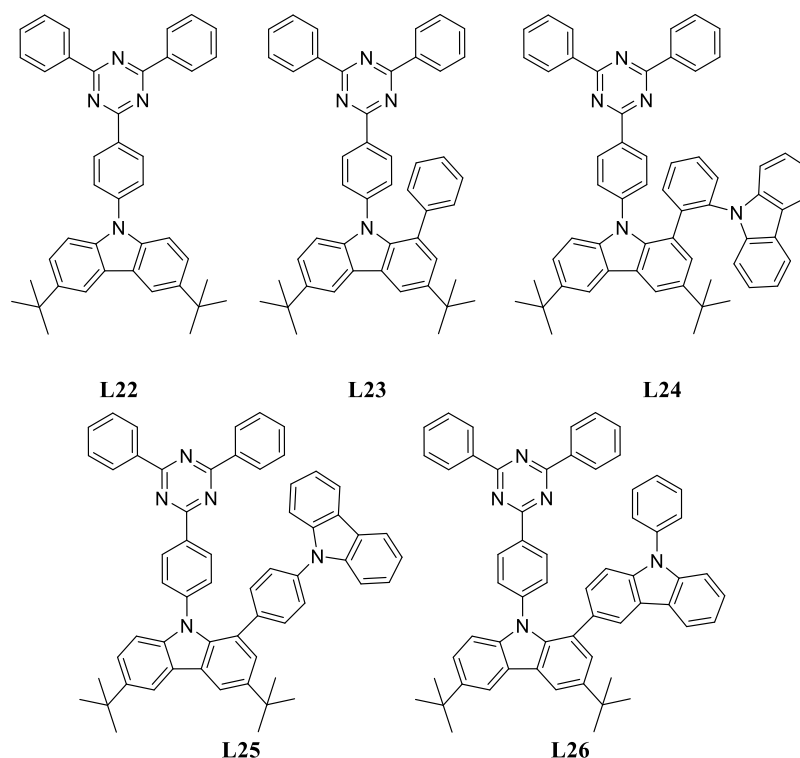
Junginių **L20** ir **L21** terminis stabilumas nagrinėtas TGA ir DSK metodais. Atlikus TGA matavimus nustatyta, kad junginiai pasižymėjo labai aukštomis skilimo temperatūromis atitinkamai 455 ir 473 °C. Tirtų junginių stiklėjimo temperatūros išmatuotos DSK metodu atitinkamai buvo 168 ir 163 °C. Atlikti fotofizikiniai matavimai parodė, kad junginiai **L20–L21** pasižymi tripletinės energijos lygiais suderinamais su efektyvia energijos pernaša žalią šviesą skleidžiančiuose fosforescenciniuose OLED. Taip sukonstruoti žalią šviesą skleidžiantys prototipai naudojantys junginius **L20** ir **L21** kaip matricas. Sukonstruoti prietaisai su junginių **L20–L21** matricomis parodė puikų elektroluminescencinį veikimą, jų EQE, CE, PE vertės atitinkamai buvo 20,4 ir 16,5 %, 69,3 ir 56,4 cd/A, 54,8 ir 39,7 lm/W. Be to, abu prietaisai pasižymėjo žemu efektyvumo išsisklaidymo, išlaikant aukštą efektyvumą esant 5000 cd/m² ryškumui. Puikias prietaisų savybes galėjo nulemti subalansuotos krūvininkų pernašos savybės ir racionali prietaisų funkcinių sluoksnių konfigūracija [28].

1.2.2. Karbazolo fragmentą turintys dariniai termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos technologijos emiteriuose

Medžiagos pasižyminčios TADF reiškiniu yra projektuojamos taikant kelis principus, tačiau vienas svarbiausių iš jų yra atitinkamų pereinamųjų orbitalių atskyrimas siekiant sumažinti skirtumą tarp singletinių ir tripletinių energijų (ΔE_{ST}). Orbitalių persidengimo atskyrimą galima pasiekti taikant susuktos tarpmolekulinės krūvininko pernašos struktūros darinius. Taip pat, taikant donoras – akceptorius (D–A) junginių sistemas galima sukelti tarpmolekulinį krūvio būvį, kai panaudojus skirtingo poliškumo tirpiklius galima moduluoti emisijos savybes stabilizuojant krūvininkų pernašos būsenoje, vietoje sužadintosios būsenos. Taip TADF reiškinyje gali pasireikšti atvirkštinio tarpsisteminio virsmo procesas tarp minėtų būsenų. Pastebėta, kad molekules kurių ΔE_{ST} vertės yra žemesnės už 0,1 eV yra labiau linkę pasižymėti TADF reiškiniu [29]. Literatūroje aprašyta daugybė medžiagų tinkamų TADF pagrindui, viena tokių grupių yra ir karbazolo dariniai. Pastebėta, kad dažnai elektrondonoras – akceptorius strategijos karbazolo dariniai pasižymi TADF tipo emisija [9]. Šioje literatūros apžvalgoje bus apžvelgta keletas naujų TADF reiškiniu pasižyminčių emiterių.

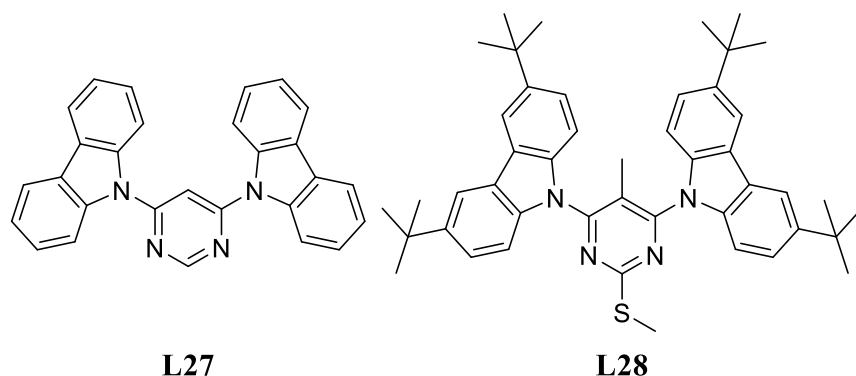
Savo darbe *X Li* su kolegomis suprojektavo ir susintino penkis naujus darinius **L22–L26**, sudarytus iš modifikuotų 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolo donorinių ir trifeniltriazino akceptorinių fragmentų (žr. 1.11 pav.) [30].

Visi junginiai **L22–L26** pasižymėjo mėlynos spalvos emisija išsidėsčiusia nuo 439 iki 467 nm bangos ilgių diapazone. Junginiui **L26** pastebėtas spektro pasislinkimas į raudonų bangų pusę, tai galėjo būti nulemta stipresnių elektrondonorinių šio junginio savybių. Junginių terminės savybės nagrinėtos TGA ir DSK metodais. Nustatyta, kad junginiai **L22–L26** prarado 5 % masės atitinkamai 387, 389, 441, 443 ir 435 °C temperatūrose, tai parodo, kad didesnė junginių molekulinė masė nulėmė aukštesnes skilimo temperatūras. DSK metodu nustatyta, kad junginių **L22–L26** stiklėjimo temperatūros atitinkamai buvo 140, 143, 168 ir 162°C, junginiui **L26** stiklėjimo temperatūra neužfiksuota. Atlikus susintetintų produktų fotofizikinius tyrimus, junginiams **L24**, **L25** ir **L26** atitinkamai nustatytos TADF reiškiniai palankios 0,27, 0,27 ir 0,20 eV ΔE_{ST} vertės. Siekiant įvertinti junginių panaudojimo OLED emiteriams savybes buvo sukonstruoti mėlyną šviesą skleidžiantys prietaisai. Prietaisai sudaryti tikslinius produktus dispergavus į di[2-(difenilfosfin)fenil]eterio oksido (DPEPO) matricą. Iš visų prietaisų, OLED turintys legiruotus **L24** ir **L26** emiterius pasižymėjo geriausiomis charakteristikomis. Jų CE ir EQE atitinkamai buvo 13,8 ir 16,4 cd/A, bei 10,5 ir 9,4 %. Mokslininkų darbas parodė, kad padidinti uždelstą emisiją į vieną karbazolo žiedo padėtį įvedant didelius fragmentus yra efektyvus ir praktiškas būdas pagerinti mėlyną šviesą skleidžiančių TADF prietaisų veikimą. Tokia projektavimo strategija gali būti naujas metodas gauti efektyvius TADF molekules su mėlyna emisija pasitelkus donorinius karbazolo pagrindus [30].



1.11 pav. Medžiagų **L22–L26** cheminės struktūros

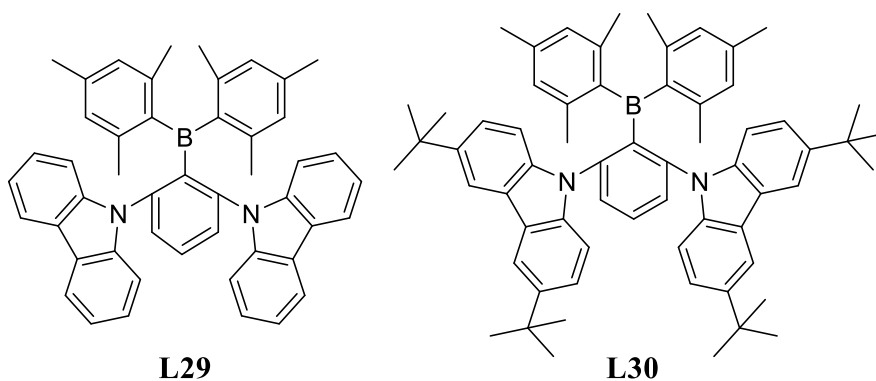
Matydami karbazolo ir pirimidino poros potencialą pasiekti aukštus efektyvumus mėlyną šviesą skleidžiančiuose OLED *T. Serevičius* su kolegomis suprojektavo ir susintetino du naujus donoras (D)–akceptorius (A) sistemos junginius, **L27** ir **L28**, (žr. 1.12 pav.) [31].



1.12 pav. Medžiagų L27–L28 cheminės struktūros

Atlikus junginių **L27** ir **L28** optinių savybių tyrimus nustatyta, kad junginių fluorescencijos spektrų maksimumai užfiksuoti atitinkamai 379 ir 423 nm bangos ilgiuose. Šie rezultatai parodo, kad paprastos junginio **L27** struktūros modifikavimas alkilgrupėmis pastūmė emisijos spektrą į ilgesnių elektromagnetinių bangų pusę. Tolimesni tyrimai parodė, kad junginio **L28** plėvelės pasižymėjo TADF reiškiniu, taip buvo sukonstruotas tamsiai mėlyną šviesą skleidžiantis TADF technologijos prietaisas, kurio EQE buvo 8,7 %, o įsijungimo įtampa 4,5 V. Mokslininkų publikacija parodė, kad lengvai modifikuojamos, paprastos karbazolo–pirimidino molekulės gali būti puikus būdas kuriant efektyvius tamsiai mėlynos spalvos TADF OLED [31].

Tobulindami savo ankstesnius darbus *M. Ouyang ir kt.* suprojektavo ir susintetino daug žadančius donoras–akceptorius–donoras (D–A–D) sistemos junginius **L29** ir **L30** (žr. 1.13 pav.), sudarytus per fenilo žiedą sujungtų karbazolo ir metilfenilo elektrondonorinių dalių bei borono akceptorinės grupės [32].



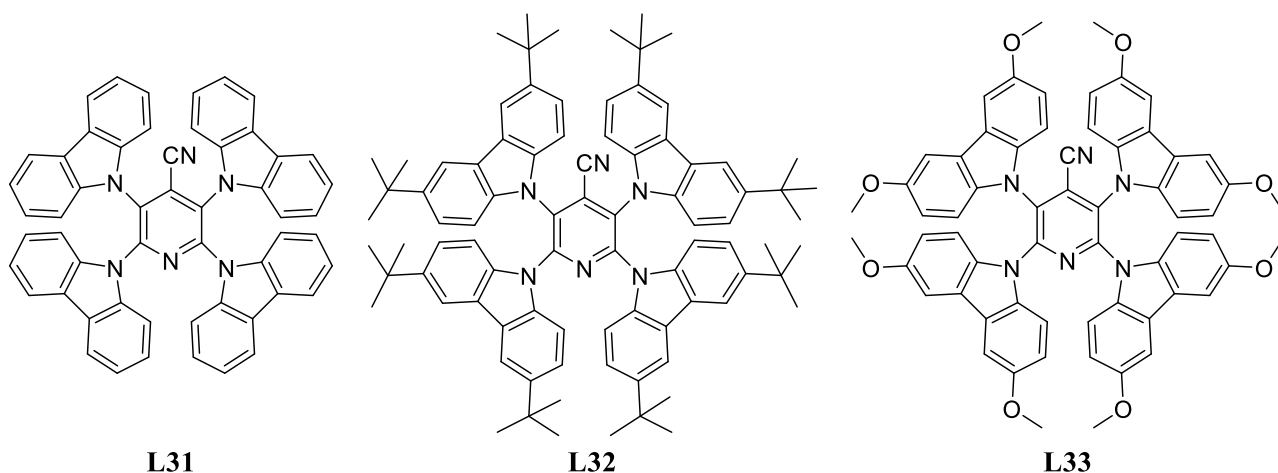
1.13 pav. Medžiagų L29–L30 cheminės struktūros

Junginių terminis stabilumas nagrinėtas TGA ir DSK metodais. Nustatyta, kad junginiai **L29** ir **L30** praranda 5 % savo mėsės atitinkamai 334 ir 380 °C temperatūrose. DSK matavimai parodė, kad junginio **L29** stiklėjimo temperatūra yra 108 °C, junginio **L30** stiklėjimo temperatūra neužfiksuota. Terminiai matavimai parodė, kad junginiai yra pakankamai stabilūs taikyti vakuuminį garinimą OLED gamyboje. Atlikus fotofizikinius matavimus nustatyta, kad junginių **L29–L30** fotoluminescencijos (PL) spektrų maksimumai užfiksuoti atitinkamai 482 ir 495 nm bangos ilgiuose. Pastebėta, kad stambių *tert*-butilpakaitų įvedimas į struktūrą sukėlė batochrominį spektro pasislinkimą. Disperguotų **L29–L30** junginių ant DPEPO plėvelėms nustatytos labai žemos ΔE_{ST} vertės atitinkamai 0,06 ir 0,03 eV, prognozavo didelę TADF reiškiniu tikimybę. Tolimesniems tyrimams buvo sukonstruoti šviesiai mėlyną ir žalią spalvą skleidžiantys OLED, kurių emisinius

sluoksnius atitinkamai sudarė ant DPEPO disperguoti junginiai **L29–L30**. Elektroliuminescencijos matavimai atskleidė, kad abu prietaisai pasižymėjo išpūdingu efektyvumu, jų CE, PE ir EQE vertės atitinkamai buvo 63,3 cd/A, 60,4 lm/W ir 28,1 % junginio **L29** emisinių sluoksnį turinčiam prietaisui ir 84,0 cd/a, 71,1 lm/W ir 27,5 % junginio **L30** emisinių sluoksnį turinčiam prietaisui. Tai rodo, kad susintetinti junginiai puikiai tinka labai efektyvių OLED gamybai [32].

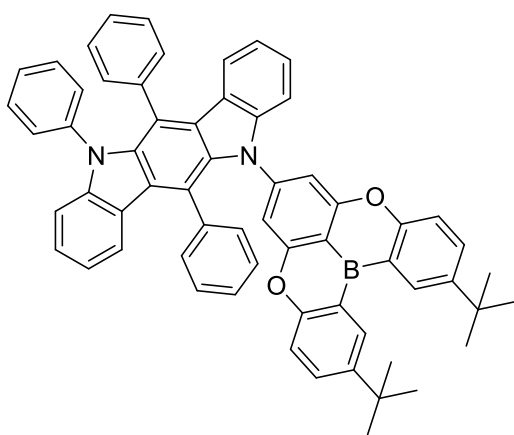
W. Yuan su kolegomis susintetino grupę naujų medžiagų **L31–L33** skirtų TADF emiteriams. Junginiai sudaryti iš cianopiridino akceptorinės ir trumpus alkil- arba alkoksipakaitus turinčių donorinių dalių (žr. 1.14 pav.) [33].

