

(19)



(10) **LT 5444 B**

(12) **PATENTO APRAŠYMAS**

(11) Patent numeris: **5444**

(51) Int. Cl. (2006): **C07D 209/00
G03G 5/06
C09K 11/06
H05B 33/14**

(21) Paraiškos numeris: **2005 116**

(22) Paraiškos padavimo data: **2005 12 30**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2007 07 25**

(45) Patent paskelbimo data: **2007 10 25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

**Vytautas GETAUTIS, LT
Valentas GAIDELIS, LT
Albina STANIŠAUSKAITĖ, LT
Marytė DAŠKEVIČIENĖ, LT
Jonas SIDARAVIČIUS, LT
Ringaudas RINKŪNAS, LT
Edmundas MONTRIMAS, LT
Vygintas JANKAUSKAS, LT
Rimantas MATULIAUSKAS, LT
Sigitas BRAZINSKAS, LT**

(73) Patent savininkas:

**VILNIAUS UNIVERSITETAS, Universiteto g. 3, 01122 Vilnius, LT
KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS, K. Donelaičio g. 73, 44029
Kaunas, LT**

(74) Patentinis patikėtinis:

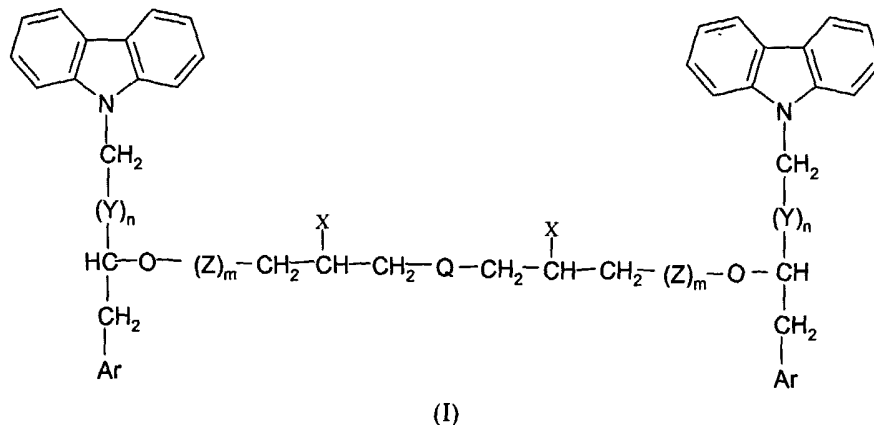
**Liudmila GERASIMOVICH, IĮ „Liudmila Gerasimovič, Patentinis patikėtinis”,
Vingrių g. 13-42, LT-01141 Vilnius, LT**

(54) Pavadinimas:

**Nepolimeriniai junginiai, pasižymintys krūvininkų pernašos savybėmis, ir
organinis elektroliuminescencinis elementas**

(57) Referatas:

Organinis elektroliuminescencinis elementas, kuris susideda iš elektrai laidaus anodo, padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, susidedantis iš skylių transportinės medžiagos, šviesos emiterio ir elektronų transportinės medžiagos, ir kuriame skylių transportinė medžiaga yra naujas junginys bendrosios formulės (I),



kur X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkanoiloksi-, arba arenoiloksigrupę,

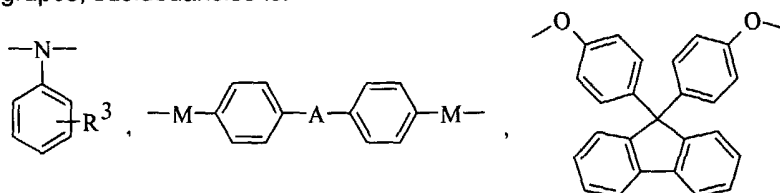
Y žymi $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O}-\text{CH}_2-$, kur R^1 yra vandenilis arba alkoksimetilgrupė,

Z žymi $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{O}-$, kur R^2 yra alkiloksimetilo grupė,

m ir n = 0 arba 1;

Ar žymi 9-karbazolilo arba difenilamino radikalą;

Q pasirinktas iš grupės, susidedančios iš:



kur R^3 yra vandenilio arba halogeno atomas, CF_3 , $-\text{OCH}_3$, A - žymi O arba $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$; ir M - žymi O arba S atomą.

5 Išradimas susijęs su naujomis nepolimerinėmis medžiagomis, kurios gali būti apibūdintos kaip skylių transportavimo medžiagos. Išradimo medžiagos gali būti naudojamos organiniuose elektrooptiniuose prietaisuose, konkrečiai šios medžiagos tinkamos elektroluminescenciniams elementams, kurie naudojami vaizduoklių ekranams nešiojamuose telefonuose, skaitmeniniuose fotoaparatuose, automobilių prietaisų skydeliuose, netolimoje ateityje - plokščiųjų ekranų televizoriams, monitoriams, apšvietimui, signalizacijos prietaisams. Jų naudojimo plėtrą lemia didelis efektyvumas, galimybė gaminti visiškai plokščius ir net lanksčius vaizduoklių ekranus, galimybė gauti reikiamos spektrinės sudėties spinduliuotę.

Organinis šviestukas (elektroluminescencinis elementas) susideda iš stiklo plokštelės arba polimerinės plėvelės, ant kurios yra laidus skaidrus anodas (kurį paprastai sudaro indžio-alavo oksido (ITO) sluoksnis), vienas ar keli organiniai sluoksniai ir ant jų užgarintas plonas metalo sluoksnis, kuris yra katodas. Virš katodo dar gali būti apsauginis sluoksnis, kuris yra sudaromas garinimu vakuume, liejimu ar kitu būdu. Į organinį sluoksnį ar tokių sluoksnių sistemą, esančią tarp anodo ir katodo ir kuri yra šviestuko šviesą emituojanti dalis, prijungus įtampą injektuojami krūvininkai: skylės iš anodo ir elektronai iš katodo. Šie krūvininkai dreifuoja priešpriešiais, susitikę tarpusavyje rekombinuoja, išlaisvindami energiją (sukuria eksitonus), kuri ir sukelia švytėjimą. Skylių injekcijai iš anodo pagerinti, o taip pat paslėpti galimus mažus ITO defektus, ant laidaus ITO sluoksnio paprastai paliejamas dar vienas laidus polimerinis sluoksnis. Tas sluoksnis gali būti sudarytas iš dviejų polimerų, poli(stireno sulfonato) (PSS) ir poli(2,3-dihidroksietileno[3,4]-1,4-dioksino) (PEDOT) kompozicijos. Šie polimerai, iš kurių pirmasis yra elektronų akceptorius, o antrasis donoras, sudaro krūvio pernašos kompleksus. Kompozicija pasižymi gana dideliu skyliniu laidumu (J.Shinar. Organic light emitting diodes. A survey. Springer-New York, 2004).

30 Sekantis šviestuko sluoksnis paprastai būna skylių transportinis sluoksnis, o po jo gali sekti elektronų transportinis sluoksnis arba šviesą emituojantis sluoksnis ir jau po jo elektronų transportinis sluoksnis. Virš elektronų transportinio sluoksnio yra sudaromas,

paprastai metalo garinimu vakuume, katodas. Prie katodo dar gali būti elektronų injekcinis sluoksnis. Virš katodo, kaip minėta, dar padengiami vienas ar keli apsauginiai sluoksniai. Pvz, JAV patente US6927537 aprašytas šviestukas iš 7 sluoksnių.

5 Gauti tokią daugiasluoksnę struktūrą nėra paprasta, be to, technologijos požiūriu būtų labiausiai priimtina, jei skylių ir elektronų transporto bei šviesos emisijos funkcijos būtų suderinamos viename organiniame sluoksnyje

Organinių šviestukų šviesą emituojanti dalis gali būti gaminama garinant medžiagas vakuume arba liejant iš jų tirpalų. Mažamolekulės medžiagos dažniausiai yra garinamos, nes iš tirpalų nepavyksta pagaminti vientisų sluoksnių dėl jų kristalizacijos.

10 Pavyzdžiui, Japonijos patente JP4363891 aprašytas šviestukas, kurio aktyvus sluoksnis gaunamas garinant difenilamino junginį ir oksadiazolo darinį. Nors gauti geri rezultatai, tačiau garinimo būdu suformuoti vaizduoklio ekraną, turintį daugybę šviečiančių elementų yra techniškai labai sudėtinga.

Alternatyva yra polimerinės medžiagos, tarp jų ir polimerai, turintys karbazolo

15 fragmentus, pavyzdžiui, paminėti patentinių dokumentų publikacijose JP2002047271, WO2005092857, EP1594939. Polimerinės medžiagos gali būti liejamos iš tirpalų ir tai leistų labai supaprastinti didesnių vaizduoklių gamybą. Pavyzdžiui, Japonijos patente paraiškoje JP2003171524 aprašytas šviestuko aktyvusis sluoksnis, kuris gaminamas iš polimero, turinčio skylių ir elektronų transporto grupes. Tačiau polimerinių medžiagų

20 molekulinę masę yra sunku kontroliuoti. Dar sunkiau yra polimerines medžiagas išgryninti iki reikiamo lygio, kuris lemia krūvininkų transporto bei pagavimo savybes. Pastarosios yra labai svarbios šviestukų efektyvumui bei ilgaamžiškumui.

Todėl išradimo tikslas buvo sukurti medžiagas, kurios nebūtų polimerai, tačiau formuotų iš tirpalų vientisas ir nesikristalizuojančias plėveles.

