

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

NADZEYA A. KUKHTA

**ŠAKOTŲ BIPOLINIŲ IR LINIJINIŲ ELEKTRONŲ
AKCEPTORINIŲ ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ STRUKTŪRŲ
KŪRIMAS, SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Daktaro disertacijos santrauka
Technologiniai mokslai, medžiagų inžinerija (08T)

2016, Kaunas

Disertacija parengta 2012-2016 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete, Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Jolita Ostrauskaitė (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija 08T).

Redagavo: Rozita Znamenskaitė (Leidykla “Technologija”)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Andrew MONKMAN (Durhamo universitetas, fiziniai mokslai, fizika, 02P);

Prof. habil. dr. Saulius Antanas JURŠĖNAS (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, 08T);

Dr. Roman LYTUVYN (Kauno technologijos universitetas, fiziniai mokslai, chemija, 03P).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2016 m. gruodžio 9 d. 13 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2016 m. lapkričio 9 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Organiniai puslaidininkiai niekuo nenusileidžia, o kartais net ir geresni už savo neorganinius analogus, todėl jie sėkmingai taikomi gaminant tokius prietaisus kaip organiniai šviesos diodai (OLED), organiniai lauko tranzistoriai (OFET) ir organiniai fotovoltiniai elementai (OPV) [1]. Tyrėjai, siekdami sukurti ypač plonus ir lanksčius elementus, nuolat ieško pigių gamybos būdų. Norint pagaminti aukštų parametrų organinius puslaidininkius, reikia atsižvelgti į tokius parametrus kaip cheminis ir šiluminis stabilumas bei atsparumas, krūvininkų pernaša, šviesos sugertis, aukštas fotoluminescencinis kvantinis efektyvumas, reikiami energijos lygiai ir tinkamos morfologinės savybės [2, 3]. Atitinkamai, norint pagaminti efektyvius prietaisus ir sukurti naujus junginius, reikia gerai suprasti, kaip nuo medžiagos elektroninės struktūros priklauso jos savybės. Gamybą galima supaprastinti kuriant daugiafunkcines medžiagas. Bipolinė molekulinė architektūra, t. y. elektronų donorų ir akceptorijų derinimas, leidžia išgauti platų norimų savybių diapazoną vienoje molekulėje, o tai savo ruožtu leidžia racionalizuoti tokių medžiagų gamybą.

Pastaraisiais metais atliekami išsamūs bipolinių junginių su fluoreno, karbazolo, trifenilamino donorais ir triazino, trifenilbenzeno, fluorenono, benzonitrilo bei naftalentetrakarboksilinės rūgšties dianhidrido akceptoriais tyrimai. Paprastas funkcionalizavimas ir konjugacijos stiprumo varijavimas leidžia sukurti plačią struktūrų įvairovę. Įvairiai jungiant prieš tai minėtus fragmentus sukuriama bipolinė molekulė, turinčios įvairias būtinas savybes.

Šio darbo tikslas buvo sumodeliuoti ir susintetinti naujus optoelektronikoje taikomus bipolinius junginius ir išsamiai ištirti jų savybes. Kitas darbo tikslas – palyginti praktiškai gautas charakteristikas su teoriškai prognozuotomis ir įvertinti naujų junginių pritaikomumą optoelektroniniuose prietaisuose.

Disertacijos tikslams pasiekti buvo iškelti tokie **uždaviniai**:

- Susintetinti bei ištirti topologijos įtaką bipolinių žvaigždės formos 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazino ir 1,3,5-trifenilbenzeno darinių savybėms.
- Susintetinti ir ištirti bumerango formos junginių su bikarbazolilo fragmentais savybes.
- Sumodeliuoti, susintetinti bei ištirti multichromoforinių fluorenono fragmentų turinčių junginių savybes ir įvertinti jų emisijos ypatybes.
- Sumodeliuoti, susintetinti įvairius karbazolo ir ciano-pakeistus 1,3,5-trifenilbenzeno darinius, palyginti teorines bei praktines charakteristikas ir įvertinti savybes organiniuose šviesos dioduose.
- Susintetinti ir charakterizuoti elektronus pernešančius 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinio dianhidrido darinius; įvertinti savybes tūrinės heterosandūros saulės elementuose.

Pagrindinės disertacijos tezės:

- Žvaigždės formos junginiai, turintys 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazino ir 1,3,5-trifenilbenzeno fragmentus, pasižymi geromis fotoluminescencinėmis charakteristikomis, tinkamais energijos lygiais, puikiais terminėmis savybėmis ir dideliu krūvininkų judriu.
- Bikarbazolil-pakeisti bumerango formos junginiai pasižymi puikiu terminiu bei elektrocheminiu stabilumu, geromis fotoluminescencinėmis charakteristikomis, fosforescencija, tinkamais energijos lygiais ir dideliu krūvininkų judriu.
- Multichromoforiniai fluorenono fragmentą turintys junginiai pasižymi subalansuota ambipoline krūvininkų pernaša, puikiu terminiu bei elektrocheminiu stabilumu ir agregacijos sužadinto emisijos padidėjimo reiškiniu.
- Pagal pakaitų struktūrą bipoliniai karbazolil- ir ciano-pakeisti 1,3,5-trifenilbenzeno dariniai pasižymi uždelsta fluorescencija, fosforescencija ir ambipoline krūvininkų pernaša.
- 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinio dianhidrido dariniai pasižymi geru elektronų judriu ir laidumu.

Darbo naujumas:

- Išanalizavus topologijos įtaką 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazino ir 1,3,5-trifenilbenzeno junginių savybėms, buvo apibrėžtos naujų organinių puslaidininkių struktūrų kūrimo gairės.
- Paruošti nauji bikarbazolil-pakeisti bumerango formos junginiai ir nuodugnai ištirtos jų savybės. Nustatyta, kad bikarbazolilo grupė yra stipresnis donoras nei vienas karbazolo fragmentas, pasižymintis mažesniu jonizacijos potencialu, puikiu terminiu bei elektrocheminiu stabilumu ir stipria fosforescencija.
- Susintetinti ir charakterizuoti nauji multichromoforiniai fluorenono fragmentą turintys junginiai, pasižymintys subalansuota ambipoline krūvininkų pernaša, puikiu terminiu bei elektrocheminiu stabilumu ir agregacijos sužadinto emisijos padidėjimo reiškiniu. Pasiūlytas emisijos ištirtose medžiagose mechanizmas.
- Susintetinti nauji karbazolil- ir ciano-pakeisti 1,3,5-trifenilbenzeno dariniai. Pademonstruota, kaip keičiant pakaitus galima pakeisti junginių savybes, gaunant uždelstos fluorescencijos reiškinį ir ambipolinę krūvininkų pernašą. Buvo sukonstruoti efektyvūs organiniai šviesos diodai.
- Paruošti ir charakterizuoti nauji elektronus pernešantys 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinio dianhidrido dariniai. Naudojant naujai susintetintus junginius, pagaminti puikiais savybėmis pasižymintys tūrinės heterosandūros saulės elementai.

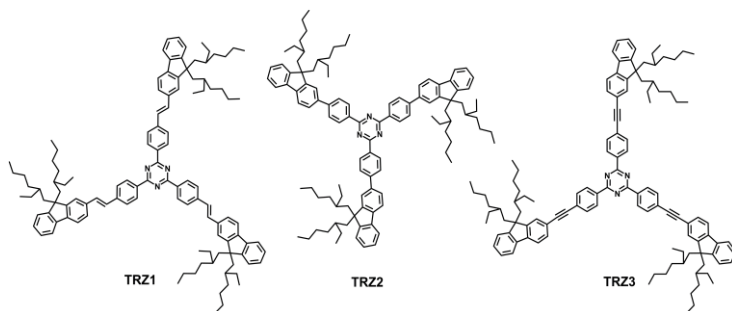
Autorės indėlis

Autorė suprojektavo, susintetino bei išgrynino šešias skirtingas bipolinių ir elektronų pernešančių junginių serijas. Taip pat ji atliko lydymosi temperatūros, infraraudonosios spektroskopijos, absorbcijos, ciklinės voltmetrijos bei fotofizinius matavimus ir išanalizavo jų rezultatus. Kartu su dr. Dmytro Volyniuk (Kauno technologijos universitetas) atlikti jonizacijos potencialo ir krūvininkų judrio tyrimai, kurių rezultatus toliau išanalizavo autorė. Organiniai šviesos diodai buvo sukonstruoti padedant dr. Khrystyna Ivaniuk (Lvovo politechnikos universitetas, Ukraina); šių prietaisų savybių charakterizavimą ir analizę atliko autorė. Dar autorė atliko visų junginių teorinius skaičiavimus ir analizę. 4.4 skyriuje aprašytų junginių teorinių skaičiavimų analizė buvo atlikta kartu su dr. Gjergji Sini (Cergy-Pontoise universitetas, Prancūzija). Tūrinės heterosandūros saulės elementai buvo pagaminti padedant prof. Karl Leo ir kolegoms (Drezdeno technologijos universitetas, Vokietija).