Fotofizikiniai matavimai parodė, kad tarp susintetintų junginių matomas pasislinkimas į ilgesnių elektromagnetinių bangų pusę. Junginys **L31** parodė šviesiai žalią emisiją ties 536 nm, junginys **L32** geltonai oranžinę emisiją ties 561 nm, o junginys **L33** turintis metoksi pakaitus batochromiškai pasislinko į tamsiai raudonos emisijos pusę ties 634 nm bangos ilgiu. Junginiams **L31–L33** nustatytos TADF reiškiniai palankios ΔE_{ST} nuo 0,02 iki 0,06 eV. Tikslinius junginius dispergavus ant orto sujungto trifenilamino/oksadiazolo hibrido (p-TPA-o-OXD) matricos pasiektos fotoluminescencijos kvantinės išeigos (PLQY) vertės siekiančios net 98 %. Atlikus terminius matavimus nustatyta, kad visi junginiai dėl stambios struktūros pasižymėjo aukštomis skilimo temperatūromis nuo 414 iki 449 °C. Siekiant ištirti elektroliuminescencijos savybes dispergavus tikslinius junginius ant mCBP ar p-TPA-o-OXD suformuoti OLED. Iš visų prietaisų geriausiu efektyvumu pasižymėjo prietaisas turintis ant p-TPA-o-OXD matricos disperguotą junginio **L32** TADF emiterį. Prietaisas parodė aukštą 22,2 % EQE, 78,5 cd/A CE ir 90,6 lm/W PE. Mokslininkų suprojektuoti ir susintetinti junginiai atskleidė, kad donorinių/akceptorinių grupių skaičių keitimas ar tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų konjuguoto ryšio įterpimas gali būti potenciali strategija kuriant naujus ir efektyvius TADF emiterius [33].

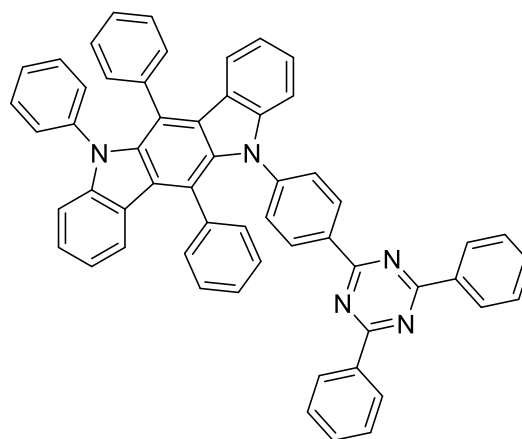


1.14 pav. Medžiagų **L31–L33** cheminės struktūros

Remdamiesi strategija, kad tokie karbazolo dariniai kaip indolokarbazolas ar diindolokarbazolas pasižymintys geresnėmis donorinėmis savybėmis [34] yra labiau tinkami TADF medžiagų sintezėje J.H. Maeng ir kt, suprojektavo ir susintetino du naujus indolokarbazolo darinius **L34–L35** skirtus TADF technologijos OLED emiteriams (žr. 1.15 pav.) [35].



L34



L35

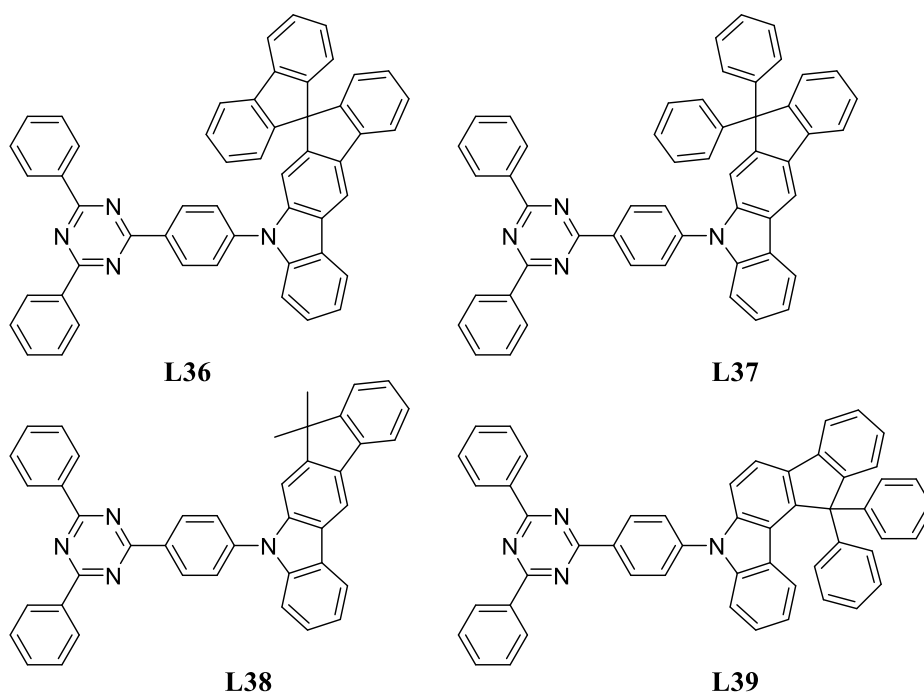
1.15 pav. Medžiagų L34–L35 cheminės struktūros

Susintetintų junginių terminės savybės nustatytos TGA ir DSK metodais. Junginių **L34–L35** skilimo temperatūros atitinkamai buvo 428 ir 411 °C, stiklėjimo – 211 ir 181 °C. Aukštos terminių virsmų temperatūros parodo, kad junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir tinka OLED prietaisams. Atlikti fotofizikiniai tyrimai parodė, kad junginių **L34–L35** emisijos maksimumai užfiksuoti atitinkamai ties 447 ir 479 nm bangos ilgiais. Abiejų junginių legiruotos plėvelės parodė gana žemas atitinkamai 0,29 ir 0,14 ΔE_{ST} vertes. Ištirti junginių kaip TADF emiterių savybės buvo sukonstruoti mėlyną ir žalią šviesą skleidžiantys prietaisai. Mėlynas OLED turėjo junginio **L34** disperguoto 2,8-bis(difenilfosfino oksidas)dibenzofuranas (DBFPO) matricoje emiterį. Šis prietaisas pasiekė 16,9 % EQE ir 21,4 cd/A CE skleidžiant tamsiai mėlyną šviesą. Žalias prietaisas turintis junginio **L35** disperguoto DBFPO matricoje emiterį buvo pranašesnis už mėlynos spalvos spinduolį, jo EQE ir CE vertės atitinkamai buvo net 30,3 % ir 77,4 cd/A, geresnį šio prietaiso efektyvumą galėjo nulemti mažesnis skirtumas tarp singletinės ir tripletinės energijos ir didesnė PLQY, susidariusi dėl didelių kampų ir stipraus molekulės susisukimo. Šis darbas parodo, kad indolokarbazolo dariniai gali būti panaudoti kuriant labai efektyvius mėlynos ir žalios spalvos TADF OLED [35].

X. *Lv ir kiti* suprojektavo ir susintetino seriją naujų indolokarbazolo darinių **L36–L39** sudarytų iš 2 ir 3 arba 3 ir 4 padėtyse pakeistų indolokarbazolo donorinių ir trifeniltriazino akceptorinių dalių (žr. 1.16 pav.) [36].

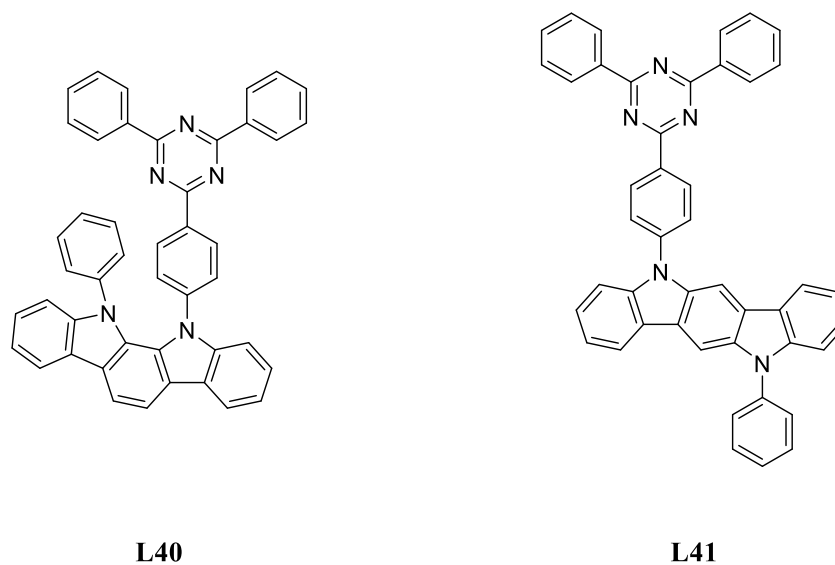
Junginių terminiai stabilumai nustatyti TGA ir DSK metodais. TGA metodu nustatyta, kad visi junginiai pasižymėjo geru terminiu stabilumu, junginių **L36–L39** skilimo temperatūros svyravo nuo 374 iki 463 °C. DSK metodu junginio **L37** stiklėjimo signalas nepastebėtas, o junginiams **L36**, **L38** ir **L39** užfiksuotos aukštos stiklėjimo temperatūros nuo 170 iki 181 °C. Kas rodo, jog iš jų gali būti suformuotos stabilios plėvelės vakuuminio išgarinimo metodu. Visuose junginiuose buvo stebimas TADF efektas. Pastebėta, kad junginiai turintys pakaitus 2 ir 3 padėtyse pasižymėjo silpnesniu TADF reiškiniu, nei junginiai turintys pakaitus 3 ir 4 padėtyse, ką galėjo nulemti 2 ir 3 padėtyse pakaitus turinčių junginių didesnės ΔE_{ST} vertės. Junginių **L36–L39** emisijos maksimumai išsidėsto nuo 432 nm iki 456 nm bangos ilgių diapazone. Tiksliniai junginiai disperguoti DPEPO plėvelėse parodė aukštas PLQY nuo 85,6 iki 97,9 %. Siekiant geriau ištirti susintetintų junginių kaip emiterių savybes jie buvo panaudoti kaip emiteriai mėlyną šviesą skleidžiančiuose OLED. Iš visų prietaisų geriausiu efektyvumu pasižymėjo junginio **L39** emiterį turintis prietaisas, kurio išorinio kvantinio efektyvumo

vertė buvo 25,9 %. Verta paminėti, kad visiems junginiams buvo būdingas ganėtinai stiprus efektyvumo išsisklaidymas, tai galėjo nulėmti tripletinių eksitonų gesinimas. Mokslininkų publikacija parodė, kad modifikuojant skirtingas karbazolo žiedo padėtis galima reguliuoti spalvų grynumą ir TADF savybes, taip kuriant naujus aukšto efektyvumo TADF emiterius [36].



1.16 pav. Medžiagų **L36–L39** cheminės struktūros

Indolokarbazolus nagrinėjo ir *S. Xiang ir kt.*, jie savo darbe suprojektavo ir susintetino du naujus izomerinius TADF emiterius **L40** ir **L41** (žr. 1.17 pav.), sudarytus prie indolokarbazolo prijungus stipriomis elektroakceptorinėmis ir geru cheminiu stabilumu pasižyminčius trifeniltriazino fragmentus [37].



1.17 pav. Medžiagų **L40–L41** cheminės struktūros

Abu susintetinti junginiai parodė gerus terminius stabilumus, jų skilimo temperatūros atitinkamai 426 ir 448 °C. Junginio **L40** stiklėjimo temperatūra 159 °C, jo izomerui **L41** stiklėjimo temperatūra

matuotame intervale tarp 50 ir 250 °C neužfiksuota. Atlikus fotofizikinius tyrimus nustatyta, kad junginių fotoluminescencijos spektrų smailės išsidėstę atitinkamai ties 480 ir 490 nm bangos ilgiais. Junginio **L41** stipresnės elektrononorinės savybės ir stipresnė tarpmolekulinė sąveika nulėmė PL spektro pasislinkimą link raudonųjų elektromagnetinių bangų link. Išmatavus junginių PL spektrus skirtingo poliškumo tirpaluose nustatytas batachromiškas pasislinkimas. Matavimai atskleidė, kad junginiai **L40–L41** pasižymi TADF reiškiniai palankiomis atitinkamai 0,13 ir 0,11 eV ΔE_{ST} vertėmis. Nustatyta, kad tirti junginiai pasižymėjo aukštomis PLQY vertėmis siekiančiomis 75,2 %. Įvertinus gautus rezultatus buvo sukonstruoti du OLED sudaryti dispergavus susintetintus junginius mCP matricoje. Žalios spalvos OLED turintis **L41** emiterį parodė pranašesnes savybes nei mėlynos spalvos OLED turintis **L40** emiterį. Žalią šviesą skleidžiantis OLED parodė įspūdingą 30,0 % EQE ir 82,6 cd/A CE. Kita vertus mėlyną šviesą skleidžiantis OLED taip pat pasižymėjo geru efektyvumu jo EQE ir CE vertės atitinkamai buvo 14,5% ir 28,1 cd/A. Mokslininkų publikacija parodė, kad derinant molekulinę struktūras siekiant pagerinti molekulių horizontalią orientaciją galima kurti aukšto efektyvumo TADF šviesos diodus [37].

Apibendrinant galima teigti, karbazolas tai pigus organinis junginys, kuris dėl savo gerų terminų, elektrocheminių ir kitų savybių užsitarnavo tvirtą vietą organinių puslaidininkų srityje. Karbazolo dariniai gali būti lengvai modifikuojami ir derinant karbazolo elektrononorines savybes su įvairiomis elektronakceptorinėmis grupėmis galima sukurti naujas ir labai efektyvias OLED medžiagas. Karbazolo dariniai yra puikios medžiagos antrosios ir trečiosios kartos elektroluminescencinių prietaisų matricoms. Be to, jie gali būti panaudoti ir kaip spinduoliai pasižymintys termiškai aktyvinama uždelstą fluorescencija. Elektrononorinių karbazolo fragmentų derinimas su akceptorinėmis grupėmis yra viena patraukliausių projektavimo strategijų, siekiant pasiekti aukštas singletines ir tripletines energijas, mažas ΔE_{ST} vertes, palankius HOMO ir LUMO orbitalių persidengimus, bei efektyvią krūvininkų pernašą. Karbazolas ir jo dariniai tai patrauklios medžiagos naujų, aukštu terminiu stabilumu pasižyminčių ir didelių efektyvumų išvystančių prietaisų kūrimui.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Naudota aparatūra ir metodai

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektroskopija. Branduolių magnetinio rezonanso (^1H BMR, ^{13}C BMR) spektrai buvo užrašyti *Varian Unity Inova* (300 MHz, ^1H) ir *Bruker Avance III* (400 MHz, ^1H) spektrometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta bandinius ištirpinus deuterintame chloroforme.

Masės (MS) spektrometrija. MS spektrai buvo užrašyti naudojantis *Waters ZQ 2000* spektrometru.

Elementinė analizė. Junginių elementinė analizė atlikta *Exeter Analytical CE-440* elementiniu analizatoriumi.

Ultravioletinė ir regimoji (UV) spektroskopija. Bandinių tirpalų sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse buvo užrašyti naudojantis *Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Fluorescencinė (FL) spektroskopija. Bandinių tirpalų fluorescencijos spektrai užrašyti *Perkin Elmer LS 55* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ cm.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Junginių DSK termogramos užrašytos *TA DSC Q2000* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru, azoto atmosferoje, kaitinimo ir šaldymo greitis 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Termogravimetrinė analizė (TGA). Junginių TGA kreivės buvo registruojamos *TA Q50* įrengimu, azoto atmosferoje, kaitinimo greitis 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Ciklinė voltamperometrija (CV). Junginių CV kreivės užrašytos, naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai atlikti trijų elektrodų celėje, naudojant anglies darbinį, standartinį platinos ir lyginamąjį Ag/AgNO_3 elektrodus. Bandymams kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniame dichlormetane (0,1 M), skenavimo greitis 100 mV/s. Kalibravimas atliekamas naudojant standartinę ferocenas/ferocenas+ (Fc/Fc+) redokso sistemą. Jonizacijos potencialas I_p^{CV} apskaičiuojamas pagal formulę $I_p^{\text{CV}} = 4,8 + E_{\text{pr. vs Fc}}$, kur $E_{\text{pr. vs Fc}}$ yra oksidacinės kreivės pradžia lyginant su ferocenu, apskaičiuota iš pirmojo redokso ciklo.