25 Sprendžiant liejimo iš tirpalų ir kristalizavimosi problemas buvo siekiama susintetinti mažamolekules medžiagas, kurios būtų molekuliniai stiklai, t.y. nesikristalintų esant kambario ar aukštesnioms temperatūroms ir galėtų būti panaudotos be polimerinių rišiklių. Iš kitos pusės, yra žinoma, kad kai kurie junginiai, turintys karbazolo žiedo arba difenilamino grupes, turi pakankamus konjuguotųjų jungčių fragmentus, kurie lemia

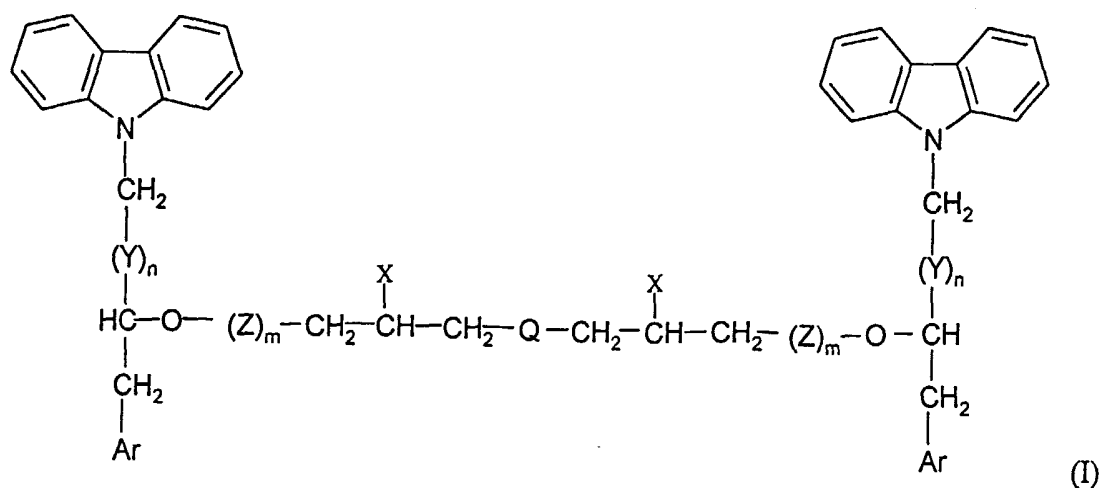
30 krūvininkų pernašos galimybes, reikalingas šviesai emituoti. Pavyzdžiui, patentinės paraiškos JP2005213188 publikacijoje nurodoma, kad junginiai, turintys du karbazolo

žiedų fragmentus, sujungtus tam tikra nekonjuguota jungiamąja grupe, gali būti tinkami naudoti organiniuose elektroliuminescenciniuose elementuose.

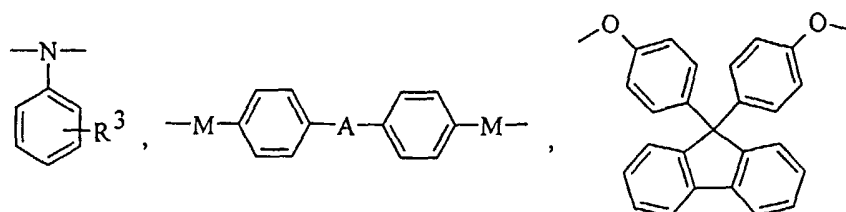
- Siekiant patenkinti reikalavimus, keliamus organiniams šviesą emituojantiems elementams, yra poreikis ieškoti naujų medžiagų, pasižyminčių optimaliu deriniu
- 5 krūvininkų pernašos savybių ir savybių, sąlygojančių elektroliuminescencinių elementų gamybos technologiškumą.

Išradimo esmė

- Minėtus tikslus ir reikalavimus atitiko šiame išradime siūlomos naujos medžiagos,
- 10 kurių bendroji formulė yra (I):



- kur X žymi vandenilio arba halogeno atomą, hidroksi-, alkoksi-, ariloksi-, alkanoiloksi-,
- 15 arba arenoiloksigrupę,
- Y žymi $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O}-\text{CH}_2$, kur R^1 yra vandenilis arba alkoksimetilgrupė,
- Z žymi $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{O}-$, kur R^2 yra alkiloksimetilo grupė,
- m ir n = 0 arba 1;
- Ar žymi 9-karbazolilo arba difenilamino radiklą;
- 20 Q pasirinktas iš grupės, susidedančios iš:



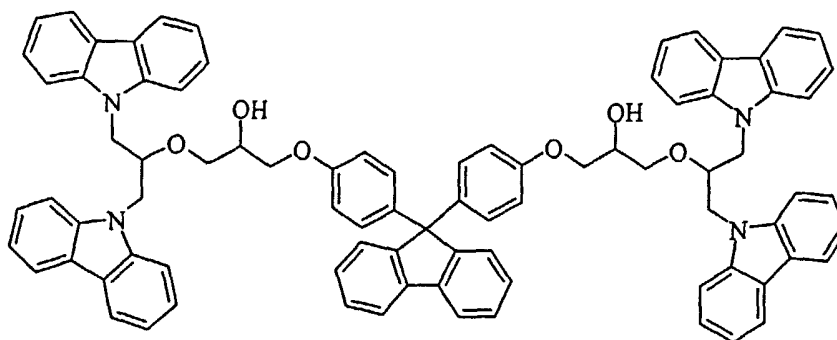
kur R^3 yra vandenilio arba halogeno atomas, CF_3 , $-OCH_3$,

A žymi O arba $-C(CH_3)_2$; ir

M – žymi O arba S atomą.

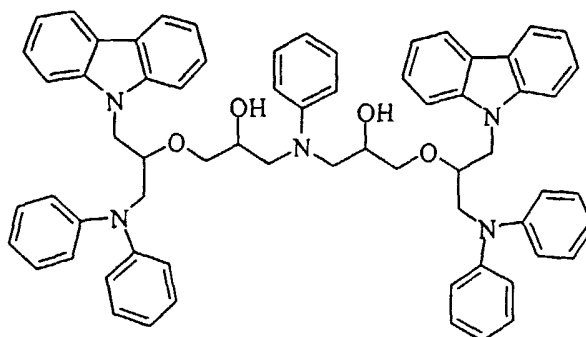
5

Tokių medžiagų pavyzdžiai, kurie neapriboja visų galimų medžiagų, atitinkančių bendrąją formulę (I), yra junginiai (II) – (XI):



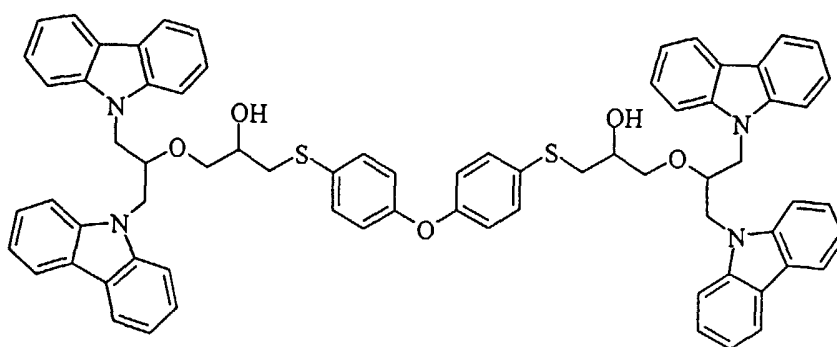
10

(II)

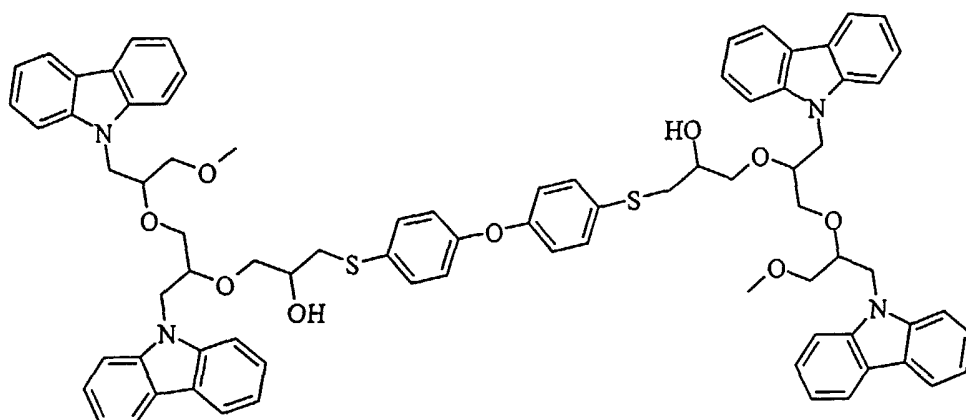


(III)

15

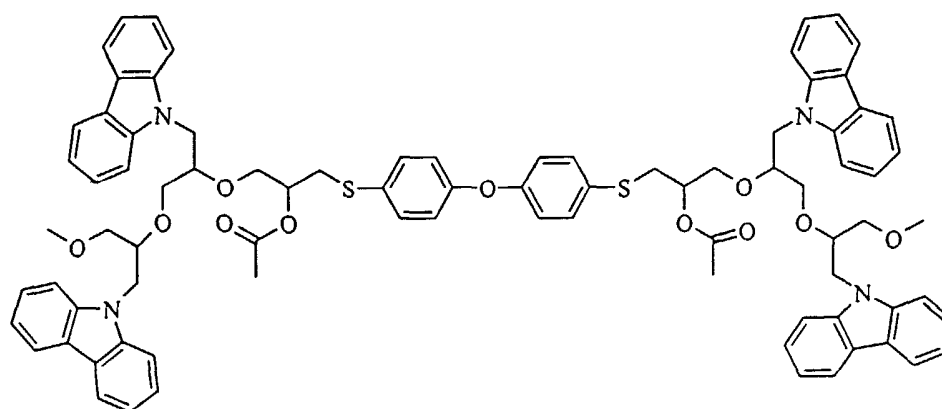


(IV)

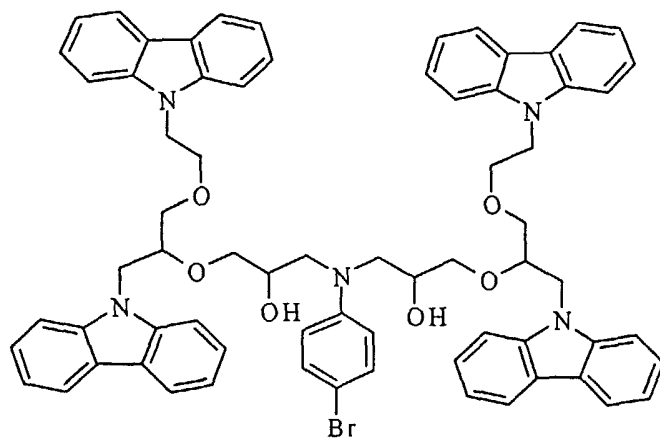


(V)