2. REZULTATAI IR APTARIMAS

2.1. Žvaigždės formos fluorenil-pakeisti triazino dariniai

Tirpalu apdorojamų mėlynos emisijos organinių stiklą formuojančių medžiagų plonos plėvelės, dengiamos centrifuguojant, yra ypač patrauklios. Molekulės, kurių pagrindą sudaro 1,3,5-triazinas (TRZ), kelia vis didesni susidomėjimą dėl jų didelio terminio stabilumo, įdomių optinių ir elektrocheminių savybių [4]. Labai įdomi topologijos įtaka organinių puslaidininkių savybėms. Todėl buvo paruošta serija žvaigždės formos junginių, kuriuose triazino ir fluoreno fragmentai sujungti per viengubąjį, dvigubąjį ir trigubąjį ryšį (**1 schema**).



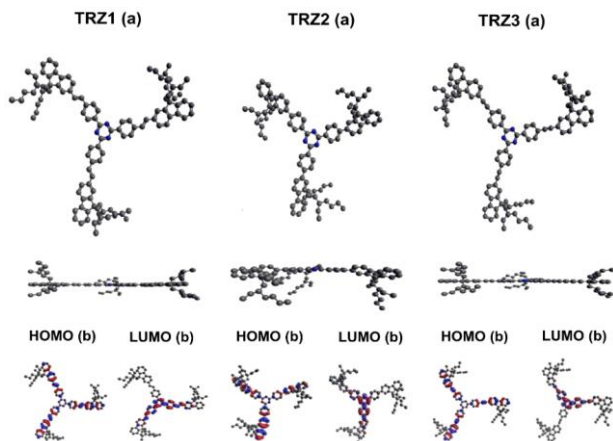
1 schema. Žvaigždės formos triazino darinių cheminės struktūros

TRZ1 ir **TRZ2** gauti pagrindiniuose etapuose vykdant atitinkamai Vitigo [5] ir elektrofilinės ciklizacijos [4] reakcijas, o **TRZ3** paruošimui pritaikytas Sonogaširos kryžminis jungimas [6].

2.1.1. Teorinis tyrimas

Pagrindinės būsenos geometrijos optimizacija (**1 (a) pav.**) rodo, kad triazino dariniai turi plokščią centrinę dalį, o visos molekulės geometrija priklauso nuo įvairių ryšių naudojimo. Taigi junginiai su nesočiaisiais π -tilteliais – **TRZ1** ir **TRZ3** turi plokščią π -elektronų sistemų struktūrą, tačiau **TRZ2** fluoreno fragmentai yra pasukti TRZ atžvilgiu, o tai silpnina konjugaciją.

Elektronų tankio pasiskirstymas (**1 (b, c) pav.**) aukščiausioje užimtoje molekulinėje orbitalėje (HOMO – *angl.* „Highest occupied molecular orbital“) ir žemiausioje neužimtoje molekulinėje orbitalėje (LUMO – *angl.* „Lowest unoccupied molecular orbital“) rodo, kad LUMO yra didelis pasiskirstymo tankis elektronus traukiančiam triazinui, o štai HOMO dominuoja daug elektronų turintys fragmentai ir nesočiosios jungtys. HOMO→LUMO perėjimas šiose molekulėse pasižymi tipine krūvininkų pernaša (CT – *angl.* „Charge transfer“) iš donorinių fragmentų į akceptorinius.



1 pav. (a) Junginių **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3** optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G(d) metodu; (b) molekulinės orbitalės (TD-DFT B3LYP/6-31+G(d))

2.1.2. Terminės savybės

TRZ1–TRZ3 junginių terminės savybės buvo ištirtos taikant diferencinę skenuojamąją kalorimetriją (DSK – *angl.* DSC „Differential scanning calorimetry“) ir terminę gravimetrinę analizę (TGA) (**1 lentelė**). Junginių pirminio skilimo temperatūros (T_D) yra gana didelės ir maždaug vienodos (399–402 °C), o tai rodo, kad terminis stabilumas mažai priklauso nuo topologijos. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) atskleidė tik stiklėjimo signalus (T_g) 56–61 °C intervale. Didžiausia T_g (61 °C) buvo nustatyta **TRZ1** su etenilo tilteliu. Mažiausia T_g (56 °C) užfiksuota **TRZ2** su viengubaisiais C–C ryšiais.

1 lentelė. Junginių **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3** optinės bei terminės charakteristikos

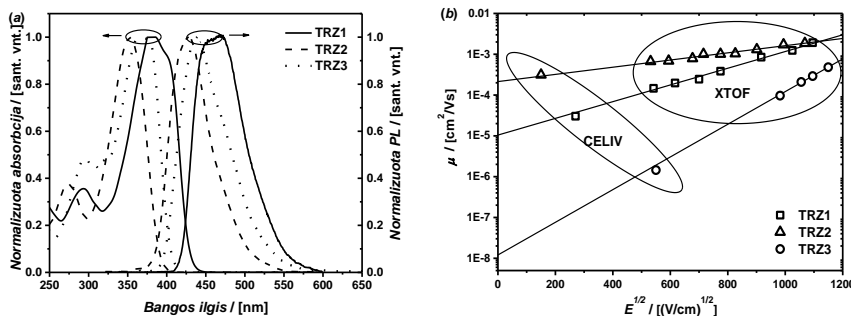
Junginys	Stokso poslinkis ^a [nm]	η_{PL} ^b	τ_f ^c [ns]	T_g ^d [°C]	T_D ^e [°C]
TRZ1	87	0,70	0,97	61	402
TRZ2	75	0,50	1,02	56	399
TRZ3	71	0,53	0,91	57	401

^a Stokso poslinkiai išskaičiuoti iš UV/Vis ir PL 10^{-5} M THF tirpalų spektrų. ^b PLQY nustatytos 10^{-5} M tolueno tirpalams. ^c PL gyvavimo trukmės nustatytos 10^{-5} M tolueno tirpalams. ^d Stiklėjimo temperatūros nustatytos DSC metodu. ^e Pirminio skilimo temperatūros nustatytos TGA metodu.

2.1.3. Optinės ir fotofizinės savybės

TRZ1, **TRZ2** ir **TRZ3** tetrahidrofurano (THF) tirpalams nustatytos dvi absorbcijos juostos 250–290 nm ir 350–380 nm, susijusios su π – π^* perėjimais TRZ ir fluoreno chromoforuose (**2 (a) pav.**). Šie junginiai skleidžia šviesą mėlynoje zonoje (430–470 nm). Žvaigždės formos junginių fotoluminescencinis (FL) spektras nepriklauso nuo sužadavimo bangos ilgio. **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3**

atskiestiems THF tirpalams išskaičiuoti Stokso poslinkiai (**1 lentelė**) svyravo nuo 71 nm iki 87 nm, rodantys stabilizuotą vidumolekulinės krūvininkų pernašos (ICT – *angl.* „Intramolecular charge transfer“) sužadintąją būseną.



2 pav. (a) Junginių **TRZ1–TRZ3** 10^{-5} M THF tirpalų UV/Vis ir PL ($\lambda_{suž.}=310$ nm) spektrai; (b) junginių **TRZ1–TRZ3** sluoksnių krūvininkų dreifinių jurių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio (XTOF ir CELIV metodai)

Šiems junginiams nustatyta vidutinė fotoluminescencijos kvantinė išeiga (PLQY – *angl.* „Photoluminescence quantum yield“) lygi 0,50–0,70 (**1 lentelė**). Didžiausia reikšmė 0,70 nustatyta junginiui **TRZ** su etenilo ryšiu. **TRZ1–TRZ3** praskiestų tirpalų fluorescencijos slopinimą galima aprašyti viena eksponentine funkcija su gana trumpos gyvavimo trukmės (τ) reikšmėmis (0,91–1,02 ns).