Tankio funkcionalo teoriniai (DFT) skaičiavimai. Buvo atlikti vakuume *B3LYP/6-31G** funkcijų paketu *Gaussian 16* programoje [38].

Vakuuminis garinimas. OLED gaminimas atliekamas aukštame vakuume garinant organinius junginius ir metalus ant padėklo padengto indžio alavo oksido (ITO) sluoksniu. Garinimo įrangą sudaro dvi vakuuminės kameros (VST) – metalui ir organiniams junginiams atskirai, tarp kurių yra maža pernešimo kamera, taip pat laikoma vakuume. Pačios kameros patalpintos į inertinę atmosferą. Garinimo procesas automatizuotas ir valdomas kompiuteriu. Ant sukamo (15 aps./min) padėklo su ITO išgarinami organiniai sluoksniai, po to bandinys pernešamas į metalo kamerą, kur užgarinami metalo kontaktai (katodas).

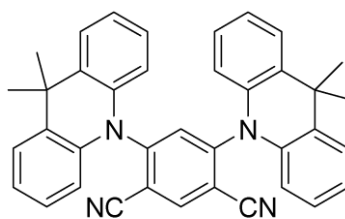
Organinių šviestukų charakteristikos. OLED srovės tankio įtampos ir skaisčio įtampos priklausomybės buvo užfiksuotos puslaidininkių parametrų analizatoriumi (*HP 4145A*). Ryškumas matuojamas naudojant kalibruotą fotodiodą. Elektroluminescencijos spektrai buvo užfiksuoti *Ocean Optics* moduliniu spektrometru.

2.1.2. Naudotos medžiagos

- 2-fluor-5-(trifluormetil)benzoni-trilas, $C_8H_3F_4N$ (Sigma-aldrich);
- 4-fluor-3-(trifluormetil)benzoni-trilas, $C_8H_3F_4N$ (Sigma-aldrich);
- Chloroformas, $CHCl_3$ (Eurochemicals);
- Dichlorometanas, CH_2Cl_2 (Eurochemicals);
- Heksanas, C_6H_{14} (Eurochemicals);
- Indolo[2,3-a]karbazolas, $C_{18}H_{10}N_2$ (Sigma-aldrich);
- Indolo[3,2-b]karbazolas, $C_{18}H_{10}N_2$ (Sigma-aldrich);
- N,N-dimetilformamidas, C_3H_7NO (Sigma-aldrich);
- Natrio hidridas, NaH (Sigma-aldrich);
- Natrio sulfatas, Na_2SO_4 (Eurochemicals);

2.1.3. Eksperimentų aprašymas

4,6-Di(9,9-dimetilakridan-10-il)izoftalonitrilas (ES140). Buvo susintetintas literatūroje aprašytu metodu [39].



ES140

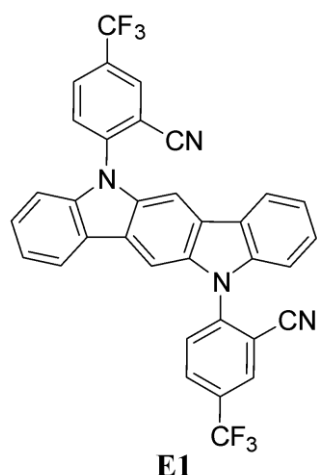
6,6'-(indolo[3,2-b]karbazol-5,11-diil)bis(3-(trifluormetil)benzoni-trilas) (E1). 0,5 g (1,95 mmol) indolo[3,2-b]karbazolo ištirpinti 10 ml sausame dimetilformamide ir suberiama 0,19 g (7,8 mmol) NaH reaguoti 1 val. azoto atmosferoje. Tuomet 0,81 g (4,29 mmol) 2-fluor-5-(trifluormetil)benzoni-trilo sulašinti į reakcijos mišinį ir jis paliktas reaguoti 24 val. kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijos mišinys išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas dichlorometanu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nugarintas vakuume ir gautos nuosėdos gryninamos kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus chloroformo ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:2. Gauta 0,76 g geltonų miltelių, produkto išeiga 66 %.

MS (APCI+, 20 V): 595 ([M+H]⁺).

¹H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 8,54 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 8,42 (s, 1H), 8,39 – 8,29 (m, 3H), 8,26 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 8,20 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 7,47 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,37 – 7,19 (m, 4H),

¹³C BMR (101 MHz, DMSO, δ, m.d.): 141,9, 141,3, 137,3, 136,9, 135,6, 135,3, 127,8, 127,3, 126,7, 124,7, 123,8, 122,6, 121,6, 121,1, 110,0, 110,2 101,4.

Elementinė analizė: Apskaičiuota (%) $C_{34}H_{16}F_6N_4$: C, 68,69; H, 2,71; F, 19,17; N, 9,42; Rasta: C, 68,71; H, 2,76; F, 19,11; N, 9,41.



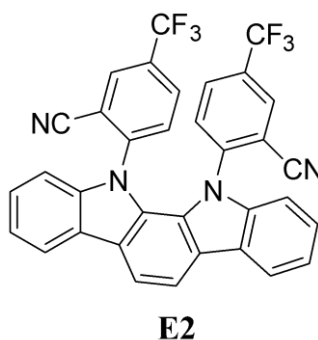
6,6'-(indolo[2,3-a]karbazol-11,12-diil)bis(3-(trifluorometil)benzonitrilas) (E2). 0,5 g (1,95 mmol) indolo[2,3-a]karbazolo ištirpinti 10 ml sausame dimetilformamide ir suberiama 0,19 g (7,8 mmol) NaH reaguoti 1 val. azoto atmosferoje. Tuomet 0,81 g (4,29 mmol) 2-fluor-5-(trifluorometil)benzonitrilo sulašinti į reakcijos mišinį ir jis paliktas reaguoti 24 val. kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijos mišinys išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas dichlorometanu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nugarintas vakuume ir gautas produktas išgrynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus chloroformo ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:2 po to, iškristalinant iš chloroformo ir heksano mišinio. Gauta 0,85 g geltonų kristalų, $T_{lyd} = 284\text{ }^{\circ}\text{C}$ (DSK). Produkto išeiga 74 %.

MS (APCI+, 20 V): 596 ([M+H]⁺).

¹H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 8,35 – 8,29 (m, 4H), 8,01 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,94 (d, J = 8,2 Hz, 1H), 7,82 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,66 (s, 1H), 7,39 – 7,33 (m, 5H), 7,09 – 7,00 (m, 2H).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO, δ, m.d.): 142,9, 142,1, 136,8, 136,5, 127,6, 127,3, 127,1, 125,8, 125,6, 125,3, 124,9, 122,9, 121,1, 115,9, 115,0, 111,5, 111,3.

Elementinė analizė: Apskaičiuota (%) C₃₄H₁₆F₆N₄: C, 68,69; H, 2,71; F, 19,17; N, 9,42; Rasta: C, 68,71; H, 2,73; F, 19,16; N, 9,47.



4,4'-(indolo[3,2-b]karbazol-5,11-diil)bis(3-(trifluorometil)benzonitrilas) (E3). 0,5 g (1,95 mmol) indolo[3,2-b]karbazolo ištirpinti 10 ml sausame dimetilformamide, suberiama 0,19 g (7,8 mmol) NaH, paliekama reaguoti 1 val. azoto atmosferoje. Tuomet 0,81 g (4,29 mmol) 4-fluor-3-(trifluorometil)benzonitrilo sulašinti į reakcijos mišinį ir jis paliktas 24 val. kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijos mišinys išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas dichlorometanu. Į ekstraktą patekęs

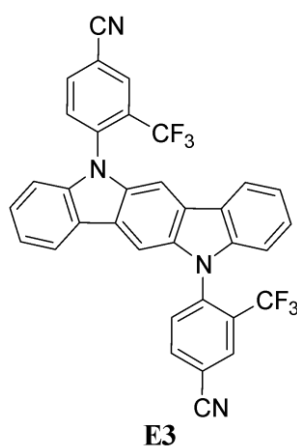
vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nugarintas vakuume ir gautas produktas grynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus chloroformo ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:2. Gauta 0,90 g geltonų miltelių, produkto išeiga 78 %.

MS (APCI+, 20 V), m/z: 595 ([M+H]⁺).

¹H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 8,81 (s, 2H), 8,51 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 8,24 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 7,94 – 7,78 (m, 4H), 7,39 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 7,24 (t, J = 7,7 Hz, 2H), 6,99 (d, J = 8,1 Hz, 2H).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO, δ, m.d.): 143,7, 140,7, 139,5, 139,0, 134,6, 133,1, 131,2, 127,0, 124,1, 123,6, 122,5, 121,3, 120,4, 117,7, 113,7, 110,3, 101,3.

Elementinė analizė: Apskaičiuota (%) C₃₄H₁₆F₆N₄: C, 68,69; H, 2,71; F, 19,17; N, 9,42; Rasta: C, 68,73; H, 2,70; F, 19,20; N, 9,45.



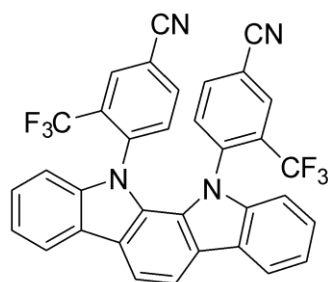
4,4'-(indolo[2,3-a]karbazol-11,12-diil)bis(3-(trifluorometil)benzonitrilas) (E4). 0,5 g (1,95 mmol) indolo[2,3-a]karbazolo ištirpinti sausame dimetilformamide (10 ml), suberiama 0,19 g (7,8 mmol) NaH ir paliekama reaguoti 1 val. azoto atmosferoje. Tuomet 0,81 g (4,29 mmol) 4-fluor-3-(trifluorometil)benzonitrilo sulašinti į reakcijos mišinį ir jis paliktas 24 val. kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijos mišinys išpiltas į vandenį ir ekstrahuotas dichlorometanu. Į ekstraktą patekęs vanduo surištas bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nugarintas vakuume ir gautas produktas grynintas kolonėlinės chromatografijos būdu, nešikliu parinkus chloroformo ir heksano mišinį tūriniu santykiu 1:2 po to, iškristalinant iš chloroformo ir heksano mišinio. Gauta 0,70 g geltonų kristalų, T_{lyd} = 274 °C (DSK) produkto išeiga 61 %

MS (APCI+, 20 V), m/z: 595 ([M+H]⁺).

¹H BMR (400 MHz, DMSO, δ, m.d.): 8,80 (s, 2H), 8,53 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,24 (d, J = 7,5 Hz, 2H), 7,96 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,86 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 7,39 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,24 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 6,99 (d, J = 8,0 Hz, 2H).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO, δ, m.d.): 143,6, 140,4, 139,5, 138,9, 134,8, 133,1, 127,0, 123,5, 121,2, 120,3, 117,8, 117,3, 116,8, 115,5, 113,7, 110,2, 101,2.

Elementinė analizė: Apskaičiuota (%) C₃₄H₁₆F₆N₄: C, 68,69; H, 2,71; F, 19,17; N, 9,42; Rasta: C, 68,67; H, 2,75; F, 19,15; N, 9,46.

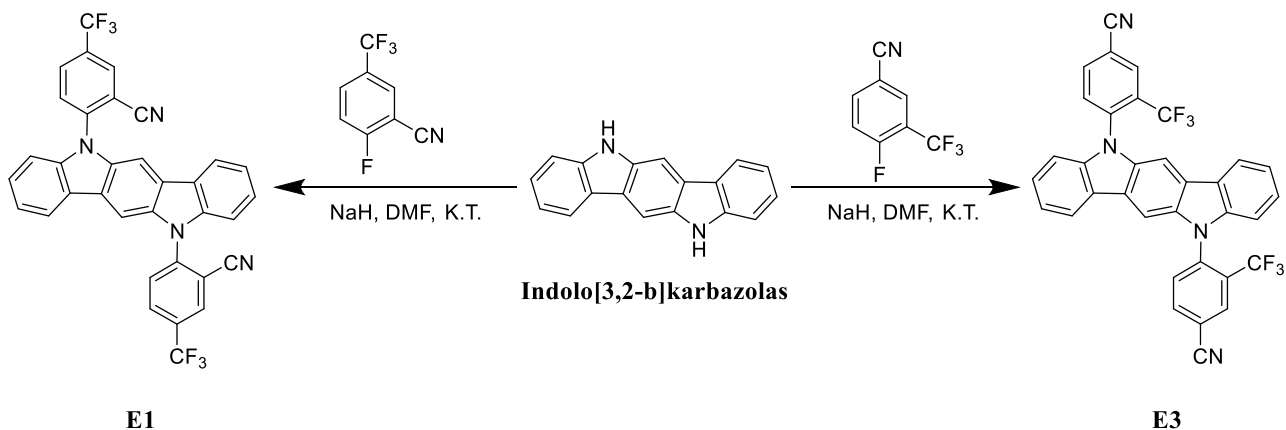


E4

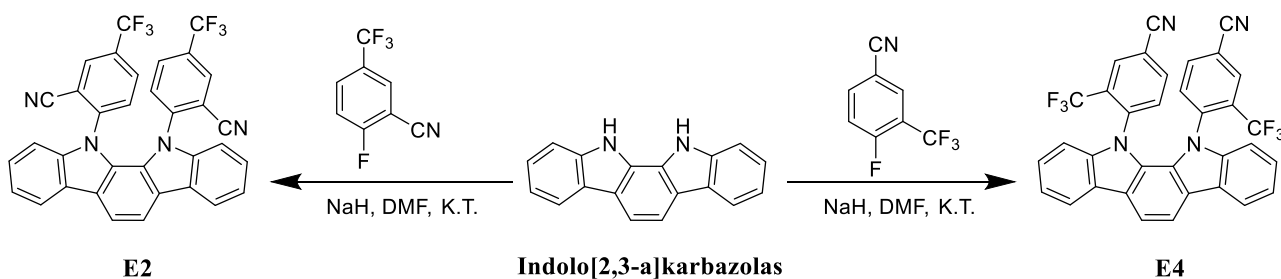
2.2. Tyrimų rezultatai ir aptarimas

2.2.1. Sintezė ir charakterizavimas

Susintetinti indolokarbazolo dariniai **E1**, **E2**, **E3** ir **E4**. Junginių **E1** ir **E3** sintezė (žr. 2.1 schema.) vykdyta reaguojant indolo[3,2-b]karbazolui su atitinkamai 2-fluor-5-(trifluormetil)benzonitrilu arba 4-fluor-3-(trifluormetil)benzonitrilu, naudojant natrio hidridą. Junginių **E2** ir **E4** sintezė vykdyta panašiai, tik indolo[3,2-b]karbazolą pakeičiant indolo[2,3-a]karbazolu (žr. 2.2 schema.).



2.1 schema. Indolo[3,2-b]karbazolo pagrindą turinčių junginių **E1** ir **E3** sintezės schema



2.2 schema. Indolo[2,3-a]karbazolo pagrindą turinčių junginių **E2** ir **E4** sintezės schema

Cheminės susintetintų junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** struktūros buvo patvirtintos masės spektroskopijos, ^1H BMR, ^{13}C BMR spektroskopijos ir elementinės analizės metodais.

2.2.2. Terminės savybės

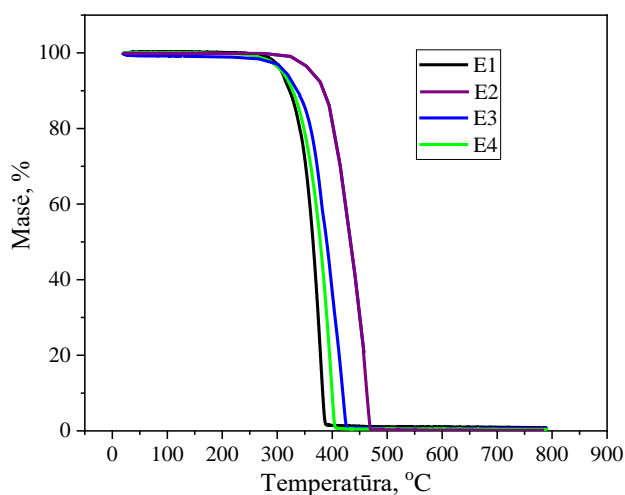
Susintetintų junginių terminės savybės buvo įvertintos TGA ir DSK metodais, gauti duomenys pateikti 2.1 lentelėje.