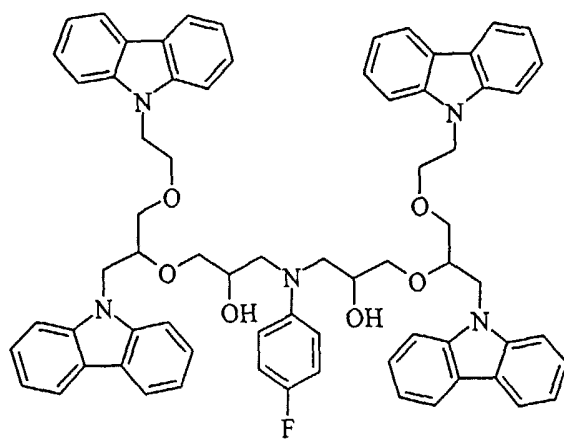
5



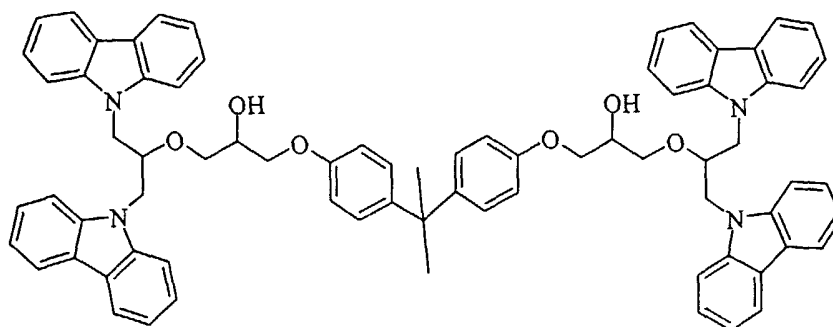
(VI)



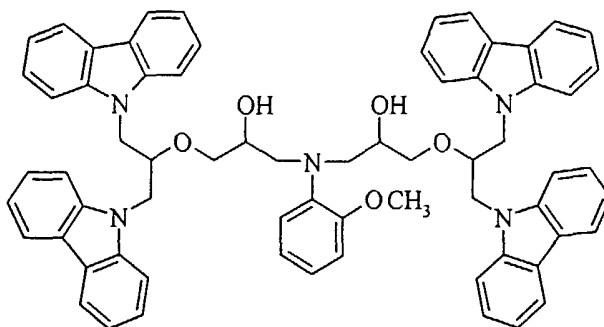
(VII)



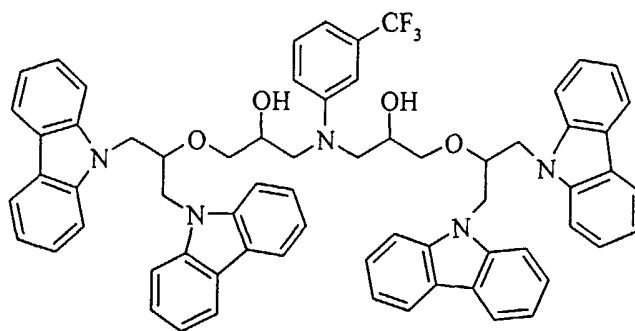
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

5

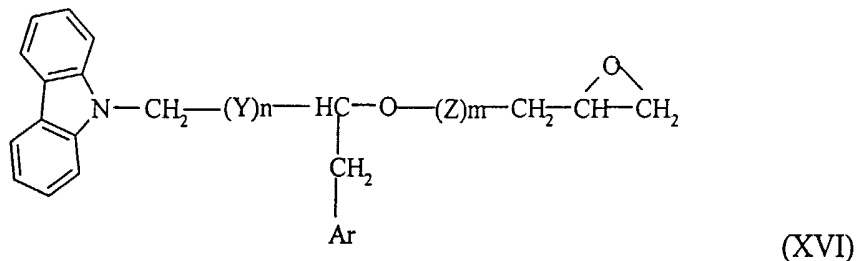
Tyrimai parodė, kad išradimo medžiagos pasižymi krūvininkų pernašos savybėmis, būtent, skylių transportavimo savybėmis, kurių dėka medžiagos bendrosios formulės (I) gali būti naudojamos kaip organiniai nepolimeriniai puslaidininkiai, pavyzdžiui, optoelektroniniuose įrenginiuose.

Šio išradimo objektu yra taip pat organinis elektroliumenescencinis elementas (šviestukas), kuris susideda iš skaidraus elektrai laidaus anodo, nebūtinai padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, turintis skylių transportinės medžiagos bendrosios formulės (I). Organinio elektroliumenescencinio elemento pagal šį išradimą aktyvųjį sluoksnį sudaro mažiausiai vieno sluoksnio skylių transportinės medžiagos, atitinkančios bendrąją formulę (I), šviesą emituojančios medžiagos ir elektronų transportinės medžiagos kompozicija. Minėtoje kompozicijoje skylių transportinės medžiagos, šviesą emituojančios medžiagos ir elektronų transportinės medžiagos santykis yra, pavyzdžiui, (6-15):1:(4-10) atitinkamai.

20

Bendroji junginių pagal formulę (I) sintezės schema.

Transportinės medžiagos, atitinkančios bendrąją formulę (I), buvo sintetamos, veikiant jungiamuosius fragmentus turinčiais junginiais atitinkamus du vienodus arba
5 skirtingus chromoforo fragmentus turinčius glicidinius eterius, kurių bendroji formulė



kur Y, Z, Ar, m ir n reikšmės atitinka nurodytas formulei (I) reikšmes.

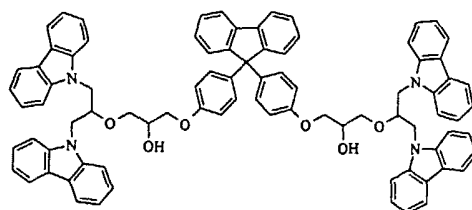
Pradinėmis medžiagomis gali būti naudojami, pavyzdžiui, 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolis (kai n ir m = 0, Ar = karbazolil-); 1-difenilamino-3-(karbazol-9-il)-2-propanolis (n ir m = 0, Ar = difenilamino); 1,6-di(karbazol-9-il)-4-oksa-2-heksanolis (kai n = 1, Y = CH₂OCH₂, o m = 0); 1-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4,7-dioksa-2-oktanolis (kai n = 0, m = 1, Z = CH₂CH(R)O, kur R = CH₂OCH₃ -) ir kitos; o jungiamuosius fragmentus turinčiais junginiais gali būti naudojami, pavyzdžiui, anilinas ir jo 2-metoksi, 4-brom-, 4-fluor-, 3-trifluormetil dariniai arba 4,4'-(9-fluoreniliden)-difenolis, bis(4-merkaptofil)eteris, 2,2-di(4-hidroksifenil)propanas.
15

Reakcijos produktai buvo gryninami koloneline chromatografija (eliuentas – acetonas-heksanas, 1:4) ir dar persodinami, t. y., intensyviai maišant, produktų 20 % tirpalus toluene supilant į 10 kartų didesnį heksano kiekį.

Gautuosius produktus veikiant acto rūgšties anhidridu arba benzoilchloridu
20 hidroksigrupę pakeičiama etanoiloksi- arba benzoiloksigrupėmis; alkilinant alkil-, ariljodidais – alkiloksi-, ariloksigrupėmis, o veikiant POCl₃, POBr₃, SOCl₂ – halogenų (chloro, bromo) atomais.

Kai kurių bendrosios formulės (I) konkrečių medžiagų sintezė pateikta 1 - 10
25 pavyzdžiuose, kurie iliustruoja, bet neapriboja išradimo apimtį.

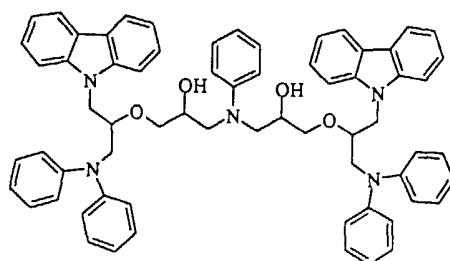
1 pavyzdys – 9,9-bis{4-[2-hidroksi-6-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4-oksaheksiloksi]fenil}-fluorenas .