2.1.4. Elektrocheminės savybės

Ciklinės voltametrijos (CV) matavimai atskleidė negrįžtamąją triazino darinių oksidaciją (**2 lentelė**).

2 lentelė. Junginių **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3** elektrocheminės charakteristikos

Junginys	E_{ox}^{onset} ^a [eV]	IP_{SS} ^b [eV]	E_{g}^{opt} ^c [eV]	EA_{SS} ^d [eV]
TRZ1	0,74	5,54	2,86	2,68
TRZ2	1,30	6,10	3,75	2,35
TRZ3	1,23	6,03	3,03	3,00

^a Nustatyta iš CV matavimų CH_2Cl_2 tirpaluose. ^b Apskaičiuota taikant formulę: $IP_{SS} = |e|/(4,8 + E_{ox}^{onset})$. ^c Nustatyta iš absorbcijos spektrų. ^d Apskaičiuota taikant formulę: $EA_{SS} = IP_{SS} - E_{g}^{opt}$.

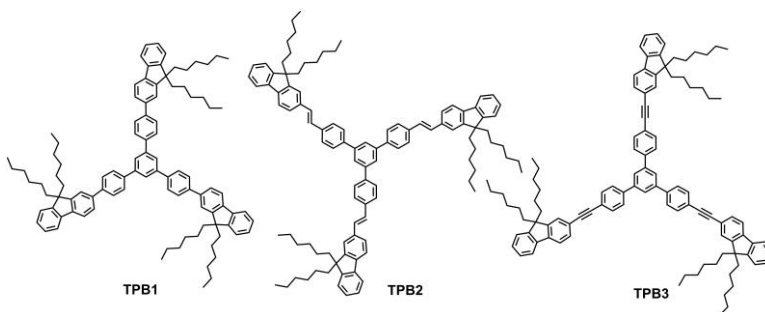
Nustatyti gan dideli **TRZ1–TRZ3** kietosios būsenos jonizacijos potencialai (IP_{SS}) [7] (5,54–6,10 eV). Apskaičiuotos elektroninio giminingumo (EA_{SS}) reikšmės buvo 2,68, 2,35, 3,00 eV atitinkamai **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3**. **TRZ1** ir **TRZ3** uždraustosios zonos optiniai pločiai yra mažesni nei **TRZ2**, o tai sutampa su geometrinio optimizavimo duomenimis.

2.1.5. Krūvininkų pernašos savybės

Triazino darinių krūvininkų pernašos savybės buvo įvertintos kserografiniu lėkio trukmės (XTOF – *angl.* „Xerographic time-of-flight“) ir krūvininkų ekstrakcijos tiesiškai didėjant įtampai (CELIV – *angl.* „Charge extraction in a linearly increasing voltage“) metodais [8, 9]. Junginių **TRZ1–TRZ3** sluoksniai charakterizuojami dispersine skyline pernaša (**2 (b) pav.**) su skylių judrio reikšmėmis, lygiomis atitinkamai $1,9 \times 10^{-3}$, $1,6 \times 10^{-3}$ ir $4,4 \times 10^{-4}$ $\text{cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ elektriniame lauke $1,15 \times 10^6$ V/cm. XTOF metodu gauti duomenys gerai atitinka CELIV metodu užfiksuotus duomenis. Energetinius trikdžius, dėl kurių atsiranda skylių judrio reikšmių skirtumai, galima paaiškinti įvairių jungiamųjų tiltelių buvimu **TRZ1**, **TRZ2** ir **TRZ3**. Krūvininkų pernašos savybės gali skirtis taip pat ir dėl laisvojo tūrio [10].

2.2. Žvaigždės formos fluorenil-pakeisti trifenilbenzeno dariniai

Buvo susintetintos trys žvaigždės formos 1,3,5-trifenilbenzeno pagrindo molekulės su galiniais alkilinto fluoreno fragmentais. Fluoroforai kiekvienoje molekulėje yra sujungti per skirtingas jungtis su vienu, dviem ir trimis ryšiais (**2 schema**).



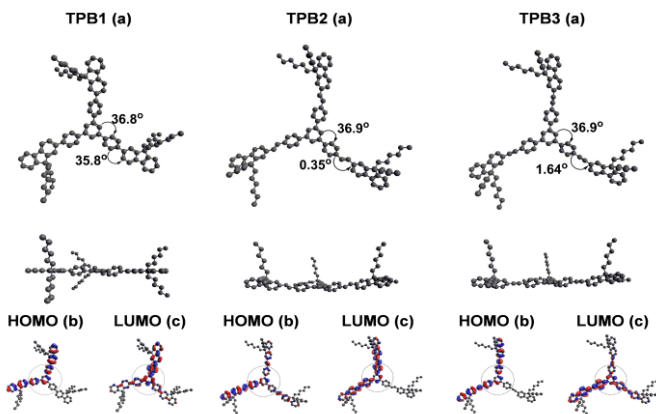
2 schema. Žvaigždės formos trifenilbenzeno darinių cheminės struktūros

Šie junginiai buvo paruošti taikant divergentinės [11] sintezės strategiją. **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3** gavimo pagrindiniuose etapuose buvo pritaikytos atitinkamai Suzuki–Miyaura [12], Heck [13] ir Hagihara–Sonogashira [6] reakcijos.

2.2.1. Teorinis tyrimas

1,3,5-trifenilbenzeno (TPB) darinių molekulinę struktūrą lemia sterinė sąveika tarp periferinio žiedo *orto*- vandenilio atomų ir centrinio benzeno žiedo vandenilio atomų [14]. **TPB1–TPB3** turi propelerio formos molekulinį skeletą su $36,80$ – $36,95^\circ$ dvisieniu kampu tarp pagrindinio molekulės fragmento benzeno žiedų (**3 pav.**). Dėl skirtingo konjugacijos laipsnio junginiai turi skirtingus

dvisienius kampus tarp fluoreno ir TPB pagrindinės dalies: 35,80°, 0,35° ir 1,64° atitinkamai **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3**. Taigi efektyviausia konjugacija nustatyta **TPB2** su etenilo tilteliu.



3 pav. (a) Junginių **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3** optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G(d) metodu; (b) molekulinės orbitalės (TD-DFT B3LYP/6-31+G(d))

Visų junginių HOMO ir LUMO yra delokalizuotos TPB ir fluoreno dalyse dėl pogrūpių nestatmenos orientacijos. Elektronų delokalizacija iš elektroniškai turtingo fluoreno į pagrindinę molekulinę dalį gali vykti dėl pagrindinės dalies silpnos akceptorinės gebos, kurią lemia konjugaciją stiprinančių nesočiųjų tiltelių buvimas.

3 lentelė. Junginių **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3** teoriškai apskaičiuotos elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Junginys	E_{HOMO}^a [eV]	E_{LUMO}^a [eV]	IP_{SS}^b [eV]	$E_g^{opt\ c}$ [eV]	IP_{EP}^d [eV]
TPB1	-5,46	-1,26	5,65	3,08	5,89
TPB2	-5,17	-1,63	5,48	2,50	5,78
TPB3	-5,34	-1,59	5,67	2,99	5,83

^a HOMO ir LUMO energijų vertės apskaičiuotos DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodu. ^b Nustatyta iš CV matavimų CH_2Cl_2 tirpaluose ir apskaičiuota taikant formulę $IP_{SS} = |e|(4,8 + E_{ox}^{onset})$. ^c Nustatyta iš absorbcijos spektrų. ^d Nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu.

Apskaičiuotos HOMO energijos (E_{HOMO}) didėja tokia tvarka: **TPB1**<**TPB3**<**TPB2** (**3 lentelė**). Apskaičiuotų LUMO energijų (E_{LUMO}) reikšmės taip pat gerai atitinka geometrijos optimizavimo rezultatus.