2.1 lentelė. Terminės junginių E1, E2, E3 ir E4 charakteristikos

Junginys	$T_{lyd}^{a)}$, °C	$T_s^{b)}$, °C	$T_d^c)$, °C
E1	-	125	337
E2	284	133	386
E3	-	208	359
E4	274	199	349

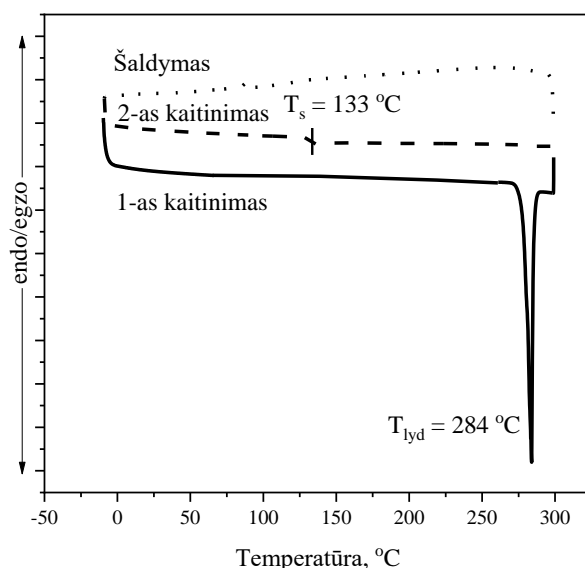
a) T_{lyd} – lydymosi temperatūra, esant 10 C/min skenavimo greičiui, azoto atmosferoje. b) T_s – stiklėjimo temperatūra nustatyta antrojo kaitinimo metu. c) T_d masės nuostolių pradžios temperatūra, keliant temperatūrą 20 C/min greičiui, azoto atmosferoje

Atlikus TGA matavimus nustatyta, kad tirti junginiai pasižymi gana aukštu terminiu stabilumu, o jų masės nuostolių pradžios temperatūros T_d svyruoja nuo 337 iki 386 °C (žr. 2.1 pav.). Iš visų tirtų junginių kaitinimui atspariausias buvo junginys **E2**, kurio T_d vertė siekė 386 °C. Tai, kad TGA matavimų metu per vieną stadiją buvo pasiekta 100 % masių nuostoliai, rodo, kad 2.1 lentelėje pateiktos T_d reikšmės rodo šių junginių sublimacijos temperatūras. Terminio skilimo pradžios temperatūros yra aukštesnės.



2.1 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 TGA kreivės

DSK metodu buvo tyrinėjami susintetintų junginių morfologiniai virsmai kintant temperatūrai. Junginio **E2** DSK termogramos pavaizduotos 2.2 paveiksle. Kaitinant kristalinį junginį **E2** užfiksuota lydymosi temperatūra (T_{lyd}) ties 284 °C, o išlydytą mėginį atšaldžius susidarė amorfinė medžiaga, kurios stiklėjimo temperatūra (T_s) buvo 133 °C. Panašia elgsena pasižymėjo ir junginys **E4**, kurio lydymosi temperatūra buvo 274 °C. Šį mėginį atvėsinus, taip pat, susidarė amorfinė medžiaga, o antrojo DSK skenavimo metu nustatyta stiklėjimo temperatūra siekianti 199 °C. Junginių **E1** ir **E3** lydymosi signalai neužfiksuoti, o antrojo kaitinimo metu nustatytos stiklėjimo temperatūros siekiančios 125 ir 208 °C. Iš šių rezultatų galima spręsti, kad visi junginiai gali egzistuoti kietoje amorfinėje (stikliškoje) būsenoje. Galima pastebėti, kad junginiai **E3** ir **E4** turintys 4-fluor-3-(trifluormetil)benzonitrilo fragmentus pasižymėjo aukštesnėmis stiklėjimo temperatūromis (T_s) nei junginiai **E1** ir **E2** turintys 2-fluor-5-(trifluormetil)benzonitrilo fragmentus.



2.2 pav. Junginio E2 DSK termogramos

2.2.3. Teoriniai skaičiavimai

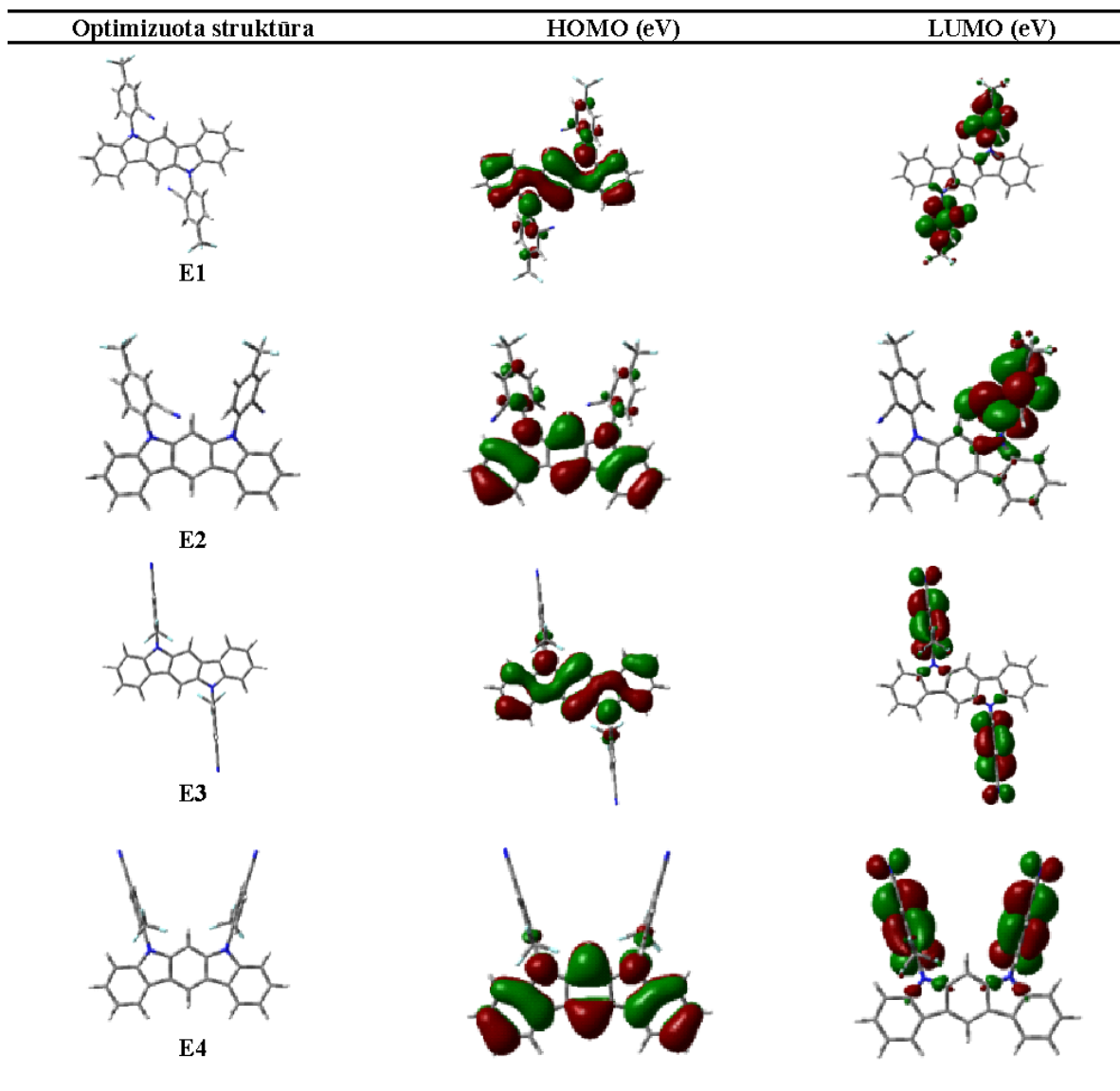
Įvertinti susintetintų junginių išorinių molekulinė orbitalių (FMO) pasiskirstymą ir singletinės – tripletinės energijos lygmenų skirtumus (ΔE_{ST}) buvo atlikti DFT skaičiavimai naudojantis *Gaussian 16* programa, *B3LYP* metodu su *6-31G(d,p)* baziniu rinkiniu. Optimizuotos susintetintų darinių geometrijos ir jų molekulinė orbitalių HOMO/LUMO pasiskirstymai pavaizduoti 2.3 paveiksle. Nustatyta, kad junginių E1 ir E2 HOMO orbitalės daugiausia lokalizuotos ant indolokarbazolo fragmento. Kita vertus, junginių E3 ir E4 HOMO orbitalės yra ant indolokarbazolo ir atitinkamai 2-fluoro-5-trifluormetilbenzonitrilo arba 4-fluoro-3-trifluorometilbenzonitrilo žiedų. LUMO orbitalės visuose tirtuose junginiuose daugiausiai lokalizuotos ant atitinkamai 2-fluoro-5-trifluormetilbenzonitrilo arba 4-fluoro-3-trifluorometilbenzonitrilo žiedų. Apskaičiuotos susintetintų junginių singletinės ir tripletinės energijos bei ΔE_{ST} vertės pateiktos 2.2 lentelėje.

2.2 lentelė. Apskaičiuotos susintetintų junginių singletinės, tripletinės energijos ir ΔE_{ST} vertės

Junginys	E_S , eV	E_T , eV	ΔE_{ST} , eV
E1	2,78	2,61	0,17
E2	2,62	2,61	0,01
E3	2,54	2,53	0,01
E4	2,78	2,63	0,15

E_S – singletinės energijos; E_T – tripletinės energijos

Iš gautų rezultatų matyti, kad apskaičiuotos singletinės energijos svyruoja nuo 2,54 iki 2,78 eV, o tripletinės energijos nuo 2,53 iki 2,63 eV. Junginiams būdingos mažos teorinės ΔE_{ST} vertės.

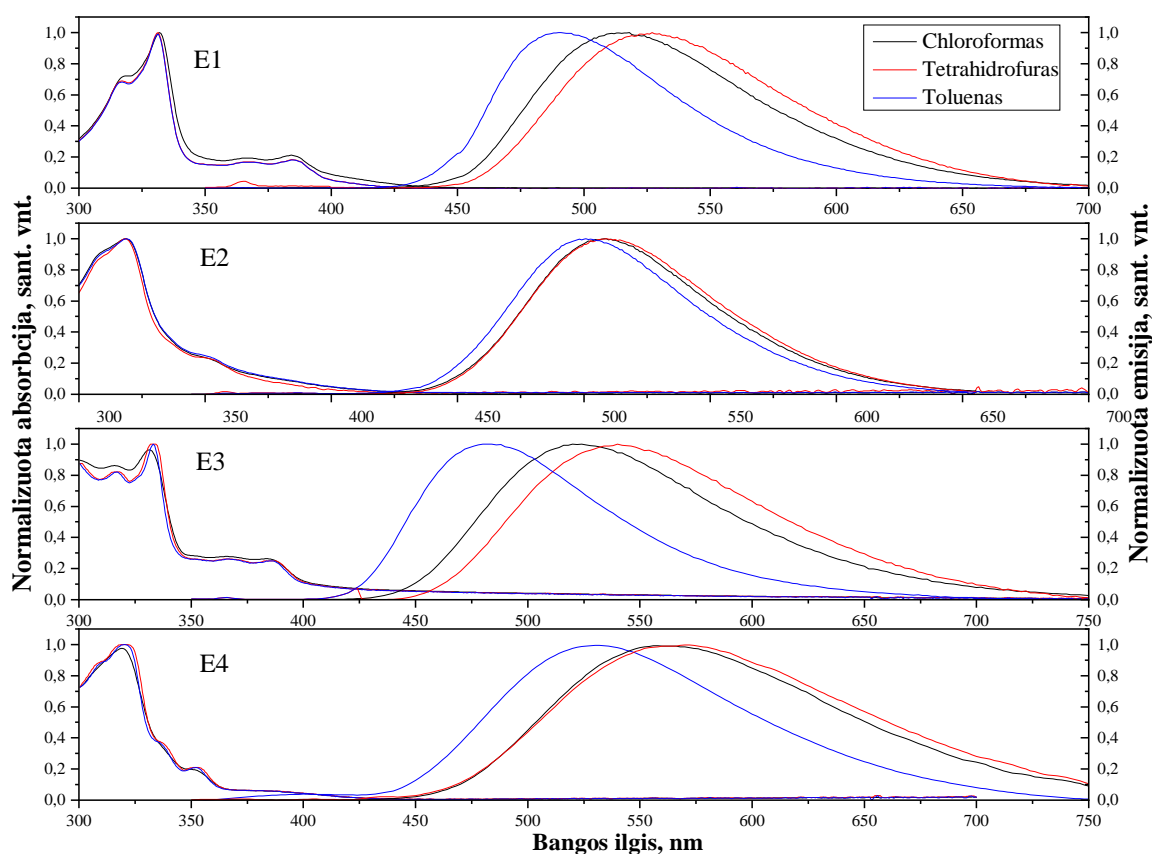


2.3 pav. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** molekulių orbitalių pasiskirstymas, apskaičiuotas naudojant *Gaussian 16* programą *B3LYP* metodu su *6-31G(d,p)* baziniu rinkiniu

2.2.4. Fotofizikinės savybės

Susintetintų darinių tirpalų skirtingo poliškumo tirpaluose chloroforme ($p = 1,04$ D), tetrahidrofurane ($p = 1,63$ D) ir toluene ($p = 0,36$ D) UV absorbcijos ir fotoluminescencijos absorbcijos spektrai pavaizduoti 2.4 paveiksle. Esant skirtingiems tirpiklių poliškumams, UV absorbcijos spektrai visais atvejais išliko nepakitę. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** tirpalų minėtuose tirpikliuose eksperimentinės žemiausios energijos sugerties juostų maksimumai atitinkamai buvo stebimi ties 385, 352, 387 ir 353 nm bangų ilgiais. Skirtingai nuo UV absorbcijos spektrų, junginių tirpalų fotoluminescencijos spektrai parodė aiškią priklausomybę nuo tirpiklio poliškumo. Didėjant tirpiklio poliškumui, užfiksuoti bathochrominiai fotoluminescencijos spektrų poslinkiai. Praskiestų junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** tirpalų žemiausio poliškumo tirpiklyje toluene fotoluminescencijos spektrų maksimumai atitinkamai užfiksuoti ties 492, 501, 480 ir 580 nm, o tirpalų didžiausio poliškumo tirpiklyje tetrahidrofurane fotoluminescencijos spektrų maksimumai užfiksuoti atitinkamai ties 528, 509, 543 ir 564 nm bangos ilgiais. Šie rezultatai parodo, kad yra reikšmingas skirtumas tarp pagrindinės ir

sužadintos būsenos dipolio momentų, kas yra būdinga donoras (D) – akceptorius (A) tipo molekulėms turinčioms nežymų HOMO ir LUMO persidengimą [40].