(II)

- 5 Sintezė: 10,0 g (0,022 mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 3,74 g (0,011 mol) 4,4'-(9-fluoreniliden)difenolio, 25 ml tetrahidrofurano, 1,25 ml (8,96 mmol) trietilamino virinama, kol išnyksta 4,4'-(9-fluoreniliden)difenolis ir jo monopakeisto darinio pėdsakai. Reakcijos pabaiga nustatoma ir produktas gryninamas kolonėline chromatografija (silikagėlis 230–400 mesh, 60 Å, eliuentas – acetonas-heksanas, 1:4).
- 10 Produktas – balti amorfiniai milteliai, išeiga 9,2 g (66,07%). T_g 117 °C. Rasta, %: C 82,00; H 5,48; N 4,72. $C_{85}H_{70}N_4O_6$. Apskaičiuota, %: C 82,10; H 5,67; N 4,51. 1H BMR spektras (Gemini, 300 MHz, $CDCl_3$, δ , m. d.): 1,59 (m, 2H, OH); 3,10 – 3,40 (m, 8H, OCH_2CHCH_2); 3,40 – 3,50 (m, 2H, OCH_2CH); 4,20 – 4,59 (m, 10H, NCH_2CHCH_2N); 6,37 (d, $J = 8,9$ Hz, 4H, 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H CH_{Ph}); 6,99 (d, $J = 8,9$ Hz, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H Ph); 7,05 – 7,50 (m, 30H, CH_{Ht} , Ph, fluoreno); 7,77 (d, 2H, $J = 4,7$ Hz, 2H, 4-H, 5-H $CH_{fluoreno}$), 8,00 – 8,15 (m, 8H, 4-H, 5-H CH_{Ht}).
- 15

2 pavyzdys – N,N-Bis[2-hidroksi-5-(difenilamino-N-metil)-6-(karbazol-9-il)-4-oksaheksil]anilinas



(III)

20

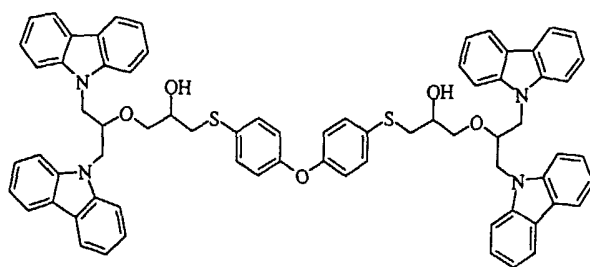
Sintezė: 22,4 g (0,05 mol) 1-difenilamino-3-(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 1,9 g (0,02 mol) anilino kaitinami esant 145-150 °C tol, kol išnyksta anilinas ir jo monopakeistojo darinio pėdsakai. Nustačius reakcijos pabaigą, produktas gryninamas chromatografiškai, panaudojant kolonėlę su silikagėliu L 40/100 μm ; eliuentas - acetono-

heksano mišinys (1:4 pagal tūrį). Po eliuento pašalinimo gaunama kieta amorfinė medžiaga, kurios 20 % tirpalas toluene supilamas, intensyviai maišant, į 20 kartų didesnę kiekį heksano. Nuosėdos nufiltruojamos, 3 kartus perplaunamos heksanu ir išdžiovinamos. Išeiga 14,0 g (70,7 %).

- 5 $T_g = 66^\circ\text{C}$. Rasta, %: C 80; H 6,4; N 7,3. $\text{C}_{66}\text{H}_{63}\text{N}_5\text{O}_4$. Apskaičiuota, %: C 80,0; H 6,4; N 7,1. ^1H BMR (Hitachi R-22, 90 Mhz, CDCl_3): 1,16 (2H, m, 2xOH); 1,77-3,66 (10H, m, 2xN-CH₂CH₂CH₂O); 3,87(4H, m, 2xAr-CH₂); 4,02 (2H, m, Ar-CH₂CH); 4,25 (4H, Ht-CH₂); 6,00-7,55(37H, m, CH_{Ht,Ar}); 7,92 ppm (4H, d, 4-H, 5-H Ht, 7= Hz). UV spektras, λ_{max} , nm (lgε): 237,2 (5,14); 261,1 (4,86); 293,4 (4,79); 329,1 (4,18); 341 (4,14).

10

3 pavyzdys – Bis-{4-[3-hidroksi-7-(karbazol-9-il)-6-(karbazol-9-metil)-5-oksia-1-tia]fenil}eteris



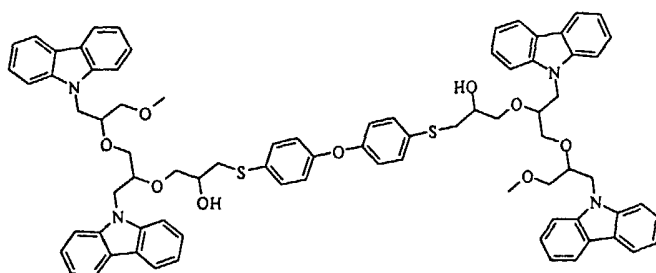
(IV)

15

- Sintezė: 18,8 g (0,042mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 3,9 g (0,0168 mol) bis(4-merkaptofenil)eterio ištirpinami 20 ml chlorbenzeno, pridedama 2,1 g (0,021 mol) tiretilamino (TEA) ir mišinys kaitinamas $90-95^\circ\text{C}$ temperatūroje, kol išnyksta bis(4-merkaptofenil)-eteris ir jo monopakeistas darinys. Chlorbenzenas ir TEA nudistilijuojami, o likutis gryninamas chromatografiškai, naudojant kolonėlę su silikageliu L 40/100 μm .; eliuentas - acetono-heksano mišinys (1:4 pagal tūrį). Po eliuento pašalinimo gaunama kieta amorfinė medžiaga, kurios 20 % tirpalas toluene supilamas, intensyviai maišant, į 20 kartų didesnę kiekį heksano. Nuosėdos nufiltruojamos, 3 kartus perplaunamos heksanu ir išdžiovinamos. Išeiga 12 g (63,4 %).
- 25 $T_g = 85^\circ\text{C}$. Rasta, %: C 77,2 %, H 5,2 %, N 5,2%, $\text{C}_{72}\text{H}_{62}\text{N}_4\text{O}_5\text{S}_2$. Apskaičiuota, %: C 76,7, H 5,5, N 5,0. ^1H BMR spektras (Bruker Spectrospin, 360 MHz, CDCl_3): 2,36-2,46 (4H, m, 2xS-CH₂); 3,04-3,16 (4H, m, 2x-CH₂, J = 6 Hz); 3,19-3,28 (2H, m, 2xS-CH₂CH); 4,27-4,38(8H, m, Ht-CH₂); 4,47-4,57 (4H, m, 2xHt-CH₂CH, OH); 6,94 h, AB

sistema, 3,3¹-H dipakeisto 1,4-benzono, J = 9 Hz); 7,18-7,44 (28H, m, GH_{Ht}, 2,2¹-H dipakeisto 1,4-benzono); 8,08 ppm I8H,m, 5-H,Ht). IR spektras, λ_{max}, cm⁻¹(lgε): 3540 (OH); 128-1050 (C-O-C); 824 (CH=CH dipakeisto 1,4-benzono).

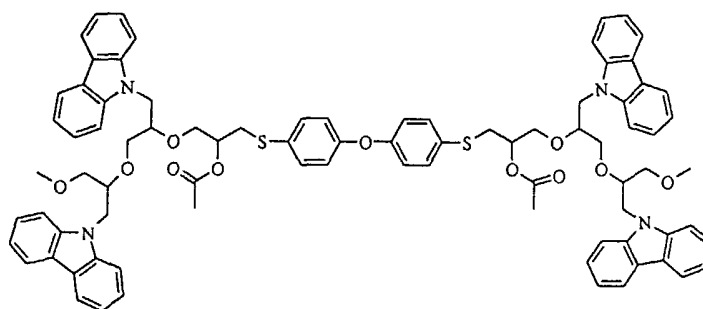
5 4 *pavyzdys* – Bis{4-[2-hidroksi-9-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-8-metoksimetil-4,7-dioksanonil-tia]fenil}eteris



(V)

- 10 Sintezė: 10.5 g (0.022 mol) 1-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4,7-dioksa-2-oktanolio glicidinio eterio, 2.3 g (0.01 mol) bis(4-merkaptofenil)eterio ištirpinami 20 ml chlorobenzeno, pridedami 3-4 lašai TEA ir mišinys laikomas kambario temperatūroje kol išnyks bis(4-merkaptofenil)eteris ir jo monopakeistas darinys (~12 val.). Pasibaigus reakcijai chlorobenzenas ir TEA nudistiliuojami, o likutis gryninamas chromatografiškai,
- 15 naudojant kolonėlę su silikageliu L 40/100 μm; eliuentas - acetono-heksano mišinys (1:4 pagal tūrį). Po eliuento pašalinimo gaunama kieta amorfinė medžiaga, kurios 20 % tirpalas toluene intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę kiekį heksano. Nuosėdos nufiltruojamos, 3 kartus perplaunamos heksanu ir išdžiovinamos. Išeiga 9,5 g (72,9 %). T_g = 85 °C. Rasta, %: C 73.2; H 6.5; N 4.3; S 5.3. C₈₀H₇₈N₄O₉S₂. Apskaičiuota, %: C
- 20 73.7; H 6.0; N 4.3; S 4.9. ¹H NMR spektrai (Hitachi R-22, 90 MHz, CDCl₃): 1.84-2.22 (2H, m, OH); 2.44 (4H, d, S-CH₂, J = 6 Hz); 2.67-3.62 (20H, m, CH₂-O-CH₂CH-O-CH₂CH-O-CH₂CH); 3.62-4.49 (12H, m, N-CH₂CH); 6.67 dalis sistemos AA¹BB¹ (4H, 2-H, 6-H dipakeisto 1,4-benzono); 6.89-7.56 (28H, m, CH_{Ht}, 2, 2¹-H, dipakeisto 1,4-benzono); 7.78-8.04 ppm (8H, m, 4-H, 5-H Ht). IR spektrai, λ, cm⁻¹: 3600-3300 (OH);
- 25 1125 (C-O-C); 855, 835 (CH=CH dipakeisto 1,4-benzono); 640 (C-S). UV spektrai, λ_{max}, nm (lgε): 231.0(5.17); 237.5(5.22); 246.3(5.03); 262.5(5.02); 282.5(4.63); 287.4(4.68); 293.3(4.82); 317.5(3.98); 328.9(4.20); 343.6(4.24).