2.2.2. Terminės savybės

Junginių T_{ID} yra gana didelės ir panašios (422–434 °C, **4 lentelė**). **TPB2** ir **TPB3**, turėdami dvigubą ir trigubą ryšio jungtį, pasižymi didesne T_{ID} nei

TPB1 dėl varžomo vidumolekulinio sukimosi junginiuose su nesočiaisiais tilteliais, dėl to molekulės geriau susirikiuoja π - π atžvilgiu ir T_{ID} padidėja. Šie junginiai po sintezės buvo atskirti kaip amorfiniai milteliai ir jų T_g buvo 55–75 °C diapazone. T_g priklausomybė nuo tiltelio prigimties yra panaši kaip ir T_{ID} [15].

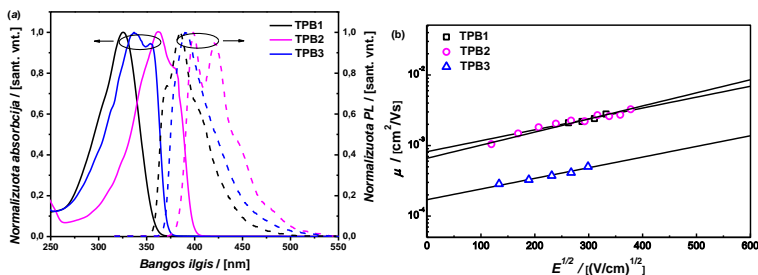
4 lentelė. Junginių **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3** terminės, optinės bei fotofizinės charakteristikos

Junginys	Stokso poslinkis ^a [nm]	η_{PL} ^b	τ ^c [ns]	T_g ^d [°C]	T_{ID} ^e [°C]
TPB1	57	0,40	0,67	55	422
TPB2	36	0,54	0,72	74	434
TPB3	53	0,46	0,54	75	424

^a Stokso poslinkiai apskaičiuoti iš UV/Vis ir PL 10⁻⁵ M THF tirpalų spektrų. ^b PLQY nustatytos 10⁻⁵ M tolueno tirpalams. ^c PL gyvavimo trukmės nustatytos 10⁻⁵ M tolueno tirpalams. ^d Nustatyta DSC metodu. ^e Nustatyta TGA metodu.

2.2.3. Optinės ir fotofizinės savybės

TPB1–TPB3 UV/Vis spektruose yra 1–2 absorbcijos juostų smailės ties 324–362 nm (**4 (a) pav.**), ir jos yra susijusios su sužadintosiomis būsenomis, delokalizuotomis ties TPB bei fluoreno molekuliniams fragmentams. Absorbcijos juostos yra pasislinkusios į raudoną pusę **TPB1**<**TPB3**<**TPB2** tvarka dėl efektyvesnės junginių su nesočiaisiais π tilteliais konjugacijos.



4 pav. (a) Junginių **TPB1–TPB3** 10⁻⁵ M THF tirpalų UV/Vis ir PL ($\lambda_{suž.}=310$ nm) spektrai; (b) junginių **TPB1–TPB3** sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio (TOF metodas)

TPB1, **TPB2** ir **TPB3** skleidžia šviesą tamsiai mėlynoje srityje su maksimaliu intensyvumu esant atitinkamai 385, 400, 392 nm. PL maksimumo priklausomybė nuo jungiamojo tiltelio prigimties yra panaši kaip ir absorbcijos maksimumo atveju: efektyvesnė konjugacija sukelia batochrominį poslinkį. Šie dariniai pasižymi gana mažomis Stokso poslinkio reikšmėmis THF tirpaluose (36–57 nm, **4 lentelė**). **TPB1–TPB3** turėjo gana dideles PLQY (0,40–0,54) praskiestuose tolueno tirpaluose, o didžiausia reikšmė nustatyta **TPB2**, kuris pasižymi efektyviausia konjugacija. Nustatyta, kad šių junginių sužadintosios

būsenos atpalaidavimas tolueno tirpaluose atitinka viengubąjį eksponentinį slopimo profilį su τ reikšmėmis 0,54–0,72.

2.2.4. Elektrocheminės savybės

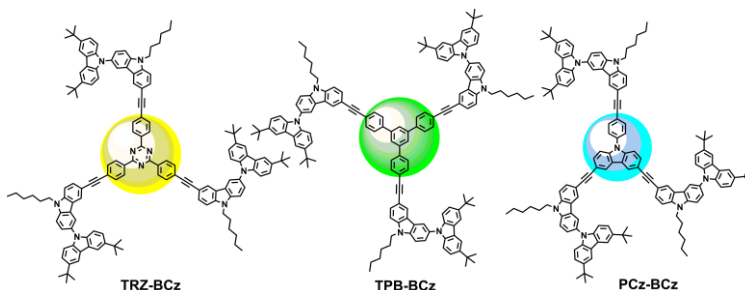
Pagal CV matavimus nustatyta, kad IP_{SS} reikšmės patenka į 5,48–5,67 eV intervalą (**3 lentelė**). Mažiausia 5,48 eV reikšmė buvo nustatyta **TPB2** dėl efektyvesnės konjugacijos. EP metodu nustatyti **TPB1–TPB3** kietųjų sluoksnių jonizacijos potencialai buvo gana artimi ir svyravo nuo 5,78 iki 5,89 eV. Panašiai į iš CV apskaičiuotus rezultatus, mažiausias IP_{EP} nustatytas **TPB2** junginiui. Eksperimentinių ir teorinių rezultatų palyginimas atskleidė, kad IP_{SS} ir E_{HOMO} absoliučiosios reikšmės pasižymi panašia tendencija.

2.2.5. Krūvininkų pernašos savybės

TPB1, **TPB2** ir **TPB3** sluoksniai pasižymėjo mažo dispersiškumo skyline pernaša ir numatomu pernešimo trukmės pokyčiu. Dispersiškiausia skylinė pernaša buvo pastebėta **TPB3**, naudojant etinilo jungtį. **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3**, priskirtini mažos molinės masės organiniams puslaidininkiams, pademonstravo ganėtinai didelius skylių judrius (**4 (b) pav.**). **TPB1**, **TPB2** ir **TPB3** sluoksniams nustatytos skylių judrio reikšmės buvo lygios atitinkamai $2,3 \cdot 10^{-3}$, $2,4 \cdot 10^{-3}$ ir $4,9 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ esant $1 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ elektrinio lauko stipriui. Šitokie skylių judrio reikšmių ir krūvininkų pernašos dispersiškumo skirtumai gali būti dėl įvairių vidumolekulinių sąveikų, tokių kaip π -orbitės persidengimas, ir (arba) santykinės molekulių orientacijos pokyčių.

2.3. Bumerango formos junginiai su bikarbazolilo fragmentais

Norint gauti didelio efektyvumo fosforescencinius OLED (foLED), fosforescuojantys emiteriai yra įvedami į organinę matricą. Tinkamos matricos turi būti termiškai ir elektrochemiškai stabilios, turėti gerą krūvininkų judrį, didelę tripleto energiją emisinio fosforo atžvilgiu sužadimui apriboti emisiniame sluoksnyje, tinkamus energijos lygius lengvai krūvininkų injekcijai ir puikias morfologines charakteristikas [16].

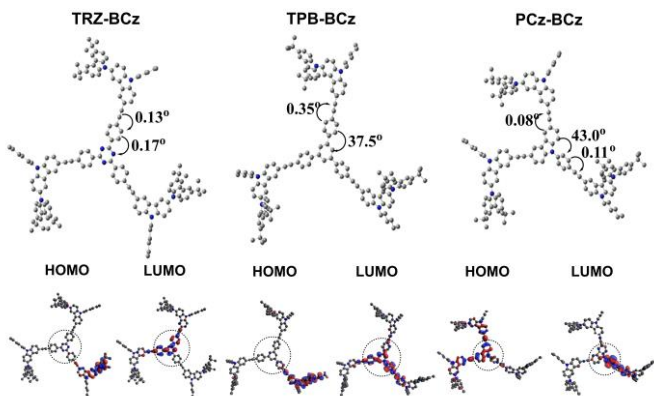


3 schema. Bumerango formos bikarbazolilo junginių cheminės struktūros

Paruošti trys bumerango formos junginiai su bikarbazolilo šoninėmis atšakomis ir įvairiais pagrindiniais fragmentais (**3 schema**). Naujo bikarbazolilo fragmento naudojimas medžiagai suteikia didelį terminį ir elektrocheminį stabilumą, taip pat sumažina jonizacijos potencialą. Molekulėms sukonstruoti buvo pritaikyta divergentinė strategija [11], vykdamas Sonogaširos [6] reakciją pagrindiniame etape, o bikarbazolilo fragmentas buvo sukonstruotas vykdamas vario katalizuojamą Ulmano reakciją [17].