2.4 pav. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** tirpalų skirtingo poliškumo tirpaluose UV absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai

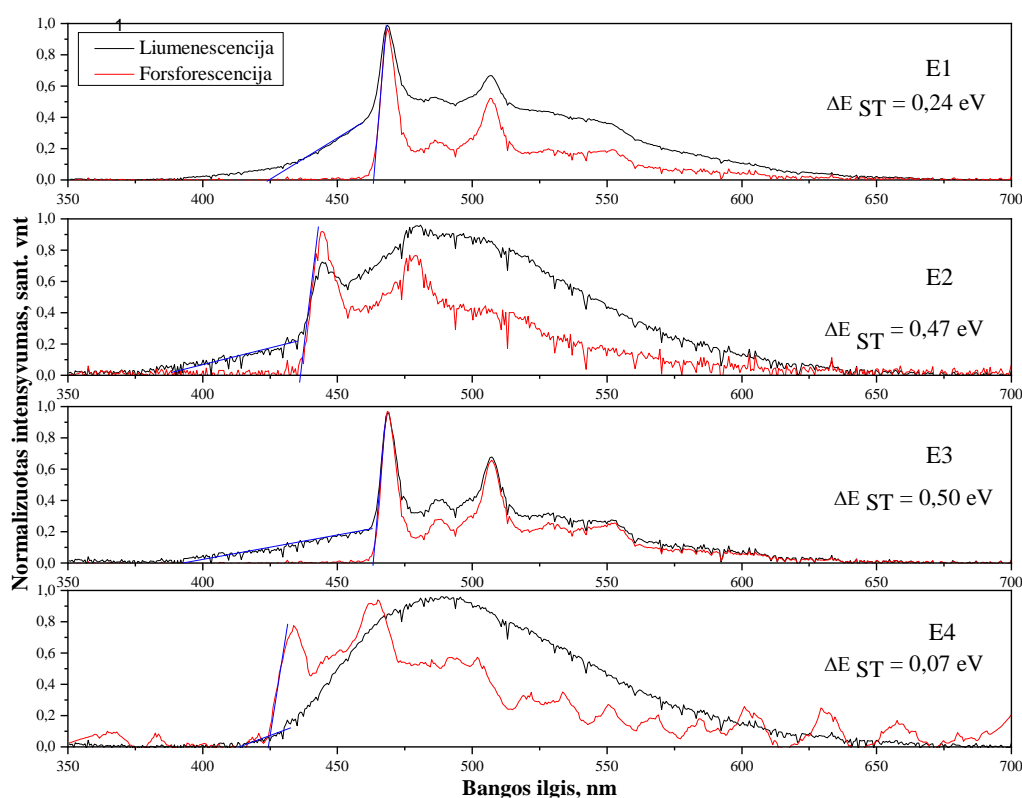
Prieš deguonis pašalinimą (degazavimą), junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** praskiestų tirpalų toluene PLQY reikšmės atitinkamai buvo 38, 20, 35 ir 3 % (žr. 2.3 lentelė). Praskiestų THF tirpalų PLQY buvo daug mažesnės, atitinkamai 5, 10, 6 ir 1 %. Atlikus bandinių degazavimą buvo stebimas PLQY verčių padidėjimas iki dviejų kartų, nuo didžiausios 38 % iki didžiausios 68 % iš ko galima spręsti apie tripletinės būsenos emisijos buvimą. Išlietų gryną junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** plėvelių PLQY vertės buvo atitinkamai 40, 58, 31 ir 4 %. Tai nuo 1,3 iki 3,6 kartų didesnės vertės nei kietųjų tirpalų mCP PLQY dydžiai. Tai, kad gryną junginių plėvelių PLQY yra didesnės negu jų kietųjų tirpalų mCP atitinkami dydžiai, rodo, kad šiems junginiams būdingas agregacijos indukuotas emisijos sustiprėjimas (AIEE) [41]. Tokio reiškinio buvimas leidžia pasiekti didelę PLQY neištirpintose kietojo būvio plėvelėse. Dėl šios priežasties tokius molekulinis agregatus galima pritaikyti efektyviuose nelegiruotuose OLED [42].

Atlikti junginių THF tirpalų fotofizikinių savybių tyrimai žemoje temperatūroje. 77 K temperatūroje THF transformuojasi į kietą agregatinę būseną ir geometriniai tirpiklio molekulių virsmai tampa neįmanomais. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** singletinių ir tripletinių energijų skirtumai (ΔE_{ST}) apskaičiuoti remiantis fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrais (žr. 2.3 lentelė, 2.5 pav.). **E1**, **E2** ir **E3** ΔE_{ST} vertės atitinkamai buvo 0,24, 0,47 ir 0,5 eV, o tai yra daugiau nei įprastinių TADF medžiagų aprašytą 1.2.2 skyriuje. Kita vertus, junginio **E4** ΔE_{ST} vertė buvo 0,07 eV, kas yra mažiau nei 0,1 eV, o tai nulemia didesnę TADF efekto tikimybę [29].

2.3 lentelė. Junginių E1, E2, E3 ir E4 fotofizikinės charakteristikos

Junginys	Absorbcija, nm	Fotoluminescencija, nm	PLQY, %	E_s , eV	E_T , eV	ΔE_{ST} , eV
	Toluenas/Toluenas ^a /THF/THF ^a /Grynos plėvelės/Legiruotos plėvelės ^b			THF, 77K temperatūroje		
E1	385/-/385/-/388/-	492/-/528/-/499/501	38/68/5/6/40/11	2,92 (2,78)	2,68 (2,61)	0,24 (0,17)
E2	352/-/352/-/356/-	501/-/509/-/500/514	20/39/10/15/58/21	3,32 (2,62)	2,85 (2,61)	0,47 (0,01)
E3	387/-/387/-/388/-	480/-/543/-/483/485	35/49/6/8/31/10	2,68 (2,54)	3,18 (2,53)	0,5 (0,01)
E4	353/-/353/-/356/-	530/-/564/-/521/516	3/4/1/1/6/4	2,93 (2,78)	3,00 (2,63)	0,07 (0,15)

a – Degazuotas tirpiklis, b – kietasis tirpalas mCP. Apskaičiuotos teorinės E_T , E_s ir ΔE_{ST} vertės pateiktos skliausteliuose

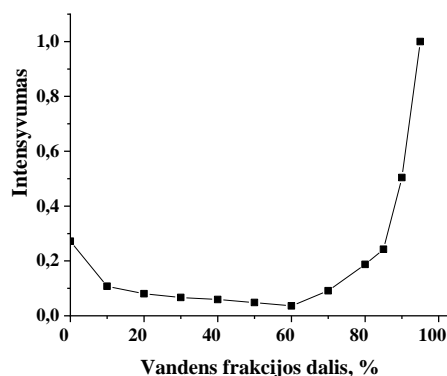
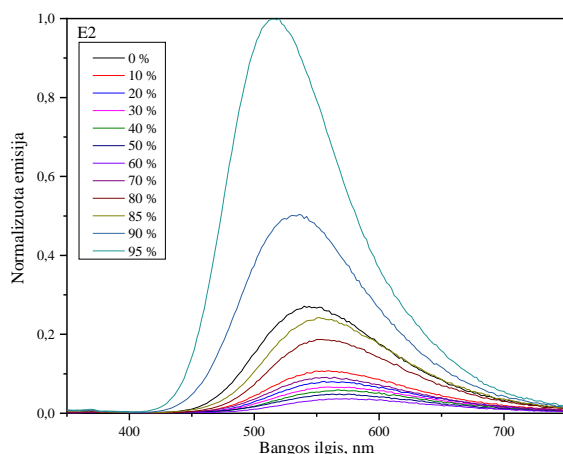


2.5 pav. Junginių E1, E2, E3 ir E4 THF tirpalų fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai, fiksuoti esant 77 K temperatūrai

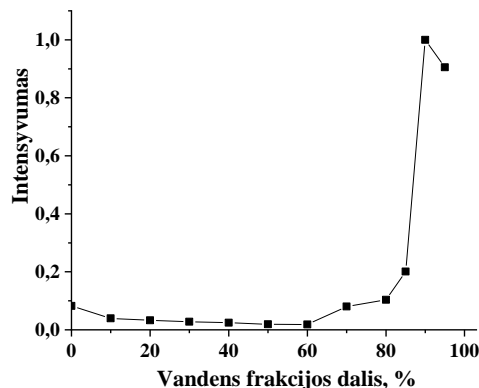
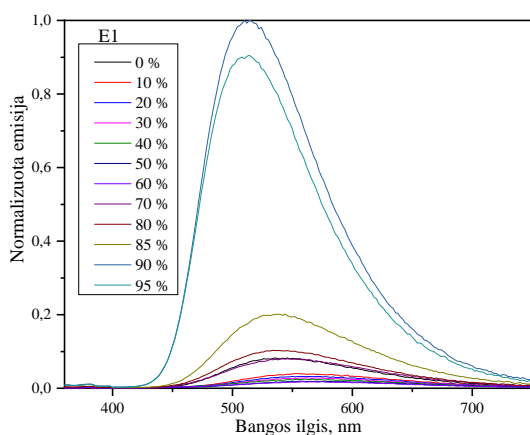
Siekiant ištirti agregacijos įtaką junginių E1, E2, E3 ir E4 emisijai, buvo užrašyti tirtų junginių dispersijų THF – vandens mišiniuose fluorescencijos spektrai, esant skirtingoms vandens frakcijoms (žr. 2.6 pav.). Pastebėta, kad junginių E2, E3 ir E4 emisijos intensyvumas buvo atvirkščiai proporcingas vandens frakcijai ir mažėjo didėjant vandens kiekiui mišinyje. Tačiau pasiekus 60 % vandens frakcijos ribą toliau didėjant vandens frakcijai buvo stebimas ryškus emisijos intensyvumo didėjimas.

Junginys E1 parodė panašią elgseną. Jo emisijos intensyvumas pradėjo didėti pasiekus 60 % vandens frakcijos ribą, tačiau kitaip nei kitų junginių atveju, esant itin didelėms vandens frakcijos vertėms

emisijos intensyvumas vėl pradėjo mažėti. Kai tirpiklių mišinyje buvo tik nedideli vandens kiekiai, buvo pastebėta, kad junginio emisijos maksimumas batochromiškai pasislinko. Šį reiškinių būtų galima paaiškinti didėjančiu THF – vandens mišinio poliškumu, didėjant vandens kiekiui jame. Kita vertus, pasiekus 50 % vandens frakcijos ribą pastebėtas hipochrominis poslinkis. Dėl junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** hidrofobiškumo pridėjus tam tikrą kiekį vandens galima susidaro jų agregatai.



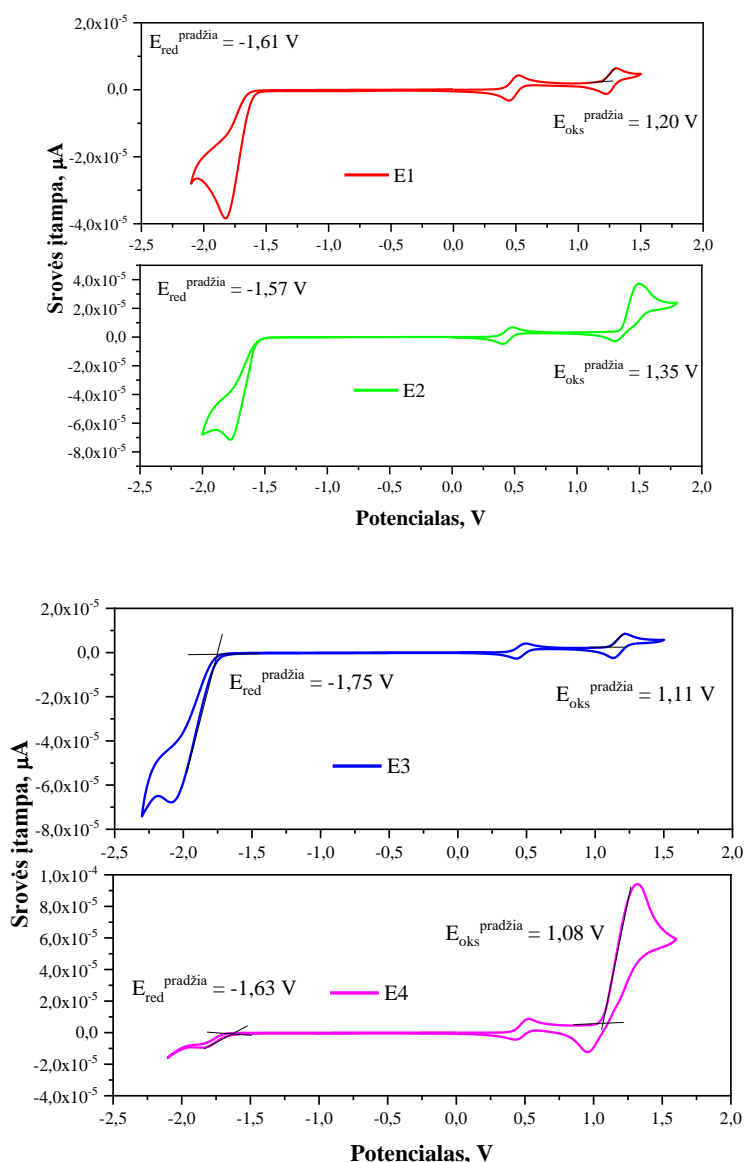
2.6 pav. E2 dispersijos THF – vandens mišiniuose fluorescencijos spektrai, esant skirtingoms vandens frakcijoms (kairėje). Fluorescencijos intensyvumas skirtingose vandens frakcijos dalyse (dešinėje). THF – vandens mišinių tirpalų fluorescencijos spalvos apšvietus UV spinduliais (viršuje).



2.7 pav. E1 dispersijos THF – vandens mišiniuose fluorescencijos spektrai, esant skirtingoms vandens frakcijoms (kairėje). Fluorescencijos intensyvumas skirtingose vandens frakcijos dalyse (dešinėje). THF – vandens mišinių tirpalų fluorescencijos spalvos apšvietus UV spinduliais (viršuje).

2.2.5. Elektrocheminės, fotoelektrinės ir krūvininkų pernašos savybės

Ciklinės voltampermetrijos (CV) metodu buvo ištirtos tiriamų junginių elektrocheminės savybės (žr. 2.8 pav.), leidžiančios įvertinti tiriamųjų junginių galimybę juos panaudoti konstruojant elektronikos prietaisus. Iš gautų simetriškų voltamperogramų matyti, kad junginiai **E1** ir **E3** pasižymi grįžtama oksidacija. Junginiai didėjant potencialui oksidavosi, bet susidarę katijonradikalai išlieka stabilūs ir mažinant potencialą vėl redukuojasi į neutralią būseną ir chemiškai nepakinta. Kitokia elgsena matoma iš asimetriškų junginių **E2** ir **E4** CV kreivių, kurie oksiduojasi negrįžtamai ir didėjant potencialui vyksta cheminiai procesai.