5 pavyzdys – Bis{4-[2-acetoksi-9-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-8-metoksimetil-4,7-dioksanonil-tia]fenil}eteris



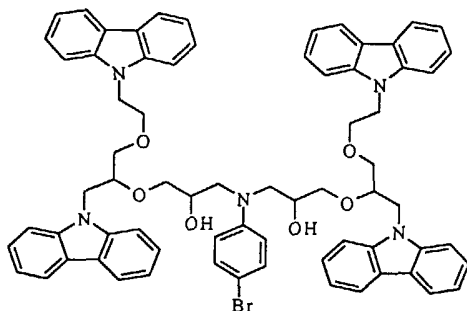
(VI)

5 Sintezė: 13,036 g (0,01 mol) bis{4-[2-hidroksi-9-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-8-metoksimetil-4,7-dioksanoniltia]fenil}eterio ištirpinama piridine ir, įpylus 8,1 g (0,08 mol) acto rūgšties anhidrido, šildoma 70–75 °C temperatūroje kol išnyksta hidroksijunginio ir jo monodarinio pėdsakai chromatogramoje (~30 val.) (Silufol UV-
10 254, sistema – acetonas-heksanas, 1:4). Reakcijai pasibaigus mišinys ekstrahuojamas dietileteriu, organinis sluoksnis plaunamas distiliuotu vandeniu, kol išplaunamas piridinas ir acto rūgšties anhidrido perteklius, džiovinamas bevandeniu MgSO₄ ir dietileteris nudistiliuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai kolonėlėje, užpildytoje silikageliu L 100/160 (eliuentas – sistema acetonas-heksanas, 1:4), po to
15 išsodinant, t. y. 20% tirpalą toluene intensyviai maišant supilant į 10 kartų didesnę heksano kiekį. Išeiga 10,7 g (77%).

Produktas – balta amorfinė medžiaga. Tg 53 °C. Rasta, %: C 72,4; H 6,1; N 4,2; S 4,5. C₈₄H₈₂N₄O₁₁S₂. Apskaičiuota, %: C 72,7; H 6,0; N 4,5; S 4,6. IR spektras (KBr, ν, cm⁻¹): 3060, 3050, 3020 (CH_{arom.}); 2932, 288, 2840, 2825 (CH_{alif.}); 1735 (C=O); 1595, 1622, 1580 (C=C, C=N); 1132, 1122 (C–O–C); 875, 855, 835 (CH=CH 1,4-dipakeisto benzeno); 755, 730 (CH=CH nepakeisto karbazolo). ¹H BMR spektras (Hitachi R-22, 90 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 1,49 – 1,60 (du s, 6H, COCH₃); 2,33 – 2,64 (m, 4H, SCH₂); 2,64 – 3,60 (m, 18 H, CH_{alif.}); 3,60 – 4,44 (m, 12H, NCH₂CH); 4,53 (m, 2H, SCH₂CH); 6,67 (AA'BB' sistemos dalis, 4H, 2-H, 2'-H, 6-H 6'-H CH_{Ph}); 6,51 – 7,60 (m, 28H, CH_{Ht}, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H CH_{Ph}); 7,60 – 8,09 (m, 8H, 4-H, 5-H CH_{Ht}).

20
25

6 pavyzdys – N,N-Bis[2-hidroksi-9-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4,7-dioksanonil]-4-bromoanilinas



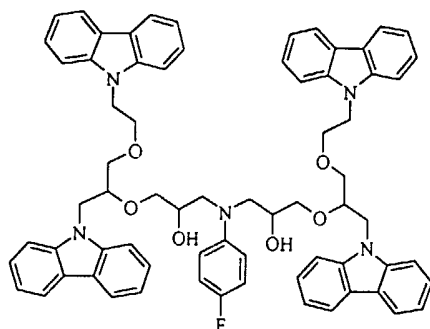
(VII)

5

- Sintezė: 8.7 g (0.0178 mol) 1,6-di(karbazol-9-il)-4-oksa-2-heksanolio glicidinio eterio, 1.2 g (0.007 mol) 4-bromoanilino, 5 ml chlorobenzono kaitinami 170-175°C temperatūroje, kol išnyks 4-bromoanilinas ir jo monopakeistas darinys. Kai reakcija pasibaigia (Silufol UV-254, dietileteris-acetonas-heksanas, 1:2:5), produktas išskiriamas ir gryninamas chromatografiškai, naudojant kolonėlę su silikageliu L 40/100 μm ; eliuentas - acetono-heksano mišinys (1:4 pagal tūrį). Po eliuento pašalinimo gaunama kieta amorfinė medžiaga, kurios 20 % tirpalas toluene intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę kiekį heksano. Nuosėdos nufiltruojamos, 3 kartus perplaunamos heksanu ir išdžiovinamos. Išeiga 5.5 g (68,2%).
- 15 $T_g = 90^\circ\text{C}$. Rasta, %: C 75.8; H 6.7; Br 7.0; N 6.3. $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{BrN}_5\text{O}_6$. Apskaičiuota, %: C 75.2; H 5.8; Br 6.9; N 6.1. ^1H BMR spektrai (Tesla BS 487C, 80 MHz, CDCl_3): 2.22-3.33 (16H, m, $2 \times \text{N}-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}$); 3.6 (6H, m, $2 \times \text{Ht}-\text{CH}_2\text{CH}$, $2 \times \text{Ht}-\text{CH}_2\text{CH}_2$); 3.96 (4H, m, $2 \times \text{Ht}-\text{CH}_2\text{CH}$); 5.90-7.55 (28H, m CH_{Ht} , 2,3,5,6-H dipakeisto 1,4-benzeno); 7.88 ppm (8H, m, CH_{Ht}). IR spektrai, $\lambda \text{ cm}^{-1}$ 3500-3200 (OH); 1120 (C-O-C). UV spektrai, λ_{max} , nm (lg ϵ): 248.3(4.94); 262.1(4.95); 295.5(4.81); 330.7(4.18); 345.3(4.23).
- 20

7 pavyzdys – N,N-Bis[2-hidroksi-9-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4,7-dioksanonil]-4-fluoroanilinas

25

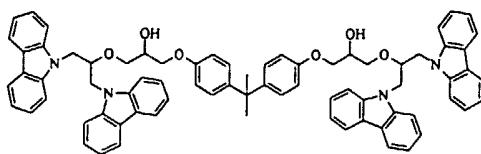


(VIII)

Sintezė: Junginys gaunamas, kaip ir struktūra (VII) 6 pavyzdyje, iš 12.3 g (0.025 mol) 1,6-di(karbazol-9-il)-4-oksa-2-heksanolio glicidinio eterio, tik vietoje 4-bromoanilino paimama 1.1 g (0.01 mol) 4-fluoroanilino. Produktas gryninamas taip pat. Išeiga 8.1 g (74.3%).

$T_g = 80^\circ\text{C}$. Rasta, %: C 77.6; H 6.8; N 6.5. $\text{C}_{70}\text{H}_{66}\text{FN}_5\text{O}_6$. Apskaičiuota, %: C 77.0; H 6.1; N 6.4. ^1H BMR spektrai (Hitachi R-22, 90 MHz, CDCl_3): 2.22-3.41 (14H, m, $2\times\text{N-CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OCHCH}_2\text{O}$); 3.61 (6H, m, $2\times\text{Ht-CH}_2\text{CH}$, $\text{Ht-CH}_2\text{CH}_2$); 3.96 (4H, d, $2\times\text{Ht-CH}_2\text{CH}$); 4.31 (4H, m, $2\times\text{Ht-CH}_2\text{CH}_2$); 6.00-7.55 (28H, m, CH_{Ht} , 2,3,5,6-H dipakeisto 1,4- benzeno); 7.87 ppm (8H, m, 4-H, 5-H Ht). IR spektrai, λ , cm^{-1} : 3550-3300 (OH); 1122 (C-O-C). UV spektrai, λ_{max} , nm (lg ϵ): 247.8 (4.85); 262.1(4.83); 294.8(4.70); 329.8(4.10); 343.4(4.10).

8 pavyzdys – 2,2-bis{4-[2-hidroksi-6-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4-oksa-heksiloksi]fenil}-propanas



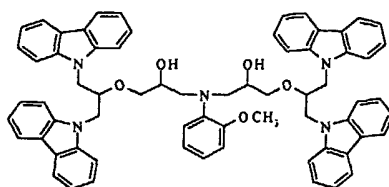
(IX)

Sintezė: 20,1 g (0,045 mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 4,6 g (0,02 mol) 2,2-di(4-hidroksifenil)propano, 40 ml butanono, 2,5 ml (0,018 mol) trietilamino virinama ~ 15 val. Reakcijos pabaiga nustatoma ir produktas gryninamas (silikagelis 230–400 mesh, 60 Å, eliuentas – acetonas-heksanas, 1:4) kaip ir junginys (II). Išeiga 20,1 g (79,5%).

Produktas – balti amorfiniai milteliai. T_g 97 $^\circ\text{C}$. Rasta, %: C 79,8; H 5,8; N 5,1. $\text{C}_{75}\text{H}_{68}\text{N}_4\text{O}_6$. Apskaičiuota, %: C 80,33; H 6,11; N 5,00. IR spektras (KBr, ν , cm^{-1}): 3600 – 3300 (OH); 3057, 3030 ($\text{CH}_{\text{arom.}}$); 2970, 2940, 2883 ($\text{CH}_{\text{alif.}}$); 1600, 1632 (C=C, C=N);

1124 (C–O–C); 832 (CH=CH 1,4-dipakeisto benzeno); 752, 723 (CH=CH nepakeisto karbazolo). ^1H BMR spektras (Gemini 2000, 300 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 1,61 (s, 6H, CH_3); 1,63 (d, $J = 5,4$ Hz, 2H, OH); 3,10 – 3,55 (m, 10H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{O}$); 4,15 – 4,56 (m, 10H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$); 6,46 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, 2-H, 2'-H, 6-H, 6'-H CH_{Ph}); 7,03 (d, $J = 8,8$ Hz, 3-H, 3'-H, 5-H, 5'-H Ph); 7,10 – 7,40 (m, 24H, CH_{Ht} , Ph); 8,04 (d, $J = 8,3$ Hz, 8H, 4-H, 5-H CH_{Ht}).

9 pavyzdys – N,N-bis[2-hidroksi-6-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4-oksaheksil]-2-metoksianilinas



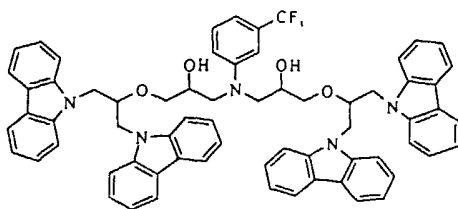
(X)

Sintezė: 22,3 g (0,05 mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 2,46 g (0,02 mol) 2-metoksianilino, 10 ml chlorbenzeno 18 val. šildoma 155–160 °C temperatūroje ir 17 val. 180–185 °C temperatūroje. Reakcijos pabaiga nustatoma ir produktas gryninamas kaip ir junginys (II). Išeiga 17,2 g (84,6%).