2.3.1. Teorinis tyrimas

Dėl triazino [18] elektronų akceptorinės prigimties **TRZ-BCz** centrinė dalis yra plokščia (dvisienis kampas $0,17^\circ$ tarp fenilo žiedų ir triazino) (**5 pav.**).



5 pav. (a) Junginių **TRZ-BCz**, **TPB-BCz** ir **PCz-BCz** optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G(d) metodu; (b) molekulinės orbitalės (TD-DFT B3LYP/6-31+G(d))

Propelerio formos [14] **TPB-BCz** atveju sukimo kampo tarp pagrindinio fragmento benzeno žiedų reikšmė siekia $37,5^\circ$. **PCz-BCz** molekulinis skeletas yra padalintas į dvi dalis dėl fenilo žiedo, susieto su centrinės karbazolo dalies 9-*a* pozicija, $43,0^\circ$ pasisukimo. DFT skaičiavimai parodė labai mažus dvisienius kampus ($0,08$ – $0,35^\circ$) tarp bikarbazolilo šoninių atšakų ir centrinių pagrindinių dalių.

Kadangi **TRZ-BCz** ir **TPB-BCz** HOMO lokalizuotos ant bikarbazolilo fragmento, tik **TRZ-BCz** rodo gerą orbitalinį atskyrimą: **TPB-BCz** LUMO yra delokalizuota per molekulinę branduolį ir etinilo tiltelį (**5 pav.**). **PCz-BCz** yra delokalizuotas per bikarbazolilo atšakas ir centrinį karbazolo fragmentą, o LUMO elektronų debesys dengia 43° pasisukusią molekulinę dalį. Nustatyta, kad junginių E_{HOMO} priklauso nuo centrinės dalies prigimties (**5 lentelė**). Tokiu būdu **TRZ-BCz** buvo apskaičiuota mažiausia E_{HOMO} ($-5,82$ eV) dėl elektronų traukiančio TRZ fragmento buvimo. E_{HOMO} didėja didėjant branduolio dalies donoriniam stiprumui tokia tvarka: **TRZ-BCz** < **TPB-BCz** < **PCz-BCz**.

5 lentelė. Junginių **TRZ–BCz**, **TPB–BCz** ir **PCz–BCz** teoriškai apskaičiuotos elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Junginys	E_{HOMO}^a [eV]	E_{LUMO}^a [eV]	IP_{SS}^b [eV]	$E_g^{opt\ c}$ [eV]	IP_{EP}^d [eV]
TRZ–BCz	-5,82	-2,53	5,35	2,74	5,48
TPB–BCz	-5,38	-1,88	5,36	3,18	5,50
PCz–BCz	-5,24	-1,78	5,45	3,15	5,45

^a HOMO ir LUMO energijų vertės apskaičiuotos DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodu. ^b Nustatyta iš CV matavimų CH_2Cl_2 tirpaluose ir apskaičiuota taikant formulę $IP_{SS} = |e|(4,8 + E_{ox}^{onset})$. ^c Nustatyta iš absorbcijos spektrų. ^d Nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu.

2.3.2. Terminės savybės

TRZ–BCz, **TPB–BCz** ir **PCz–BCz** buvo nustatyta didelė T_{ID} nuo 461 iki 475 °C (**6 lentelė**), o tai reiškia puikų terminį stabilumą, koks yra įprastas medžiagoms karbazolo pagrindu [19]. DSC analizė atskleidė tik stiklo perėjimą (92–96 °C), atliekant darinių kietosios būsenos mėginių kaitinimo skenavimus. Junginių nežymius T_{ID} ir T_g skirtumus galima priskirti geometrinei ir molekulinės architektūros įvairovei.

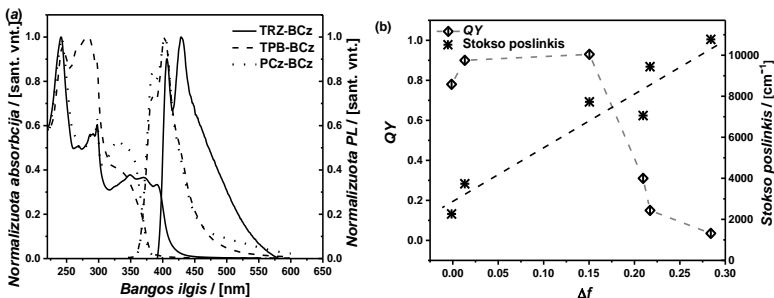
6 lentelė. Junginių **TRZ–BCz**, **TPB–BCz** ir **PCz–BCz** terminės, optinės ir fotofizinės charakteristikos

Junginys	Stokso poslinkis ^a [nm]	η_{PL}^a	τ^a [ns]	E_T^b [eV]	T_g^c [°C]	T_{ID}^d [°C]
TRZ–BCz	16	0,78	1,16	2,44	96	472
TPB–BCz	19	0,24	3,93	2,50	92	461
PCz–BCz	28	0,27	3,91	2,68	95	465

^a Stokso poslinkiai, PLQY ir fluorescencijos gyvavimo trukmės (τ) apskaičiuotos iš UV/Vis ir PL 10^{-5} M heksano tirpalų spektrų. ^b Tripleto energijų vertės apskaičiuotos iš fosforescencijos spektrų, gautų naudojant kietus junginių tirpalus polimere *Zeonex* (1 svorio %) esant 77 K temperatūrai. ^c Nustatyta DSC metodu. ^d Nustatyta TGA metodu.

2.3.3. Optinės ir fotofizinės savybės

Darinių didelės energijos sugerties srityje yra ryškios optiškai leistinos juostos, priskiriamos $\pi-\pi^*$ sužadinimams (**6 (a) pav.**). Aiškiai matomas peties formos smailes ties 298 nm galima priskirti vietiniam karbazolo fragmento sužadinimui [20]. **TRZ–BCz** galima charakterizuoti plačia mažo intensyvumo juosta su smaile ties 429 nm, priskiriama ICT. Junginių 10^{-5} heksano tirpalų sužadinimas ties 330 nm pasireiškė intensyvia mėlyna PL su intensyvumo maksimumu smaile ties 403–429 nm ir vibroniniu režimu. Dėl donorinės–akceptorinės (D–A) architektūros **TRZ–BCz** emisija yra 28 nm pasislinkusi į raudoną pusę lyginant su **TPB–BCz** ir **PCz–BCz**. Didžiausia PLQY (0,78) buvo nustatyta **TRZ–BCz** (**6 lentelė**). Trigubai mažesnes **TPB–BCz** ir **PCz–BCz** PLQY galima paaiškinti labiau susuktu molekulinio skeletu, ir jos atitinka gyvavimo trukmės reikšmes (1,16, 3,93, 3,91 ns atitinkamai **TRZ–BCz**, **TPB–BCz** ir **PCz–BCz**). Didžiausia tripleto energija (E_T) nustatyta **PCz–BCz**.

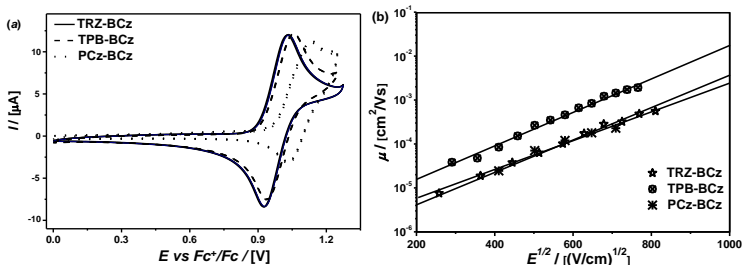


6 pav. (a) Junginių **TRZ-BCz**, **TPB-BCz**, **PCz-BCz** 10^{-5} M heksano tirpalų UV/Vis ir PL ($\lambda_{\text{suž}}=330$ nm) spektrai; (b) junginio **TRZ-BCz** PLQY ir Stokso poslinkio priklausomybės nuo tirpiklio orientacijos poliariškumo Δf

D–A **TRZ-BCz** buvo pastebėta aiški teigiama solvatochromija dėl stiprios ICT charakteristikos. Nuo tirpiklio poliškumo priklausančias **TRZ-BCz** CT savybes galima tiksliau aprašyti Lippert–Mataga lygtimi [21, 22]. Taigi Stokso poslinkis tiesiškai didėja didėjant tirpiklio orientacijos poliariškumui Δf (6 (b) pav.). Savo ruožtu **TRZ-BCz** buvo nustatytos labai didelės PLQY reikšmės (0,78–0,93) nepoliniuose tirpikliuose ir drastiškas PL efektyvumo kritimas didėjant tirpiklio poliškumui.