2.8 pav. Ciklinės junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** voltamperogramos, esant 50 mV/s skenavimo greičiui

Tirtų darinių elektrocheminės charakteristikos pateiktos 2.4 lentelėje. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** oksidacijos pradžia nustatyta atitinkamai esant 1,20, 1,35, 1,11 ir 1,08 V įtampoms. Darinių jonizacijos potencialams (IP^{CV}) apskaičiuoti buvo remtasi nustatytais oksidacijos potencialais ir lygtimi $IP^{CV} = E_{oks}^{pradžia} + 4,8$. Gautos vertės junginiams **E1–E4** buvo atitinkamai 5,62 eV, 5,79 eV, 5,55 eV ir 5,52 eV. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** redukcijos potencialai atitinkamai buvo -1,61, -1,57, -

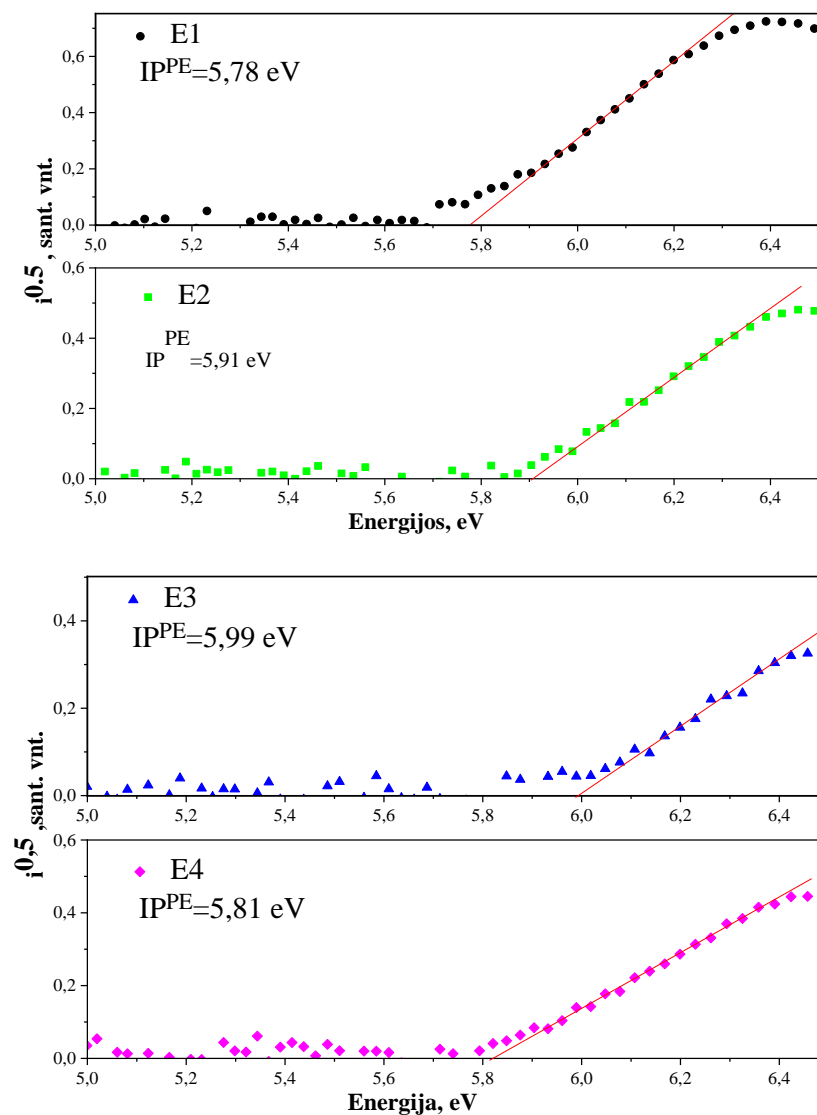
1,74 ir -1,63 V, o remiantis lygtimi $EA^{CV} = IP^{CV} - E_g$, kur E_g yra energetinių lygmenų tarpas, nustatytas iš junginių sluoksnių absorbcijos spektrų mažiausios energijos juostos krašto, nustatyti giminingumai elektronui (EA^{CV}) atitinkamai - 2,99, 2,97, 3,09, 3,04 eV.

2.4 lentelė. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** energetinių lygmenų ir krūvininkų judrių duomenys

Junginys	IP^{CV}/IP^{PE} , eV	EA^{CV}/EA^{PE} , eV	μ_n^a , cm^2/Vs	μ_e^a , cm^2/Vs
E1	5,62/5,78	2,99/3,05	$1,6 \cdot 10^{-5}$	-
E2	5,79/5,91	2,97/2,99	-	-
E3	5,55/5,99	3,09/3,19	$1,2 \cdot 10^{-4}$	-
E4	5,52/5,81	3,04/3,22	$3,0 \cdot 10^{-5}$	$6,1 \cdot 10^{-7}$

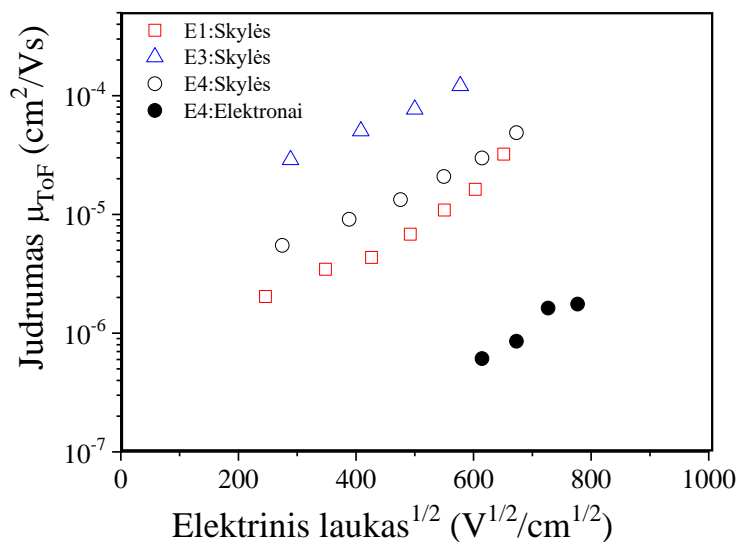
a – esant $6 \cdot 10^5$ V/cm elektrinio lauko stipriui

Kietų sluoksnių jonizacijos potencialai (IP^{PE}) buvo įvertinti pagal elektronų fotoemisijos spektrus pavaizduotus 2.9 paveiksle. Gauti duomenys pateikti 2.4 lentelėje. Nustatyti junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** sluoksnių jonizacijos potencialai (IP^{PE}) buvo atitinkamai 5,78, 5,91, 5,99 ir 5,81 eV.



2.9 pav. Junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** vakuoliniu būdu nusodintų plėvelių elektronų fotoemisijos spektrai.

Susintetintų junginių krūvininkų pernašos savybės ištirtos lėkio trukmės (TOF) metodu. Gauti rezultatai pateikti 2.4 lentelėje. Nustatyta, kad junginiai **E1** ir **E3** pasižymi tik skylių perneša, kai tuo tarpu junginys **E4** perneša ir skyles, ir elektronus (žr. 2.10 pav.). Kita vertus, junginys **E2** nepernešė nei skylių, nei elektronų, tai galėjo būti nulemta netinkamo ar prastesnio išvalymo.



2.10 pav. Junginių **E1**, **E3** ir **E4** vakuume nusodintų sluoksnių skylių priklausomybės nuo elektrinio lauko ir elektronų dreifo judrumo

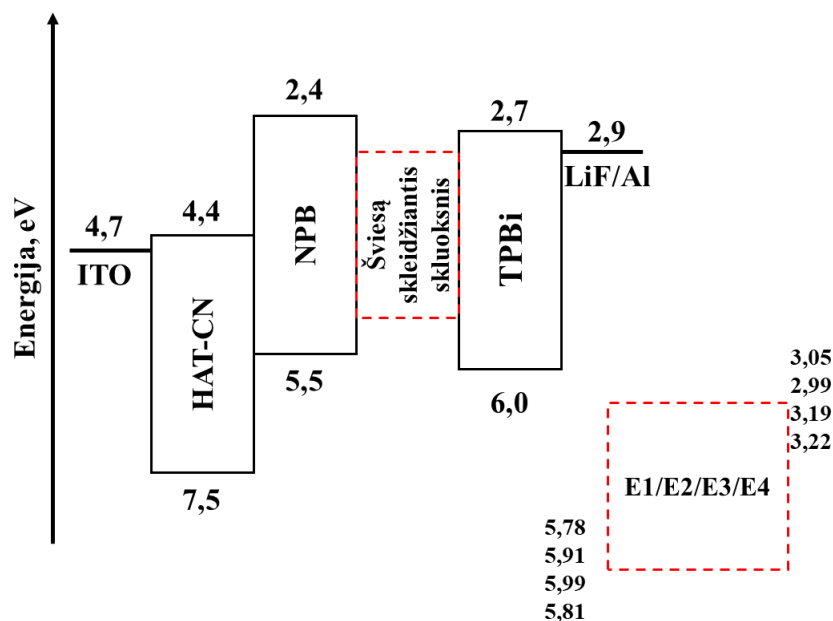
2.2.6. Elektroluminescencinės savybės

Siekiant ištirti junginių **E1**, **E2**, **E3** ir **E4** kaip spinduolių ir matricų elektroluminescencines savybes, buvo suprojektuoti, pagaminti ir apibūdinti organiniai šviesos diodai. Įvertinant, kad susintetinti junginiai pasižymėjo agregacijos indukuojamu emisijos sustiprėjimo ir termiškai aktyvuojamos uždelstosios fluorescencijos reiškiniais buvo nuspęstą, sukonstruoti nelegiruotus prietaisus sudarytus iš gryną medžiagą turinčių šviesą skleidžiančių sluoksnių bei tikslinius produktus panaudoti kaip matricas TADF technologijos emiteriui. Atsižvelgiant į prietaisų struktūrą, juos galima suskirstyti į tris skirtingus tipus. Kiekvieno prietaiso tipas ir jiems būdingi emisiniai sluoksniai pavaizduoti 2.5 lentelėje.

Iš pradžių buvo sudaryti paprastos konstrukcijos OLED, neturintys skyles ar elektronus blokuojančių sluoksnių. **EA** serijos prietaisai sudaryti iš indžio-alavo oksido (ITO) / 1,4,5,8,9,11-heksaazatrifenileno heksakarbonitrilo (HAT-CN) (8nm)/ N,N'-Di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diamino (NPB) (52nm)/emisinis sluoksnis (24 nm)/ 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolo) (TPBi) (48nm)/ ličio fluorida:aliuminio (LiF:Al) (žr. 2.11 pav.). HAT-CN sluoksnis buvo naudojamas kaip skylių injekcijos sluoksnis (HIL), o NPB ir TPBi atitinkamai kaip skyles ir elektronus pernešančios medžiagos. Anodo ir katodo vaidmenis atitinkamai atliko ITO ir LiF:Al sluoksniai. Grynos tirtos medžiagos buvo naudojami kaip emisiniai sluoksniai.

Visų sukonstruotų prietaisų pagrindinės charakteristikos pateiktos 2.6 lentelėje. **EA1** prietaiso parametrai nėra pateikti, kadangi sukonstruotas prietaisas tinkamai neveikė. Vienintelis skirtumas tarp **EA** serijos OLED yra naudojama emisinio sluoksnio medžiaga. **EA2–EA4** prietaisų elektroluminescencijos intensyvumo maksimumai išsidėsto diapazone nuo 499 iki 523 nm ir yra

panašūs į tirtų **E2–E4** junginių kietosios būsenos bandinių fotoluminescencijos spektrų maksimumo ribas. Tačiau, **EA2** ir **EA4** prietaisų elektroluminescencijos spektro pavidalas ganėtinai skyrėsi nuo tirtų **E2** ir **E4** kietosios būsenos bandinių fotoluminescencijos spektrų pavidalų. Tai galima paaiškinti tuo, kad dalis eksitonų rekombinavo ne emisiniame sluoksnyje.



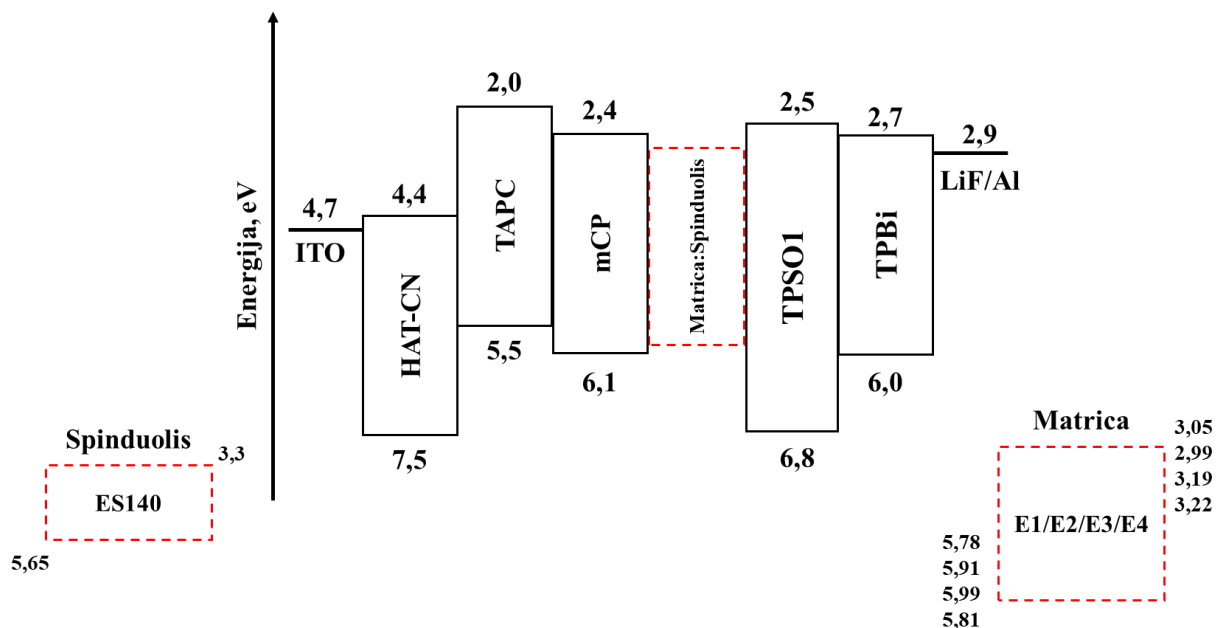
2.11 pav. EA serijos elektroluminescencinių prietaisų medžiagų energetinių lygmenų diagrama

Iš visų **EA** serijos prietaisų geriausių rezultatus parodė prietaisas **EA3** su **E3** darinio emisiniu sluoksniu, visais parametrais pralenkęs kitus šios serijos prietaisus. Jis pasižymėjo žemiausia, 6,23 V, įjungimo įtampa. Esant 10 V įtampai, **EA3** prietaiso skaitis buvo 1649 cd/m², o tai buvo kur kas daugiau nei prietaisų **EA2** ir **EA4**. Taip pat, **EA3** prietaisui buvo užfiksuotas 3,68 cd/A maksimalus srovės efektyvumas, 1,06 lm/W energetinis efektyvumas ir 1,45 % išorinis kvantinis efektyvumas

2.5 lentelė. Paruoštų OLED ženklavimas ir emisiniai sluoksniai

Prietaisas	Tipas	Emisinis sluoksnis
EA1	I	E1
EA2		E2
EA3		E3
EA4		E4
EB1	II	E1
EB2		E2
EB3		E3
EB4		E4
EC1	III	E1:ES140
EC2		E2:ES140
EC3		E3:ES140
EC4		E4:ES140

Išanalizavus **EA** serijos prietaisų elektroluminescencinius parametrus, nuspręsta optimizuoti OLED struktūrą. Taip suprojektuotos ir pagamintos dvi naujos OLED serijos – **EB** ir **EC**. Abi serijos turėjo struktūrą ITO/HAT-CN (8nm)/ 1,1-Bis [(di-4-tolilamino)fenil]cikloheksano (TAPC) (48nm)/mCP (12nm)/Matrica:Spinduolis (24nm)/ difenil [4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksido (TSPO1) (12nm)/TPBi (24nm)/LiF:Al (žr. 2.12 pav.). **EB** serijos prietaisai turėjo emisinį sluoksnį, sudarytą iš gryną sintetintų medžiagų (**E1–E4**) sluoksnio, kai tuo tarpu **EC** serijos prietaisuose tyrinėti junginiai buvo naudojami kaip matricos, kaip spinduolį naudojant junginį **ES140**. **EB** serijos prietaisų elektroluminescencijos intensyvumo maksimumai svyravo nuo 499 iki 520 nm, o **EC** serijos prietaisų maksimalūs intensyvumo bangų ilgiai buvo nuo 545 iki 552 nm. Jie yra panašūs į kietos būsenos **E1–E4** bandinių ir **ES140** [39] fotoluminescencijos maksimumų bangų ilgius.



2.12 pav. **EB** ir **EC** serijos prietaisų medžiagų energetinių lygmenų diagrama

Panašiai kaip ir **EA** serijoje, prietaisai sudaryti iš **E3** junginio, **EB3** ir **EC3** parodė geriausius rezultatus **EB** ir **EC** serijose. Blogiausiomis charakteristikomis abejose serijose pasižymėjo **EB2** ir **EC2** prietaisai, kurių sudėtyje buvo junginys **E2**. Įjungimo įtampos svyravo nuo 3,90 V prietaisui **EC4** iki 5,26 V prietaisui **EB2**. Prietaiso **EC3** 9886 cd/m² ryškumas, esant 9 V įtampai, buvo didžiausias, tai beveik 30 kartų didesnis ryškumas nei prietaiso **EB2**, kuris turėjo žemiausią ryškumą 9 V įtampoje. Bendrai, geriausi rezultatai stebimi susintetintus junginius **E3** ir **E4** panaudojus kaip matricas prietaisuose naudojančiuose **ES140** TADF junginį kaip emisinį sluoksnį. **EC3** ir **EC4** prietaisų didžiausi srovės efektyvumai atitinkamai buvo 38,58 ir 26,29 cd/A, energetiniai efektyvumai 12,24 ir 10,73 lm/W ir išoriniai kvantiniai efektyvumai 11,09 ir 7,76 %.