15 Produktas – balta amorfinė medžiaga. T_g 82 °C. Rasta, %: C 80,3; H 6,3; N 6,1. $\text{C}_{67}\text{H}_{61}\text{N}_5\text{O}_5$. Apskaičiuota, %: C 79,2; H 6,0; N 6,9. IR spektras (KBr, ν , cm^{-1}): 3060 – 3020 (OH); 3070, 3055, 3025 (CH_{arom}); 2955, 2930, 2880, 2865 (CH_{alif}); 1595, 1623 (C=C, C=N); 1123 (C–O–C); 870, 850, 845 (CH=CH 1,2-dipakeisto benzeno); 757, 730 (CH=CH nepakeisto karbazolo). ^1H BMR spektras (Hitachi, 90 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.):

20 1,78 – 2,18 (m, 6H, OCH_2 , OH); 2,40 – 3,11 (m, 6H, $\text{OCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$); 3,46 (s, 3H, OCH_3); 3,84 – 4,60 (m, 10 H, $\text{NCH}_2\text{CHCH}_2\text{N}$); 6,09 – 6,82 (m, 4H, 3-H, 4-H, 5-H, 6-H CH_{Ph}); 6,82 – 7,51 (m, 24H, CH_{Ht}); 7,67 – 8,18 (m, 8H, 4-H, 5-H CH_{Ht}).

10 pavyzdys – N,N-bis[2-hidroksi-6-(karbazol-9-il)-5-(karbazol-9-metil)-4-oksaheksil]-3-trifluormetilanilinas



(XI)

Sintezė: 11,2 g (0,025 mol) 1,3-di(karbazol-9-il)-2-propanolio glicidinio eterio, 1,6 g (0,01 mol) 3-trifluormetilanilino, 10 ml chlorbenzeno 26 val. šildoma 155–160 °C temperatūroje ir 17 val. 180–185 °C temperatūroje. Reakcijos pabaiga nustatoma ir produktas gryninamas kaip ir junginys (II). Išeiga 7,5 g (71,4%).

- 5 Produktas – balta amorfinė medžiaga. T_g 71 °C. Rasta, %: C 76,3; H 5,6; N 6,8. $C_{67}H_{58}F_3N_5O_4$. Apskaičiuota, %: C 76,3; H 5,5; N 6,6. IR spektras (KBr, ν , cm^{-1}): 3060 – 3300 (OH); 3060, 3030 ($CH_{arom.}$); 2935, 2880 ($CH_{alif.}$); 1600 (C=C, C=N); 1120 (C–O–C); 783, 750, 723, 700 ($CH=CH$ 1,3-dipakeisto benzeno, nepakeisto karbazolo). 1H BMR spektras (Hitachi, 90 MHz, $CDCl_3$, δ , m. d.): 1,17 (m, 2H, OH); 2,00 – 3,00 (m, 10H, OCH_2CHCH_2N); 3,91 – 4,610 (m, 10 H, NCH_2CHCH_2N); 6,5 – 7,75 (m, 28H, $CH_{Ht,Ph}$); 7,70 – 8,15 (m, 8H, 4-H, 5-H CH_{Ht}).
- 10

- Toliau pavyzdžiose pateikti išradimo medžiagų jonizacijos potencialo ir skylių dreifinio judrio matavimai bei šviestukų-elektroluminescencinių elementų, turinčių išradimo medžiagos, gamyba ir testavimas.
- 15

11 pavyzdys - jonizacijos potencialo matavimas

- Junginio, kurio matuojamas jonizacijos potencialas, 2 mg ištirpinama 0,2 ml tetrahidrofurano. Tirpalas liejamas ant poliesterinės plėvelės, ant kurios yra užgarintas vakuume aliuminio sluoksnis, kuris dar padengtas metilceliuliozės 0,4 μm storio plėvele. Gaunamas tiriamosios medžiagos sluoksnis, kurio storis yra apie 0,5 μm . Jonizacijos potencialas matuojamas pagal metodiką, aprašytą S. Grigalevičius ir kt. straipsnyje "3,6-Di(N-diphenylamino)-9-phenylcarbazole and its methyl-substituted derivative as novel hole-transporting amorphous molecular materials" (Synthetic Metals 128 (2002), p. 127-131) ir E. Miyamoto ir kt. straipsnyje "Ionization Potential of Organic Pigment Film by Atmospheric Photoelectron Emission Analysis" (Electrophotography, 28, Nr. 4, (1989), p. 364).
- 20
- 25

Jonizacijos potencialo matavimų rezultatai pateikti 1 lentelėje.

30 12 pavyzdys – skylių dreifinio judrio matavimas

Bandinys gaminamas pagal 11 pavyzdžio metodiką, tik tirpalo koncentracija yra 0,2 g medžiagos 1 ml tetrahidrofurano. Tirpalas yra liejamas ant aliuminio, nepadengto

metilceliulioze, sluoksnio ir gaunamas medžiagos sluoksnio storis yra 8 – 10 μm. Skylių dreifinis judris matuojamas elektrofotografiniame režime, kaip aprašyta Kaladės ir kt. straipsnyje "Investigation of charge carrier transfer in electrophotographic layers of chalcogenide glasses" (Proceeding IPCS 1994: The Physics and Chemistry of Imaging Systems, Rochester, N.Y., pp. 747-752).

Skylių judris μ matuojamas esant įvairiems elektrinio lauko stipriams ir aproksimuojamas priklausomybe

$$\mu = \mu_0 e^{\alpha \sqrt{E}}, \quad (1)$$

kur μ_0 yra judrio vertė kai lauko stiprumas E lygus 0, o α yra judrio priklausomybę nuo lauko charakterizuojantis koeficientas. Nustatomas judris esant 0 elektriniam laukui, esant $6.4 \cdot 10^5$ V/cm lauko stipriui bei dydis α . Judrio matavimo rezultatai pateikti 1 lentelėje.

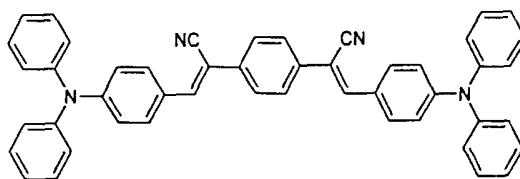
1 lentelė

15 Medžiagų skylių dreifinis judris ir jonizacijos potencialas

Junginys	Judris, esant 0 lauko stipriui, μ_0 , cm^2/Vs	μ , esant elektriniam laukui $6.4 \cdot 10^5$ V/cm	α , judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko kv. šaknies koeficientas	Jonizacijos potencialas, eV
II	$3 \cdot 10^{-8}$	$2 \cdot 10^{-6}$	0.0053	5.9
IV	$2 \cdot 10^{-8}$	$6 \cdot 10^{-7}$	0.0042	5.9
V	$8.3 \cdot 10^{-8}$	$1.0 \cdot 10^{-5}$	0.0060	5.9
VII	$1.6 \cdot 10^{-8}$	$3.6 \cdot 10^{-6}$	0.0068	5.9
IX	$1.1 \cdot 10^{-7}$	$3.1 \cdot 10^{-6}$	0.0041	5.9

Rezultatai parodo, kad gauti junginiai pagal skylių judrį ir jonizacijos potencialą yra tinkami naudoti optoelektroniniuose įrenginiuose.

20 13 pavyzdys - Junginys (XII) - šviesos emiteris



(XII)

Sintezė: 1 g (3.56 mmol) 4-(difenilamino)benzaldehido ir 0.228 g (1.46 mmol) 1,4-fenilenediacetonitrilo buvo ištirpinti chloroformo (11 ml) ir metanolio (4 ml) mišinyje,

supiltas natrio metoksido 0.395 g (7.30 mmol) tirpalas metanolyje (5ml) ir maišyta 5 val. kambario temperatūroje, sudarius argono atmosferą. Reakcijai pasibaigus (reakcijos eiga sekta plonasluoksnės chromatografijos pagalba, nešėjas acetonas/heksanas, 1:4), reakcijos mišinys buvo neutralizuotas acto rūgštimi ir ekstrahuotas chloroformu iki neutralios terpės, džiovintas bevandeniu magnio sulfatu ir tirpiklis nugarintas. Gauta derva valyta chromatografiškai (nešėjas acetonas/heksanas 7:18) ir ištirpinta tetrahidrofurano ir 2-propanolio (1:3) mišinyje. Susiformavę kristalai buvo nufiltruoti, praplauti 2-propanoliu ir išdžiovinti. Išeiga: 0.52 g (53 %).

$T_f = 246-247\text{ }^{\circ}\text{C}$ (perkristalinta iš THF/ 2-propanolio, 1:3);

- 10 ^1H BMR (CDCl_3 , 300 MHz): $\delta = 7.80$ (d, $J=9.0$ Hz, 4H, 3, 5-H TFA dipakeisto benzeno), 7.68 (s, 4H, jungiamojo fragmento dipakeisto benzeno), 7.46 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{C}-$), 7.36-7.26 (m, 8H, 3, 5- H_{Ph}), 7.20- 7.08 (m, 12H, 2, 4, 6- H_{Ph}), 7.06 (d, $J=8.7$ Hz 4H, 2, 6-H TFA dipakeisto benzeno).

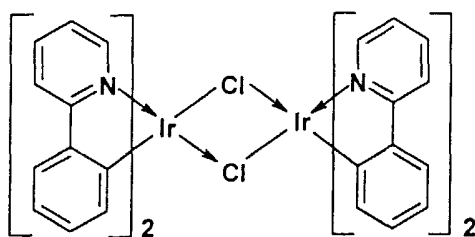
($\text{C}_{48}\text{H}_{34}\text{N}_4$): Apskaičiuota: C 86.46, H 5.14, N 8.40; Rasta: C 86.59, H 5.24, N 8.31.