2.3.4. Elektrocheminės savybės

CV matavimai atskleidė, kad **TRZ-BCz**, **TPB-BCz** ir **PCz-BCz** vyksta vieno elektrono grįžtamieji oksidacijos procesai dėl karbazolilo grupių oksidacijos (7 (a) pav.).



7 pav. (a) Junginių **TRZ-BCz**, **TPB-BCz**, **PCz-BCz** ciklinės voltamperogramos (10^{-3} M CH_2Cl_2 tirpalai); (b) junginių **TRZ-BCz**, **TPB-BCz**, **PCz-BCz** sluoksnių krūvininkų dreifinių jūdių priklausomybės

Elektrocheminį stabilumą galima paaiškinti bikarbazolilo fragmento naudojimu ir 3,6-karbazolo pozicijų apsauga. Nustatytos santykiškai mažos IP_{SS} [7] reikšmės, kurios svyravo intervale 5,35–5,45 eV (5 lentelė). **TRZ-BCz** pasižymėjo didžiausia IP_{SS} (5,45 eV) dėl akceptorinio TRZ fragmento. IP_{EP}

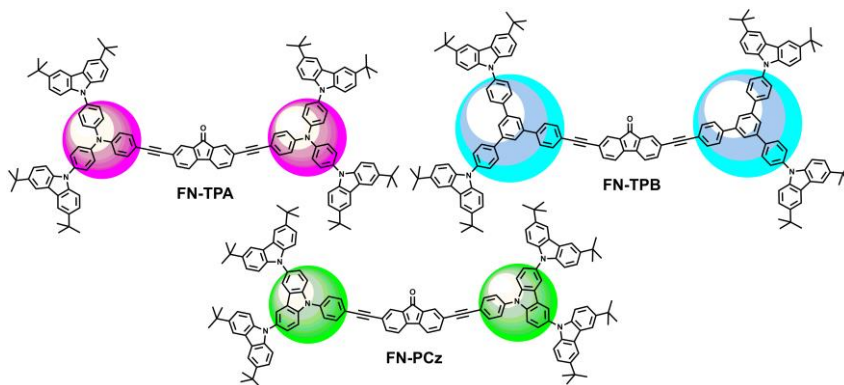
reikšmės, patenkančios į intervalą 5,45–5,50 eV, sutampa su CV matavimų rezultatais.

2.3.5. Krūvininkų pernašos savybės

TOF metodu ištirtos **TRZ–BCz**, **TPB–BCz** ir **PCZ–BCz** krūvininkų pernašos savybės (**7 (b) pav.**). Skylių judrio reikšmės naujiems bumerango formos junginiams nustatytos intervale nuo 10^{-5} iki 10^{-3} $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ esant $5,8 \times 10^5$ Vcm^{-1} elektrinio lauko stipriui. Šie junginiai pasižymi dispersine skyline pernaša. Šiek tiek didesnės **TPB–BCz** skylių judrio reikšmės ($2,1 \times 10^{-3}$ $\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ esant $5,8 \times 10^5$ Vcm^{-1} elektrinio lauko stipriui) lyginant su kitais serijos junginiais greičiausiai buvo dėl kietosios būsenos sluoksnio tūrinių reiškinių.

2.4. Šakotieji multichromoforiniai junginiai fluorenono pagrindu

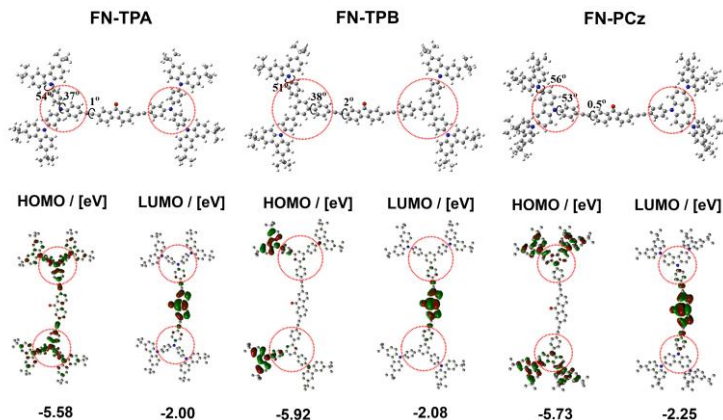
Naujų medžiagų su pažangiomis charakteristikomis kūrimas yra vienas iš svarbiausių uždavinių organinės optoelektronikos srityje. Konjuguoti junginiai su išskirtinėmis savybėmis sėkmingai naudojami efektyviuose OLED [23], OPV [24] ir OFET [25]. Multichromoforo molekulinės architektūros taikymas užtikrina plačią junginių charakteristikų įvairovę. Naudojant stiprų elektronų akceptorių – standų fluorenono fragmentą, gaunamas efektyvus elektronų judris [26] ir agregacijos indukuotas emisijos sustiprinimas (AIEE – *angl.* „Aggregation induced emission enhancement“) [27]. Taigi buvo paruošti trys multichromoforiniai junginiai fluorenono pagrindu (**4 schema**), taikant divergentinę strategiją [11] ir naudojant Sonogaširos [6] reakciją pagrindiniame etape. Šoninėms atšakoms gauti atlikta daugiapakopė sintezė vykdant Ulmano [17] reakciją.



4 schema. Multichromoforinių junginių cheminės struktūros

2.4.1. Teorinis tyrimas

Naujų junginių centrinės dalies koplanarinė konformacija (dvisieniai kampai 0,5–2°) išlaikoma naudojant 2,7-etinil pakeistą fluorenono branduolį (8 pav.) [28].



8 pav. Junginių **FN-TPA**, **FN-TPB** ir **FN-PCz** optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G metodu dujų fazėje; HOMO ir LUMO energijų vertės apskaičiuotos BMK/6-31G metodu dujų fazėje

FN-TPA atveju trifenilamino (TPA) fragmentai sukuria atšakų propelerio formą su 37° dvisieniu kampu. **FN-TPB** taip pat turi propelerio formą [14] su 38° pasuktomis išorinėmis fenilo grupėmis. Fenilkarbazolo (PCz) fragmentas **FN-PCz** atšakos dalyje molekulės skeletą dalija į dvi dalis, pasuktas 53° kampu. Periferiniai karbazolo fragmentai pasukti 51–56°. Šių trijų junginių LUMO yra lokalizuotos ant fluorenono fragmento, o HOMO – ant kiekvienos molekulės donorinės dalies: **FN-TPA** atveju HOMO rodo TPA ir etinilo fragmentų poveikį, o **FN-TPB** HOMO iš esmės lokalizuota ties periferiniais karbazolo elementais. **FN-PCz** atveju nustatyta tarpinė situacija, kur stebima dalinė HOMO delokalizacija per vidinį karbazolo intarpą. Šie skirtumai pasireiškia skirtingomis HOMO energijomis, kurios didėja tokia tvarka: **FN-TPB**<**FN-PCz**<**FN-TPA** (8 pav.).

2.4.2. Terminės savybės

TGA eksperimentai parodė, kad fluorenono darinių T_{ID} viršija 481 °C, o tai reiškia puikų terminį stabilumą (7 lentelė). Didžiausiu stabilumu pasižymėjo **FN-TPB**, kaip anksčiau nustatyta TPB dariniams [29]. DSC analize nustatyti tik stiklo perėjimai. Tokiu būdu **FN-TPA** ir **FN-TPB** T_g buvo mažesnė (238 ir 265 °C) dėl propelerio formos šoninių atšakų, bet nustatyta, kad kondensuota standi karbazolo dalis [19] labai padidino **FN-PCz** T_g (293 °C).