Pagal CIE1931 spalvotumo koordinates (žr. 2.6 lentelė) matyti, kad prietaisai turintys šviesą skleidžiančius emiterius, sudarytus iš gryną susintetintų junginių **E1–E4**, pasižymėjo skirtingos spalvos emisijomis. Šie prietaisai daugiausiai skleidė gelsvai žalią arba mėlynai žalią šviesą, tačiau kitokia, neįprasta elgsena pastebėta prietaisui **EB2**, turinčiam **E2** gryno junginio spinduolį, kuris skleidė mėlyną šviesą. **EC** serijos prietaisų spalvotumo koordinatės parodė, kad ant susintetintų junginių **E1–E4** matricų disperguotą TADF **ES140** emiterį turintys prietaisai skleidė gelsvai šviesiai žalią spalvą.

2.6 lentelė. Sukonstruotų prietaisų elektroliuminescenciniai parametrai

Prietaisas	Įsijungimo įtampa (V_{ij}), V 20 cd/m ²	Srovės efektyv umas, cd/A	Energetinis efektyvumas, lm/W	Išorinis kvantinis efektyvumas, [%]	Elektroliuminescencijos maksimumas, nm	CIE 1931 UCS koordinatės 8V (x, y)
EA1	-	-	-	-	-	-
EA2	7,83	0,41	0,10	0,15	523	(0,31, 0,52)
EA3	6,23	3,68	1,06	1,45	499	(0,23, 0,43)
EA4	6,62	1,07	0,29	0,45	520	(0,27, 0,40)
EB1	4,93	3,01	1,08	1,07	518	(0,26, 0,50)
EB2	5,26	1,32	0,35	0,45	520	(0,16, 0,21)
EB3	4,02	4,82	1,94	1,83	499	(0,22, 0,41)
EB4	5,04	6,59	2,38	2,22	519	(0,26, 0,47)
EC1	3,96	25,57	10,71	7,56	548	(0,39, 0,57)
EC2	3,93	8,51	2,62	2,44	545	(0,37, 0,59)
EC3	4,26	38,58	12,24	11,09	548	(0,38, 0,59)
EC4	3,9	26,29	10,73	7,76	552	(0,40, 0,56)

3. Rekomendacijos

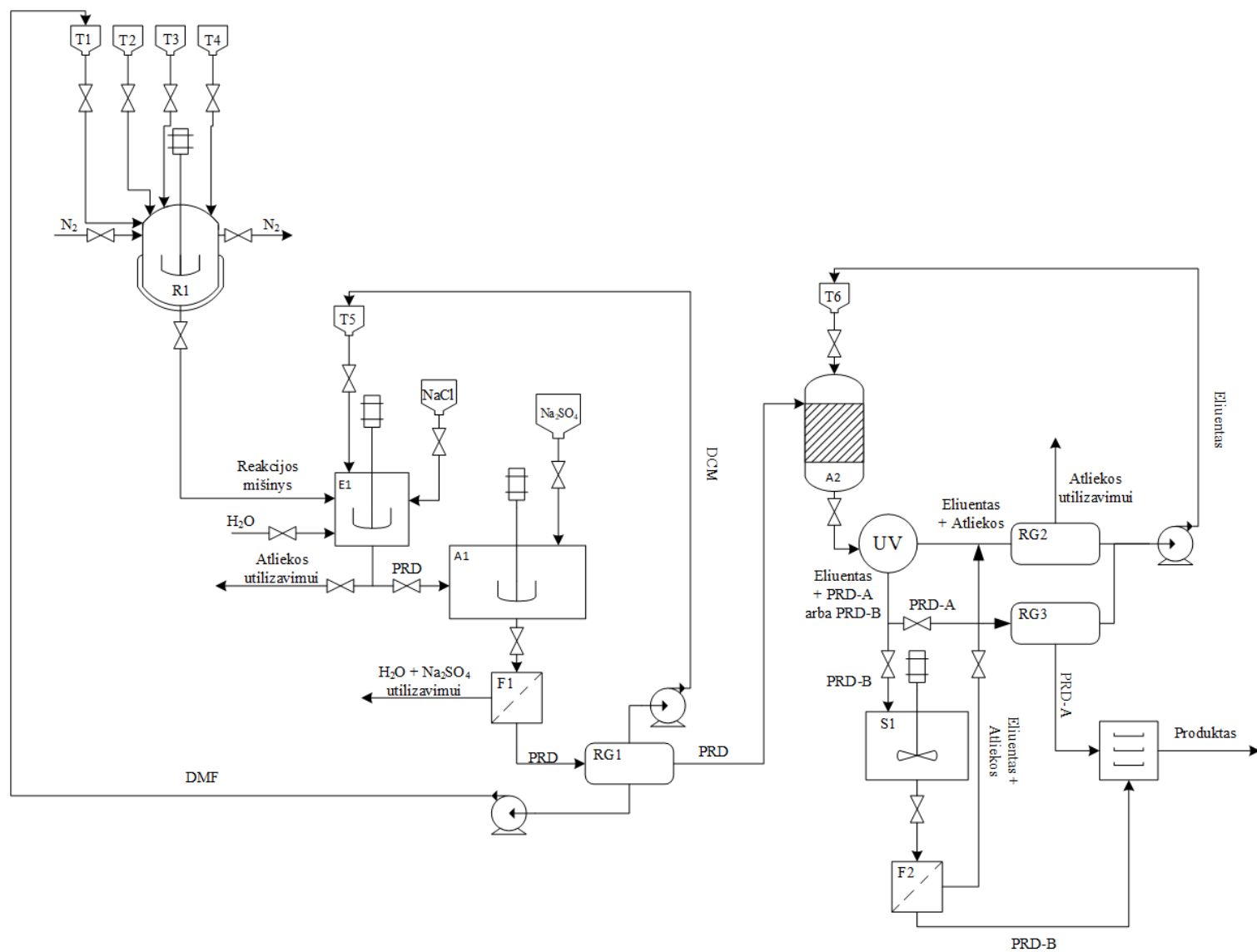
Principinė trifluorbenzonitrilais pakeistų indolokarbazolų gamybos technologinė schema pateikta 3.1 paveiksle. Produktų gamyba atliekama vienos stadijos sinteze, vykdam tikslinių produktų gryninimą. Technologinė schema sudaryta taip, kad viena linija būtų galima gaminti visus 4 junginius, kadangi juos galima suskirstyti į dvi grupes: A – junginių sudarytų indolo[3,2-b]karbazolo pagrindu ir kuriems nereikia kristalinimo ir B – turinčių indolo[2,3-a]karbazolo pagrindą ir kuriems reikia kristalinimo. Gamyba vykdoma periodiškai, todėl pradinių ir kitų reakcijos reagentų pakrovimas vykdomas rankiniu būdu. 3.1 lentelėje pateikti procese naudotų reagentų kiekiai ir santykiai. Technologinis procesas modeliuotas parinkus 10 kg pradinio junginio – indolokarbazolo darinio.

3.1 lentelė. Sintezėje naudojamos medžiagos ir jų kiekiai

Pradinis junginys	Pradinės medžiagos kiekis, kg	Sintezėje naudojamos medžiagos	Santykis su pradinio junginio kiekiu (g:g)	Reikalingas medžiagos kiekis, kg
Indolo[3,2-b]karbazolas/ Indolo[2,3-a]karbazolas	10	2-fluor-5-(trifluormetil)benzonitrilas/ 4-fluor-3-(trifluormetil)benzonitrilas	1:1,62	16,2
		NaH	1:0,38	3,8
		N,N-Dimetilformamidas	1:18,88	188,8

Sintezė vykdoma į dujiniu azotu užpildytą reaktorių R1 iš talpyklos T1 supylus reikiamą kiekį DMF, tuomet įjungiamas maišymas ir iš talpyklos T2 suberiama indolo[3,2-a]karbazolas arba indolo[2,3-a]karbazolas. Po 10 minučių maišymo, indolokarbazolui ištirpus ir tolygiai pasiskirsčius reaktoriaus tūryje, į gautą tirpalą iš talpyklos T3 suberiamas NaH. Maišymas vykdomas 1 val., kambario temperatūroje. Tada iš talpyklos T4 tolygiai maišant dozuojamas atitinkamas benzonitrilo darinys. Sudozavus atitinkamą benzonitrilą reakcija vykdoma 24 val., kambario temperatūroje. Po 24 val. tirpalas su reakcijos mišiniu tiekiamas į ekstrahatorių E1, kuriame, tiekiant DCM iš talpyklos T5, vandenį ir NaCl, organinės ir neorganinės medžiagos ekstrahatoriuje perskiriamos sluoksniais. Iš ekstrahatoriaus pirmiausiai išleidžiamas organinis tirpalas į adsorberį A1, vėliau vandeninės atliekos išleidžiamos atskiru vamzdynu utilizavimui. Adsorberyje iš produkto PRD tirpalo adsorbuojamas likęs vanduo, naudojant bevandenį Na_2SO_4 . Toliau tirpalas tiekiamas per filtrą F1, kuriame atskiriamas ir utilizuojamas vandens likučius surišęs Na_2SO_4 . Toliau PRD tirpalas koncentruojamas rotaciniame garintuve RG1, kuriame tirpikliai perskiriama, nugarinami, regeneruojami ir grąžinami į atitinkamas talpyklas T1 ir T5. Gautas reakcijos mišinys perkeliama į silikageliu užpildytą adsorberį A2, kartu tiekiant eliuentą, sudaryta iš chloroformo ir heksano mišinio, tūriniu santykiu 1:2. Iš adsorberio tirpalas teka pro UV detektorius, kurio pagalba mišinys perskiriamas į galutinį produktą PRD ir atliekas. Tolimesnė srauto eiga priklauso nuo galutinio produkto. Gaminant A grupės produktus eliuentas esantis kartu su produktu PRD-A tiekiamas į rotacinį garintuvą RG3, kuriame jis nugarinamas, regeneruojamas ir siurblio pagalba grąžinamas atgal į talpyklą T6, iš kurios bus naudojamas adsorberio A2. Gaminant B grupės gaminius iš UV detektoriaus eliuentas kartu su produktu PRD-B nukreipiamas atskiru vamzdynu į sėdintuvą S1, kuriame yra iškristalinami iš heksano ir chloroformo mišinio (eliuento). Po 3 val. trukusio tolygaus maišymo PRD-B su eliuentu išleidžiami pro filtrą F2, kuriame nufiltruojamas produktas PRD-B, o eliuentas nukreipiamas į

rotacinį garintuvą RG2 nugarinimui ir regeneracijai, o atliekos yra utilizuojamos. Abiem atvejais, UV detektoriaus atskirtos atliekos su eliuentu nukreipiamos į rotacinį garintuvą RG2 eliuento regeneracijai, o gautos atliekos išleidžiamos į talpyklas utilizavimui. Grupės A gaminių atveju iš rotacinio garintuvo RG3 produktas PRD-A arba B grupės gaminių atveju iš filtro F2 produktas PRD-B nukreipiami į džiovyklą D1. Išdžiūvę produktai iškraunami ir sandėliuojami.



3.1 pav. Indolokarbazolo darinių sintezės principinė technologinė schema. A – adsorberis, D – džiovykla, E – ekstrahatorius, F – filtras, R – reaktorius, S – sėsdintuvas, Tn – talpyklos

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Pagal 2003 m Lietuvos Respublikos seimo priimtą Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymą, darbuotojų sauga yra apibūdinta kaip visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba ji būtų kiek įmanoma sumažinta [43]

Valstybinės darbo inspekcijos pagal direktyvos 98/24/EB dėl darbuotojų saugos ir sveikatos apsaugos nuo rizikos, susijusios su cheminiais veiksniais darbe teisinį pagrindą paruoštame vadove cheminis veiksnys reiškia bet kokį cheminį elementą arba junginį, gryną arba sumaišytą, esantį gamtoje, gaminamą, naudojamą arba išleidžiamą į aplinką (gali būti išleidžiamas ir kaip atlieka) bet kokio darbo proceso metu, nepriklausomai nuo to, ar jis gaminamas tikslingai ar ne, ar jis pateiktas rinkai ar ne. Pavojaingas cheminis veiksnys (PCV) yra apibūdinamas kaip:

1. bet koks cheminis veiksnys, atitinkantis priskyrimo pavojingoms medžiagoms kriterijus, nustatytus direktyvos 67/548/EEB VI priede, nepriklausomai nuo to, ar ta medžiaga nurodyta minėtoje direktyvoje, išskyrus tas medžiagas, kurios atitinka tik aplinkai pavojingų medžiagų kriterijus;
2. bet koks cheminis veiksnys, atitinkantis priskyrimo pavojingiems preparatams kriterijus, nustatytus direktyvoje 88/379/EEB*, nepriklausomai nuo to, ar tas preparatas nurodytas minėtoje direktyvoje, išskyrus tuos preparatus, kurie atitinka tik priskyrimo pavojingiems aplinkai preparatams kriterijus;
3. bet koks cheminis veiksnys, kuris, nors ir neatitinka priskyrimo pavojingiems veiksniams kriterijų, kaip nurodyta (1) ir (2) punktuose, tačiau dėl savo fizikinių – cheminių, cheminių arba toksikologinių savybių, naudojimo būdo arba buvimo darbo aplinkoje pobūdžio gali kelti pavojų darbuotojų saugai ir sveikatai, įskaitant visus cheminius veiksnius, kuriems pagal 3 straipsnį yra nustatyta ribinė vertė darbo aplinkos ore [44].






Naudinga paminėti, kad pagal šią direktyvą cheminiai veiksniai laikomi pavojingais laikomi ne tik dėl savo toksikologinių ar fizikinių – cheminių savybių. Pagal anksčiau paminėtą 3 punktą cheminio veiksnio temperatūra arba slėgis, jo gebėjimas išstumti deguonį ar fizinis būdas, kuriuo jis yra naudojamas arba valdomas, sudaro pavojingas charakteristikas [44].




Vadove nurodytas cheminių rizikų kontrolės specialios prevencijos ir apsauginės priemonės būtų galima suskirstyti taip:


- Visiškas ar dalinis cheminių medžiagų pakeitimas mažiau pavojingomis;
- Tinkamai saugios įrangos naudojimas;
- Technologinių procesų automatizavimas;
- Atvirų procesų pakeitimas uždariais, arba atskirų atvirų operacijų izoliavimas;
- Bendrinis vėdinimas vykdant oro mainus ir vietinis ištraukiamas vėdinimas;
- Pavojingų cheminių medžiagų saugus laikymas ir jų saugus perkrovimas/gabenimas;
- Užterštų procesų atskyrimas;
- Priešgaisrinė sauga ir priešgaisrinės saugos priemonės;
- Asmeninių apsaugos priemonių, apsaugos nuo sprogimų, bei akių praplovimo įtaisų ir pirmosios pagalvos dušų įdiegimas [44];

Pagal šį darbą sudarytoje technologinėje schemoje naudojamos cheminės medžiagos, kurias naudojant neatsakingai, dirbantiems žmonėms gali būti keliamas pavojus minėtomis medžiagomis. Technologinėje schemoje naudojamų junginių keliami rizikos veiksniai ir vertinimas pagal medžiagų saugos duomenų lapus pateikti **4.1 lentelėje**.

4.1 lentelė. Technologinėje schemoje naudojamų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas pateiktas medžiagų saugos duomenų lapuose

Medžiaga	Ženklimas	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
Indolo[3,2-b]karbazolas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas ir veidą. Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Jeigu sudirginama oda: kreiptis į gydytoją. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl apsivelkant. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.	Sausi chemikalai, putos, vandens čiurkšlė, anglies dioksidas.
Indolo[2,3-a]karbazolas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Po naudojimo kruopščiai nuplauti rankas ir veidą. Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos: nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Jeigu sudirginama oda: kreiptis į gydytoją. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl apsivelkant. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.	Sausi chemikalai, putos, vandens čiurkšlė, anglies dioksidas.
N,N-Dimetilformamidas		Degus skystis ir garai. Kenksminga susilietus su oda arba įkvėpus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių / veido apsaugos priemones. Patekus ant odos, nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Dichlorometanas		Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą. Įtariama, kad sukelia vėžį	Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas. Patekus ant odos: plauti dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Esant sąlyčiui arba jeigu numatomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.	Vandens srovė, alkoholiui atsparias putos, sausos cheminės medžiagos, anglies dioksidas.
Natrio hidridas		Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Saugoti nuo sąlyčio su vandeniu. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių ir veido apsaugos priemones. Prarijus, išskalauti burną, neskatinėti vėmimo. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis	Sausas smėlis. Naudoti metalų miltelių medžiagas – nenaudoti vandens.