15

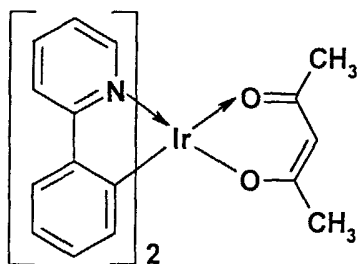
14 pavyzdys Junginys (XIV) – šviesos emiteris

Sintezė: Metalo-kompleksas (XIV) susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką (Hongyu Zhen, Changyun Jiang, Wei Yang, Xingrong Zeng, Chi Zhang, Yong Cao, Synth. Met. 155 (2005) 196–201). Visų pirma buvo susintetintas tarpinis dimeras (XIII).

- 20 0.2 g (0.67 mmol) iridžio chlorido hidrato ir 0.286 ml (2 mmol) 2-fenilpiridino ištirpinama 10 ml 2-etoksietanolio ir 5 ml vandens mišinyje. Reakcijos mišinys virinamas argono atmosferoje 24 valandas. Reakcijai pasibaigus, tirpalas ataušinamas ir susidariusios geltonos nuosėdos nufiltruojamos, kelis kartus perplaunamos vandeniu ir etanoliu, ir išdžiovinamos. Gauta 0,41 g (57%) tarpinio dimero (XIII), kuris be
- 25 papildomo gryninimo panaudotas emiterio (XIV) sintezei.



(XIII)

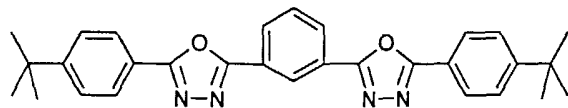


(XIV)

0,18 g (0,167 mmol) tarpinio dimero (XIII), 0,051 ml (0,502 mmol) pentandiono ir 0,025 g (0,25 mmol) natrio karbonato, 8 ml degazuoto 2-etoksietanolio virinama argono atmosferoje 12 valandų. Reakcijai pasibaigus tirpalas ataušinamas ir susidariusios
 5 geltonos nuosėdos nufiltruojamos, kelis kartus perplaunamos vandeniu ir metanolio. Susintetintas junginys valytas chromatografiškai (eliuentas – chloroformas : heksanas, 4:1), gauta 0.11 g (55%) emitterio (XIV).

15 pavyzdys - Šviestuko aktyvaus sluoksnio kompozicijos formavimas

10 Ant stiklo, padengto laidžiu (varža 8–10 Ω) indžio-alavo oksido (ITO) sluoksniu, liejamas laidaus polimero sluoksnis - Aldrich tiekiamas poli(stirenosulfonato)/poli(2,3-dihidrotieno[3,4*b*]-1,4-dioksino), paprastai vadinamo PEDOT:PSS, tirpalas. Stikliukas su ITO sluoksniu dedamas ant centrifugos, ant jo pipete užpilama ~0.3 ml PEDOT:PSS tirpalo, tirpalas išvedžiojamas po visą stikliuko paviršių, centrifuga paleidžiama suktis
 15 2800 aps./min. greičiu ir sukama 30 s. Stikliukas nuimamas nuo centrifugos, dedamas į termostatą ir 1 val kaitinamas 100°C temperatūroje. Ant šio sluoksnio yra liejamas šviesą emituojantis sluoksnis, kuriame yra skylių transportinė medžiaga – pavyzdžiui, junginys (II), šviesos emitteris (junginys XII) ir elektronų transportinė medžiaga (junginys XV), kur junginys (XV), paminėtas JP2003007467



(XV)

buvo gautas iš UAB „Tikslioji sintezė“ (LT).

Liejimo tirpalo sudėtis:

skylių transportinė sluoksnį sudaranti medžiaga (II) – 30 mg,
 elektronų transportinė medžiaga (XV)– 20 mg,
 25 šviesą emituojanti medžiaga (XII) – 5 mg,
 1,2-dichlorešanas – 2.5 ml.

16 pavyzdys - Šviestuko (elektroliuminescencinio elemento) gamyba ir testavimas
Aktyvusis sluoksnis formuojamas sekančiu būdu. Stikliukas su gerai išdžiovinu PEDOT:PSS sluoksniu dedamas ant centrifugos, ant jo užlašinama ~0.3 ml tirpalo, centrifuga paleidžiama sukis 2800 aps./min. greičiu ir sukama 30 s. Stikliukas nuimamas
5 nuo centrifugos, dedamas į termostatą ir kaitinamas 80 °C 1 val. Po išdžiovinimo ant sluoksnio vakuume užgarinamas katodas – magnio sluoksnis ir gaunamas šviestukas, prie kurio prijungus 10 V įtampą jis šviečia žalia šviesa. Šviesos generacijos išorinis kvantinis efektyvumas 0.5 %.

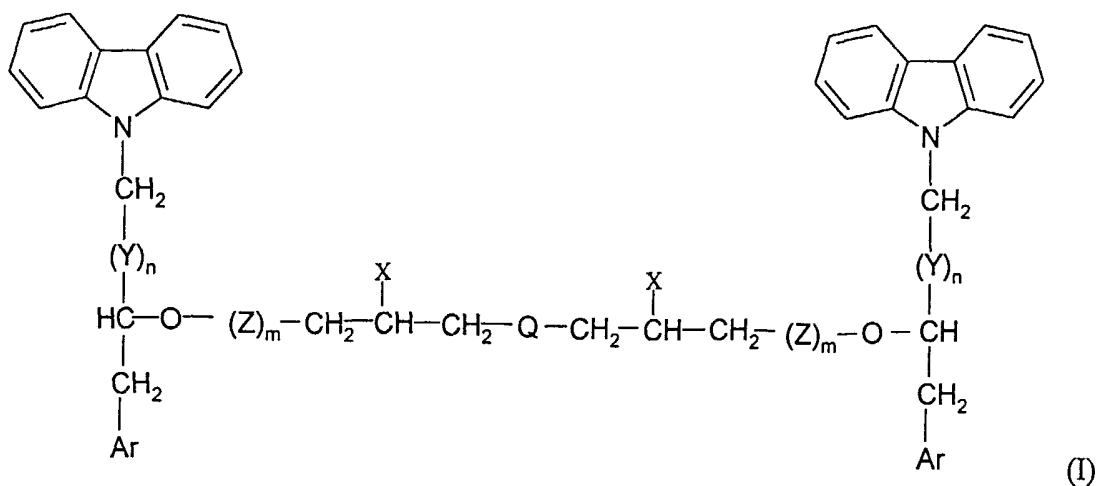
10 *17 pavyzdys - Šviestuko (elektroliuminescencinio elemento) gamyba ir testavimas*
Šviestukas gaminamas kaip 15 pavyzdyje, tiksliai vietoje skylių transportinės sluoksnį sudarančios medžiagos (II) panaudota (IX) medžiaga, o vietoje 5 mg (XII) medžiagos buvo panaudota 2 mg emiterio (XIV).
Pavyzdys švietė raudona šviesa, prijungus 8 V įtampą; išorinis kvantinis našumas buvo
15 2%.

Tokiu būdu, išradimo medžiagos yra nepolimerinės, jos nesikristalina kambario ar aukštesnioje temperatūroje (yra molekuliniai stiklai) ir leidžia nenaudoti polimerinių rišiklių. Kartu jos pasižymi pakankamomis skylių pernašos elektriniame lauke (skylių
20 judrio) savybėmis.

Nauji organiniai puslaidininkiai šviestukuose – elektroliuminescenciniuose elementuose geri tuo, kad turi, pvz., karbazolo žiedo fragmentus, nes šio chromoforo energetiniai lygmenys (singuletinio eksitono energija 3.5 eV, tripletinio eksitono energija 3.02 eV, jonizacijos potencialas 5.88 eV) leidžia gauti visų trijų pagrindinių spalvų šviesą
25 kombinuojant su įvairiais emiteriais.

1. Junginys, kurio bendroji formulė (I) yra:

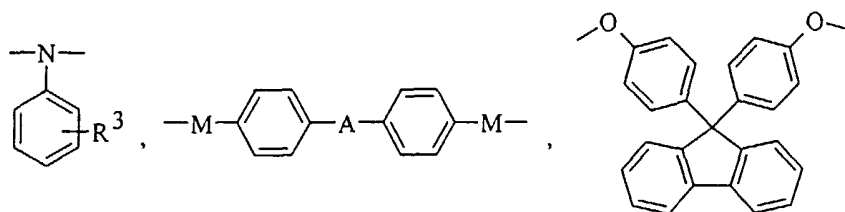
5



10 Y žymi $-\text{CH}(\text{R}^1)-\text{O}-\text{CH}_2$, kur R^1 yra vandenilis arba alkoksimetilgrupė,
Z žymi $-\text{CH}_2-\text{CH}(\text{R}^2)-\text{O}-$, kur R^2 yra alkiloksimetilo grupė,
m ir n = 0 arba 1;

Q pasirinktas iš grupės, susidedančios iš:

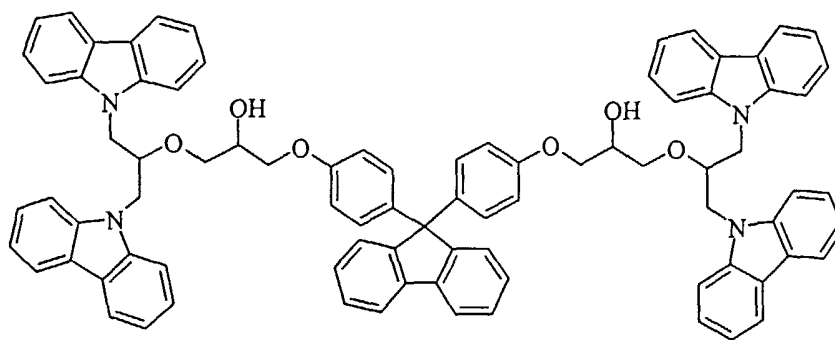
15



A – žymi O arba $-C(CH_3)_2$; ir M – žymi O arba S atomą.