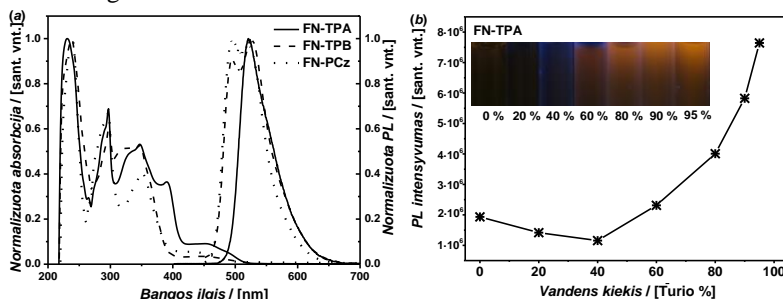
7 lentelė. Junginių **FN-TPA**, **FN-TPB** ir **FN-PCz** terminės, optinės, fotofizinės ir fotoelektrinės charakteristikos

Junginys	T_g^a [°C]	T_{ID}^b [°C]	IP_{SS}^c [eV]	EA_{SS}^d [eV]	IP_{EP}^e [eV]	η_{PL}^f	τ^g [ns]	E_T^g [eV]
FN-TPA	238	494	5,38	3,39	5,45	0,76	5,71	2,62
FN-TPB	265	500	5,63	3,43	5,53	0,31	8,31	2,62
FN-PCz	293	481	5,32	3,26	5,46	0,82	8,24	2,68

^a Nustatyta DSC metodu. ^b Nustatyta TGA metodu. ^c Nustatyta iš CV matavimų CH_2Cl_2 tirpaluose ir apskaičiuota taikant formulę $IP_{SS} = |e|(4,8 + E_{ox\ onset})$. ^d Elektroninio giminingumo reikšmės apskaičiuotos taikant formulę $EA_{CV} = |e|(4,8 - E_{red}^{1/2})$. ^e Nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu. ^f PLOQ ir fluorescencijos gyvavimo trukmės (τ) apskaičiuotos iš PL 10^{-5} M heksano tirpalų spektrų. ^g Tripleto energijų vertės apskaičiuotos iš fosforescencijos spektrų, gautų naudojant kietus junginių tirpalus polimere *Zeonex* (1 svorio %) esant 77 K temperatūrai.

2.4.3. Optinės ir fotofizinės savybės

Fluoreno darinių didelės energijos sugerties juostas galima priskirti $\pi-\pi^*$ sužadainimams (9 (a) pav.), o aštrias smailes ties maždaug 300 nm – karbazolo fragmentui.



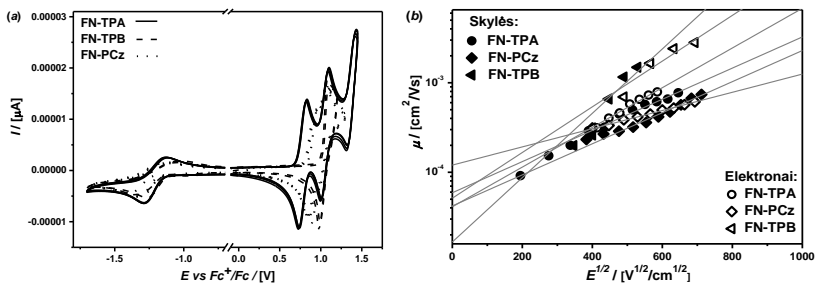
9 pav. (a) Junginių **FN-TPA**, **FN-TPB**, **FN-PCz** 10^{-5} M heksano tirpalų UV/Vis ir PL ($\lambda_{suž.}=350$ nm) spektrai; (b) **FN-TPA** PL intensyvumo priklausomybė nuo vandens frakcijos

Aiškus PL intensyvumo padidėjimas buvo pastebėtas fluoreno dariniams pridėjus vandens į THF tirpalus (9 (b) pav.), nes susidarė agregatai, ir šitai buvo patvirtintas AIEE buvimas. Juostos ties 310–400 nm atsiranda dėl sužadainimų šoninėse atšakose ir centriniam fluoreno fragmente. Junginių UV/Vis spektrai pasižymi plačiomis $S_0 \rightarrow S_1$ juostomis su smailėmis ties 447–463 nm, atsirandančiomis dėl vidinio tiltelio FN-di(CCf) $\pi-\pi^*_{CT}$ prigimties sužadainimų. **FN-TPA** sugertis yra labiau pasislinkusi ilgesnių bangų pusėn nei **FN-TPB** ir **FN-PCz**. Trijų fluoreno darinių heksano tirpalai skleidžia šviesą geltonojoje spektro srityje ir turi vibroninę struktūrą. **FN-TPA** PL yra batochromiškai pastumta dėl stipraus TPA donoro poveikio. Labai skyrėsi naujų

fluorenono darinių PLQY (7 lentelė). Tokiu būdu **FN-TPA** ir **FN-PCz** turėjo pastebimai didesnę PLQY – 0,76 ir 0,82 heksane lyginant su **FN-TPB** (0,31). Tai galima paaiškinti faktu, kad šiuose junginiuose emisijos proceso metu dalyvauja skirtingos sužadintosios būsenos. Heksano tirpalų PL slopimui geriausiai tiko monoeksponentinis režimas su PL gyvavimo trukmėmis intervale 5,71–8,31 ns. Akivaizdu, kad monoeksponentinės gyvavimo trukmės ir PL profilių vibroninė struktūra patvirtina vieną vidumolekulinę kilmę ir kad nėra ekscimerinio indėlio.

2.4.4. Elektrocheminės savybės

Visi susintetinti fluorenono aduktai pasižymi grįžtamąja oksidacija ir redukcija CV matavimuose, o tai įrodo elektrocheminį stabilumą (10 (a) pav.). Kadangi **FN-TPA** ir **FN-PCz** turi stiprias donorines intarpines dalis, IP_{SS} reikšmės yra gana panašios (5,38 ir 5,32 eV) (7 lentelė). O **FN-TPB** pasižymi didesniu IP_{SS} (5,63 eV). IP_{SS} reikšmės yra kiek mažesnės nei absoliučiosios E_{HOMO} reikšmės. Didelės EA_{SS} reikšmės intervale 3,36–3,43 eV rodo fluorenono stiprią elektronų traukos gebą. Šie trys dariniai turėjo panašias IP_{EP} reikšmes intervale 5,45–5,53 eV. Panašiai į pagtal CV paskaičiuotus duomenis, didžiausia reikšmė 5,53 eV buvo nustatyta **FN-TPB**, o tai rodo, kad molekulinės tankinimo jėgos labai nepakeičia vidumolekulinės elektroninės struktūros.



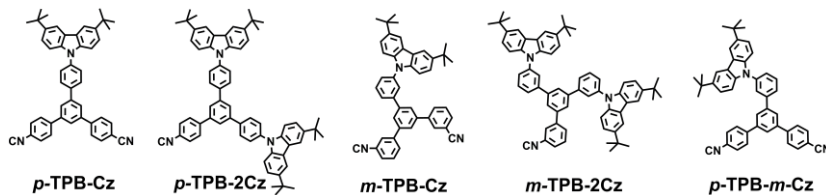
10 pav. (a) Junginių **FN-TPA**, **FN-TPB** ir **FN-PCz** ciklinės voltamperogramos (10^{-3} M CH_2Cl_2 tirpalai); (b) junginių **FN-TPA**, **FN-TPB** ir **FN-PCz** sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės

2.4.5. Krūvininkų pernašos savybės

Pritaikius TOF metodą nustatyta, kad junginių skylių ir elektronų judriai yra proporcingi 10^{-4} cm^2/Vs , tai rodo gerą ambipoliarinę pernašą, o elektronų judrio reikšmės yra tik šiek tiek aukštesnės nei skylių judrio (10 (b) pav.). **FN-TPB** judriai pasiekė reikšmes, lygias $1,6 \times 10^{-3}$ cm^2/Vs (skyliams) ir $2,8 \times 10^{-3}$ cm^2/Vs (elektronams) esant $3,5 \times 10^5$ V/cm elektrinio lauko stipriui. **FN-TPB** skylių ir elektronų judriai buvo nustatyti didesni nei **FN-TPA** ir **FN-PCz**, o tai atitinka anksčiau paskelbtą didelį TPB darinių judrį [30].

2.5. Nauji karbazolil- ir ciano-pakeisti 1,3,5-trifenilbenzeno dariniai

Tinkamas mėlynasis emiteris turėtų turėti tokias savybes kaip gryna spalva, aukštas fotoluminescencinis kvantinis efektyvumas, ilga gyvavimo trukmė, puikus terminis ir elektrocheminis stabilumas, taip pat didelę tripleto energiją ir geras ambipolinės krūvininkų pernašos savybes. Visas šias savybes turėtų turėti perspektyvi medžiaga ne tik mėlyniesiems OLED, bet ir FOLED matricai gaminti.