			į gydytoją. Gaisro atveju naudoti metalų miltelių medžiagas – nenaudoti vandens.	
2-fluor-5-(trifluormetil)benzo nitrilas		Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Stengtis neįkvėpti rūko, garų arba aerozolio. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones. Prarijus: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. Išskalauti burną. Patekus ant odos: nuplauti plauti dideliu kiukiu muilo ir vandens. Pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl apsivelkant. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą, jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Jei akių dirginimas nepraeina, kreiptis į gydytoją.	Sausi chemikalai, putos, vandens čiurkšlė, anglies dioksidas
4-fluor-3-(trifluormetil)benzo nitrilas		Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Stengtis neįkvėpti rūko, garų arba aerozolio. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones. Prarijus: nedelsiant skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. Išskalauti burną. Patekus ant odos: nuplauti plauti dideliu kiukiu muilo ir vandens. Pasijutus blogai, skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją. Nusivilkti užterštus drabužius ir išskalbti prieš vėl apsivelkant. Įkvėpus: išnešti nukentėjusį į gryną orą, jam būtina ramybė ir padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Patekus į akis: kelias minutes atsargiai plauti vandeniu, išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Jei akių dirginimas nepraeina, kreiptis į gydytoją.	Sausi chemikalai, putos, vandens čiurkšlė, anglies dioksidas
Heksanas		Labai degus skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus). Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones. Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Patekus ant odos arba plaukų, nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.	Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.

Chloroformas		<p>Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Toksiška įkvėpus. Įtariama, kad gali sukelti vėžį. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam vaikui. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.</p>	<p>Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Neįkvėpti rūko / garų / aerozolio. Patekus ant odos, nuplauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.</p>
--------------	---	---	--	---

Išvados

1. Susintetinti ir charakterizuoti nauji agregacijos sustiprinama termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescencija pasižymintys trifluorbenzonitrilo elektronakceptorinius ir indolo[2,3-a]karbazolo arba indolo[3,2-b]karbazolo donorinius fragmentus turintys dariniai.
2. Ištyrus susintetintų junginių termines savybes, nustatytos aukštos iki 386 °C penkių procentų masės nuostolių temperatūros. Visi junginiai gali egzistuoti kietoje amorfinėse būsenose. Jiems būdingos labai aukštos iki 208 °C stiklėjimo temperatūros. 4-Fluor-3-(trifluormetil)benzonitrilo fragmentai nulėmė aukštesnes šiuos fragmentus turinčių junginių stiklėjimo temperatūras nei 2-fluor-5-(trifluormetil)benzonitrilo fragmentus turinčių junginių.
3. Nustatyta, aiški susintetintų junginių tirpalų fotoluminescencijos priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo. Didėjant tirpiklio poliškumui, užfiksuoti batochrominiai fotoluminescencijos spektrų poslinkiai. Iš junginių tolueno tirpalų pašalinus deguonį buvo stebimas fotoluminescencinės kvantinės išėigos padidėjimas nuo didžiausios 38% iki didžiausios 68 % vertės. Užfiksuota efektyvi gryną junginių plėvelių emisija. Jų fotoluminescencijos kvantinė išėiga siekia 58 %
4. Susintetinti junginiai išbandyti kaip organinių šviesos diodų matricos ir kaip spinduoliai. Efektyviausias prietaisas gautas kai emisinis sluoksnis buvo sudarytas iš gryno 4,4'-(indolo[2,3-a]karbazol-11,12-diil)bis(3-(trifluormetil)benzonitrilo) sluoksnio. Užfiksuotas 2,22 % išorinis kvantinis efektyvumas, 2,38 lm/W energetinis efektyvumas ir 6,59 cd/A srovės efektyvumas. Tikslinius junginius panaudojus kaip matricas, efektyviausias sukonstruotas prietaisas, sudarytas iš termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescencija pasižyminčio emiterio disperguoto 4,4'-(indolo[3,2-b]karbazol-5,11-diil)bis(3-(trifluormetil)benzonitrilo) matricoje, parodė 11,09 % kvantinį išorinį efektyvumą, 12,24 lm/W energetinį efektyvumą ir 38,58 cd/A srovės efektyvumą.
5. Sudaryta trifluorbenzonitrilais pakeistų indolokarbazolų gamybos technologinė schema, aprašyta darbų sauga ir įvertinti naudojamų medžiagų keliami pavojai sveikatai bei aplinkai.

Autoriaus publikacijų sąrašas

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

1. DABROVLSKAS, K., JONUŠKIENĖ, I., SUTKUVIENĖ, S, GUDEIKA, D. Synthesis and evaluation of antibacterial and antioxidative activities of carbazole compounds. *Chemija*. 2020, 31 (1), 42-51.

Mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose:

1. GUDEIKA, D., DABROVLSKAS, K., BENHATTAB, S., MANAA, M. B., BERTON, N., BOUNCE, J., TRAN, F., SCHAMLTZ, B., VOLYNIUK, D., GRAŽULEVIČIUS, J. V. Dimethoxy-substituted triphenylamine dyes for solid state dye sensitized solar cells // Baltic polymer symposium 2019. Vilnius, Lithuania, September 18-20, 2019.
2. DABROVLSKAS, K., GUDEIKA, D. Synthesis and investigation of organic semiconductors for TADF OLEDs. Open readings 2020: 63rd international conference for students of physical and natural sciences. Vilnius, Lithuania, March 17-20, 2020.
3. DABROVLSKAS, K., KRUČAITĖ, G., GUDEIKA, D. Organinių puslaidininkų sintezė, savybių tyrimas ir taikymas organiniuose šviestukuose. Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020: konferencijų pranešimų santraukos. 2020.
4. DABROVLSKAS, K., GUDEIKA, D., NAVOZENKO, O. M., YASHCHUK, V. V. Synthesis and investigation of tadf compounds exhibiting aggregation induced emission properties. Open readings 2021: 64rd international conference for students of physical and natural sciences. Vilnius, Lithuania, March 16-19, 2021.
5. DABROVLSKAS, K., GUDEIKA, D., SIMOKAITIENĖ, J., Našių TADF junginių sintezė, tyrimas ir taikymas optoelektroniniuose prietaisuose. Studentų moksliniai tyrimai 2020/2021: konferencijų pranešimų santraukos. 2021.

Padėka

Nuoširdžiai dėkoju dr. Daliui Gudeikai, iš pradžių vadovavusiam šiam baigiamajam magistro darbui, už skirtą laiką ir pagalbą atliekant tyrimus ir renkant medžiagą darbo rengimui bei už skatinimą domėtis ir buvimą autoritetu šioje mokslo srityje. Taip pat, dėkoju darbo vadovui prof. Juozui Vidui Gražulevičiui už skirtą laiką ir pastabas, rengiant šį baigiamąjį magistro darbą.

Literatūros sąrašas

1. TANG, C.W. and VANSLYKE, S.A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*. 1987, 51 (12), 913–915. ISSN 0003-6951.
2. CUI, L.S. et al. A rational molecular design on choosing suitable spacer for better host materials in highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2014, 15 (7), 1368–1377. ISSN 1566-1199.
3. HU, M. et al. Highly efficient triazine/carbazole-based host material for green phosphorescent organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off. 2017, 7, 7287-7292. ISSN 2046-2069.
4. FUKAGAWA, H. et al. Highly efficient and stable organic light-emitting diodes with a greatly reduced amount of phosphorescent emitter. *Nature*. 2015, 5, 9855-9862. ISSN 0028-0836.
5. UOYAMA, H. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*. 2012, 492. 234-241. ISSN 0028-0836.
6. KOTHAVALA, S.S. and LEE, J.Y. Three- and Four-Coordinate, Boron-Based, Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters. *Adv. Optical Mater.* 2020, 8, 2000922-200946. ISSN 2195-1071.
7. VOLZ, D. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *Journal of Photonics for Energy*. 2016, 6 (2), 020901. ISSN 1947-7988.
8. HIGGINBOTHAM, H. et al. Carbazoles in Optoelectronic Applications. *Display and Imaging*. 2017, 2 207–216. ISSN 2160-8407.
9. LEDWON, P. Recent advances of donor-acceptor type carbazole-based molecules for light emitting applications. *Organic Electronics*. 2019, 75, 105422. ISSN 1566-1199.
10. HU, B. et al. New xanthone derivatives as host materials: Improvement of carriers balance for high-efficiency green phosphorescent OLEDs using two host materials. *Dyes and Pigments*. 2020, 178, 108333. ISSN 0143-7208.
11. PORIEL, C. and RAULT-BERTHELOT, J. Designing Host Materials for the Emissive Layer of Single-Layer Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes: Toward Simplified Organic Devices. *Advanced Functional Materials*. 2021, 2010547. ISSN 1616-301X.
12. NISHIMOTO, T. et al. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Materials Horizons*. 2014, 1 264–269. ISSN 2051-6347.
13. JEON, S.O. et al. A phosphine oxide derivative as a universal electron transport material for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry A*. 2009, 19, 5940-5944. ISSN 2050-7488.
14. TAO, Y. et al. A Simple Carbazole/Oxadiazole Hybrid Molecule: An Excellent Bipolar Host for Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Angew. Chem. Int. Ed.* 2008, 47, 8104-8107. ISSN 1433-7851.
15. CHEN, C. H. et al. Versatile, Benzimidazole/Amine-Based Ambipolar Compounds for Electroluminescent Applications: Single-Layer, Blue, Fluorescent OLEDs, Hosts for Single-Layer, Phosphorescent OLEDs. *Advanced Functional Materials*. 2009, 19, 2661-2670. ISSN 1616-301X.
16. KIM, J.H. et al. New host materials with high triplet energy level for blue-emitting electrophosphorescent device. *Synthetic Metals*. 2007, 157, 743–750. ISSN 0379-6779.
17. INOMATA, H. et al. High-Efficiency Organic Electrophosphorescent Diodes Using 1,3,5-Triazine Electron Transport Materials. *Chemistry of Materials*. 2004, 16, 1285-1291. ISSN 0897-4756.
18. WILLIAMS, E.L. et al. Excimer-Based White Phosphorescent Organic Light Emitting Diodes with Nearly 100 % Internal Quantum Efficiency. *Advanced Materials*. 2007, 19, 197-202. ISSN 0935-9648.
19. KONIDENA, R.K. et al. C1-, C2-, and C3-Modified Carbazole Derivatives as Promising Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Organic Letters*. 2020, 22 (7), 2786–2790. ISSN 1523-7052.
20. ARAI, A. et al. π -Extended Carbazole Derivatives as Host Materials for Highly Efficient and Long-Life Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry - A European Journal*.

- 2021, 27 (15), 4971–4976. ISSN 1521-3765.
21. TANG, C. et al. Effect of methyl-substitution on carbazole/oxadiazole donor-acceptor (D-A) type host materials for efficient solution-processed green organic light-emitting diodes. *Tetrahedron*. 2020, 76 (13), 131030. ISSN 1464-5416.
22. TAO, Y. et al. A simple carbazole/oxadiazole hybrid molecule: An excellent bipolar host for green and red phosphorescent OLEDs. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2008, 47 (42), 8104–8107. ISSN 1433-7851.
23. PATIL, B. et al. Carbazole/triphenylamine-cyanobenzimidazole hybrid bipolar host materials for green phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2021, 92, 106090. ISSN 1566-1199.
24. GAO, Z.J. et al. Carbazole/Benzimidazole-Based Bipolar Molecules as the Hosts for Phosphorescent and Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for Efficient OLEDs. *ACS Omega*. 2020, 5 (18), 10553–10561. ISSN 2470-1343.
25. KONIDENA, R.K. et al. Enabling high efficiency and long lifetime of pure blue phosphorescent organic light emitting diodes by simple cyano modified carbazole-based host. *Dyes and Pigments*. 2021, 187, 109118. ISSN 1873-3743.
26. TANG, C. et al. Alkyl-Substituted Carbazole/Pyridine Hybrid Host Materials for Efficient Solution-Processable Blue- and Green-Emitting Phosphorescent OLEDs. *Electronic Materials Letters*. 2021, 17, 148–156. ISSN 1738-8090.
27. QIU, X. et al. Universal host materials based on carbazole-formate derivatives for blue, green and red phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2020, 174, 108045. ISSN 1873-3743.
28. BAO, L. et al. New carbazole-based bipolar hosts for efficient green phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2020, 83, 1566–1199. ISSN 1566-1199.
29. WEX, B. - KAAFARANI, B.R. Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017, 5 (34), 8622–8653. ISSN 2050-7526.
30. LI, X. et al. A donor design strategy for triazine-carbazole blue thermally activated delayed fluorescence materials. *New J. Chem*. 2020, 44, 9743. ISSN 1144-0546.
31. SEREVIČIUS, T. et al. Achieving efficient deep-blue TADF in carbazole-pyrimidine compounds. *Organic Electronics*. 2020, 82, 1566–1199. ISSN 1566-1199.
32. OUYANG, M. et al. Highly efficient thermally activated delayed fluorescence emitters enabled by double charge transfer pathways via ortho-linked triarylboron/ carbazole hybrids. *Journal of Materials Chemistry C*. 2021, 9, 1678-1684. ISSN 2050-7526.
33. YUAN, W. et al. Simple peripheral modification for color tuning of thermally activated delayed fluorescence emitters in OLEDs. *Dyes and Pigments*. 2021, 191, 109395. ISSN 1873-3743.
34. SEO, J.A. et al. Unconventional Molecular Design Approach of High-Efficiency Deep Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters Using Indolocarbazole as an Acceptor. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, 9 (43), 37864–37872. ISSN 1944-8252.
35. MAENG, J.H. et al. Rigid indolocarbazole donor moiety for highly efficient thermally activated delayed fluorescent device. *Dyes and Pigments*. 2020, 180, 108485. ISSN 1873-3743.
36. LV, X. et al. Blue TADF Emitters Based on Indenocarbazole Derivatives with High Photoluminescence and Electroluminescence Efficiencies. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2019, 11 (11), 10758–10767. ISSN 1944-8252.
37. XIANG, S. et al. To improve the efficiency of thermally activated delayed fluorescence OLEDs by controlling the horizontal orientation through optimizing stereoscopic and linear. *This journal is Cite this: J. Mater. Chem. C*. 2018, 6, 5812-5820. ISSN 2050-7526.
38. FRISCH, M. J. et al. Gaussian 16, Revision A.03. *Gaussian Inc*. 2016.
39. SKUODIS, E. et al. Aggregation, thermal annealing, and hosting effects on performances of an acridan-based TADF emitter. *Organic Electronics*. 2018, 63, 29-40. ISSN 1566-1199.
40. KUMARI, R. et al. Estimation of Ground-State and Singlet Excited-State Dipole Moments of Substituted Schiff Bases Containing Oxazolidin-2-one Moiety through Solvatochromic Methods. *Journal of Fluorescence*. 2017, 27 (1), 151–165. ISSN 1053-0509.
41. HONG, Y. et al. Aggregation-induced emission: Phenomenon, mechanism and applications.

Chemical Communications. 2009,(29), 4332–4353. ISSN 1359-7345.

42. MEI, J. et al. Aggregation-induced emission: The whole is more brilliant than the parts. *Advanced Materials*. 2014, 26 (31), 5429–5479. ISSN 1521-4095.

43. Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas. 2003m. Liepos 1 d. Nr. IX-1672. (2003).

44. VALSTYBĖS DARBO INSPEKCIJA. Praktiniai nurodymai dėl darbuotojų, kurie gali būti veikiami cheminių veiksnių darbo vietose saugos ir sveikatos.