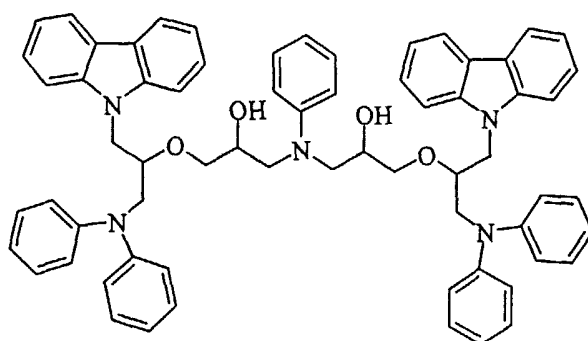
20

2. Junginys pagal 1 punktą, pasirinktas iš grupės, susidedančios iš :

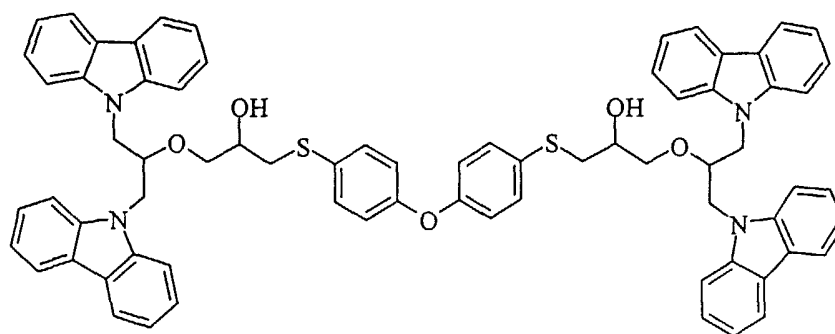


(II)

5

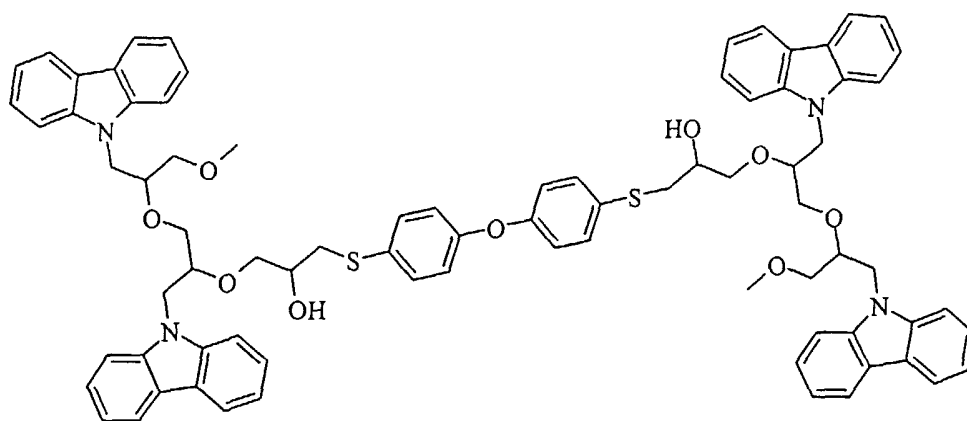


(III)

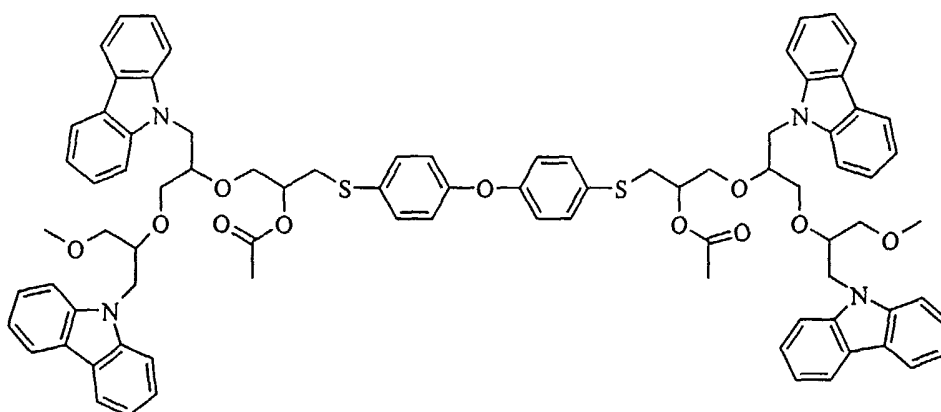


(IV)

10

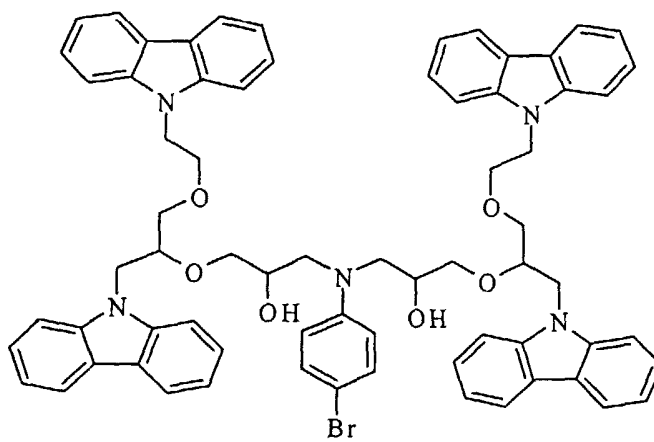


(V)

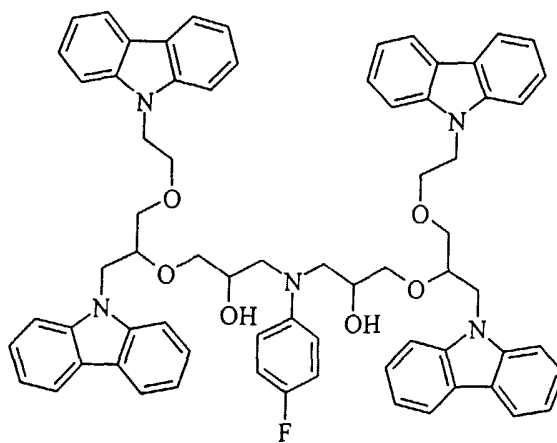


(VI)

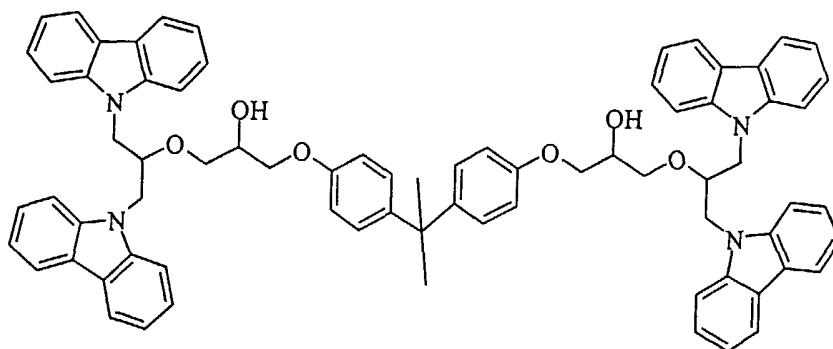
5



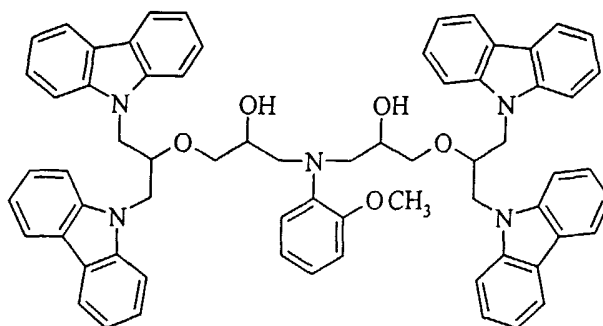
(VII)



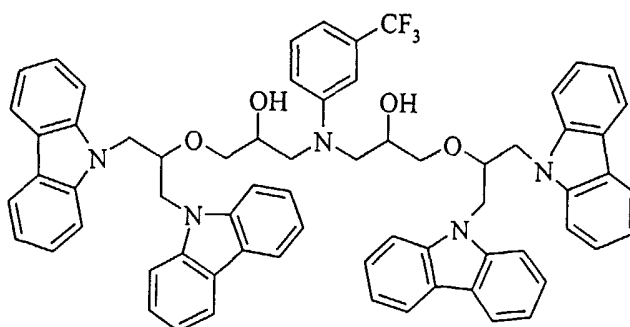
(VIII)



(IX)



(X)



(XI)

pasižymintis krūvininkų pernašos savybėmis.

- 5 3. Junginio pagal 1 arba 2 punktą panaudojimas organiniu nepolimeriniu puslaidininkiu.
- 10 4. Organinis elektroliuminescencinis elementas, kuris susideda iš skaidraus elektrai laidaus anodo, nebūtinai padengto elektrai laidžiu polimeru, ir katodo, tarp kurių yra aktyvusis sluoksnis, turintis skylių transportinės medžiagos, besiskiriantis tuo, kad skylių transportinė medžiaga yra nepolimerinis junginys pagal 1 punktą.
- 15 5. Organinis elektroliuminescencinis elementas pagal 4 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyvusis sluoksnis yra skylių transportinės medžiagos, šviesą emituojančios medžiagos ir elektronų transportinės medžiagos mažiausiai vieno sluoksnio kompozicija.
- 20 6. Organinis elektroliuminescencinis elementas pagal 4 arba 5 punktą, besiskiriantis tuo, kad aktyviojo sluoksnio kompozicijoje skylių transportinės medžiagos, šviesą emituojančios medžiagos ir elektronų transportinės medžiagos santykis yra (6-15):1:(4-10) atitinkamai.