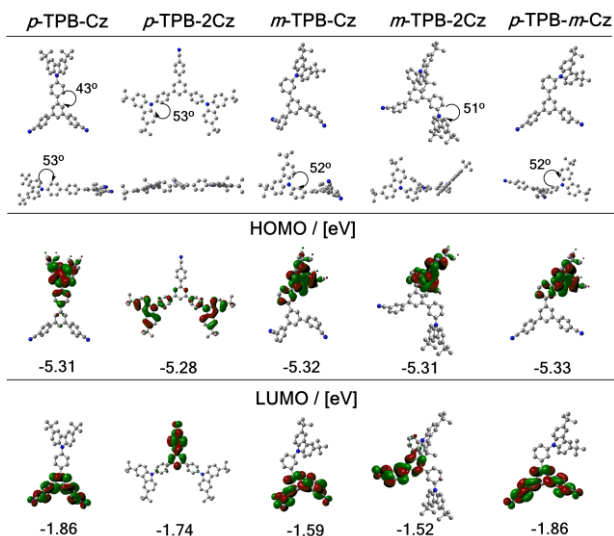


5 schema. Bipolinių karbazolo darinių su TPB pagrindine dalimi cheminės struktūros

Todėl buvo paruošta naujų bipolinių karbazolo darinių su TPB pagrindine dalimi serija (**5 schema**) ir ištirta pakaitų orientacijos įtaka šių junginių savybėms. *p*-TPB-Cz, *p*-TPB-2Cz, *m*-TPB-Cz ir *m*-TPB-2Cz buvo gauti Ulmano [17] ir Rosenmund-von Brauno [31] reakcijomis, o ruošiant *p*-TPB-*m*-Cz, pritaikytos Stille [32] ir Suzuki-Miyaura [4] jungimo reakcijos.

2.5.1. Teorinis tyrimas

Susintetintų junginių geometriją lemia TPB fragmento propelerio forma (torsinis kampas 43°) ir pakaitų orientacija (**11 pav.**). Savo ruožtu donoriniai karbazolilo fragmentai yra pasukti 51 – 53° branduolio atžvilgiu. Nitrilo fragmentai yra toje pačioje plokštumoje kaip ir gretimas fenilo žiedas. Pakaitų *meta*- ir *para*- orientacijos daro akivaizdžią įtaką molekuliniam profiliams: *p*-TPB-Cz ir *p*-TPB-2Cz dėl efektyvesnės konjugacijos gali suformuoti plokštesnes struktūras nei *m*-TPB-Cz, *m*-TPB-2Cz ir *p*-TPB-*m*-Cz. Darinių HOMO išsidėsčiusios išskirtinai ant PCz fragmentų, o LUMO yra delokalizuotos per akceptorines nitrilo grupes, dalyvaujant gretimoms fenilo žiedams. *p*-TPB-Cz ir *p*-TPB-2Cz HOMO ir LUMO turi nedidelį persidengimo plotą, kuris yra esminis optinėms charakteristikoms pasiekti. Akivaizdu, kad visos susintetintos molekulės pasižymi geru krūvininkų atskyrimu tarp HOMO ir LUMO, o tai reiškia gerą ICT.



11 pav. Ciano-pakeistų 1,3,5-trifenilbenzeno junginių optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G(d) metodu dujų fazėje; HOMO ir LUMO energijų vertės apskaičiuotos DFT rB3LYP/6-31G(d) metodu THF tirpalams

Absoliučiosios E_{HOMO} reikšmės yra labai artimos (-5,28–5,33 eV), ir joms nedaro įtakos pakaitų kiekio bei orientacijos skirtumai. Tačiau *para*-ciano-pakeistiems junginiams (*p*-TPB-Cz, *p*-TPB-2Cz ir *p*-TPB-*m*-Cz) LUMO energijos yra maždaug 0,3 eV mažesnės nei jų *meta*- analogų atveju.

2.5.2. Terminės savybės

Bipoliniai dariniai pasižymi gana didele T_{ID} (401–480 °C) (8 lentelė). Be to, di-karbazolil- pakeisti *p*-TPB-2Cz ir *m*-TPB-2Cz turi kur kas didesnę T_{ID} (480 ir 442 °C) nei jų mono-pakeisti analogai. *Para*-pakeistų molekulių T_{ID} yra didesnėje temperatūroje nei *meta*-pakeistų. Visi junginiai, išskyrus *m*-TPB-2Cz, gauti kristalinės formos. Pirmojo kaitinimo metu junginiams *p*-TPB-Cz ir *p*-TPB-2Cz nustatytos lydymosi temperatūros (T_m), aušinimo metu nustatytos T_g / T_{cr} ir T_g , ir antrojo kaitinimo metu atitinkamai nustatytos T_g / T_m bei $T_g / T_{cr} / T_m$, o tai rodo, kad amorfinė ir kristalinė fazės egzistuoja kartu. Savo ruožtu *m*-TPB-Cz ir *p*-TPB-*m*-Cz pirmojo šildymo skenavimo rezultatai parodė tik endoterminio lydymosi smailes, o aušinimo metu vyko visa fazinė transformacija į stiklo fazę. *m*-TPB-2Cz turėjo tik T_g . Visi tiksliniai junginiai pasižymėjo aiškiai didelėmis T_g reikšmėmis nuo 128 iki 228 °C.

8 lentelė. Skirtingai pakeistų TPB junginių terminės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Junginys	T_D^a [°C]	T_g^b [°C]	T_{cr}^b [°C]	T_m^b [°C]	η^c	τ^c [ns]	E_T^d [eV]	IP_{SS}^e [eV]	EA_{SS}^f [eV]	IP_{EP}^g [eV]
<i>p</i> -TPB–Cz	419	228	274	326	0,96	2,44	2,68	5,51	2,53	5,47
<i>p</i> -TPB–2Cz	480	210	320	382	0,90	3,20	2,68	5,60	2,56	5,36
<i>m</i> -TPB–Cz	401	128	235	247	0,15	4,39	2,81	5,65	2,42	5,51
<i>m</i> -TPB–2Cz	442	158	-	-	0,19	4,29	2,82	5,70	2,40	5,58
<i>p</i> -TPB–mCz	422	152	205	290	0,13	4,06	2,72	5,70	2,62	5,58

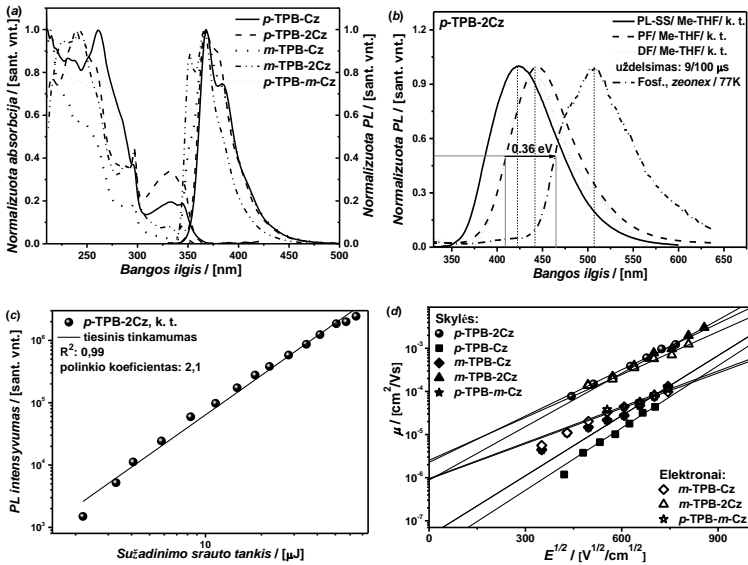
^a Nustatyta DSC metodu. ^b Nustatyta TGA metodu. ^c PLQY ir fluorescencijos gyvavimo trukmės (τ) apskaičiuotos iš PL 10^{-5} M heksano tirpalų spektrų. ^d Tripleto energijų vertės apskaičiuotos iš fosforescencijos spektrų, gautų naudojant kietus junginių tirpalus polimere *Zeonex* (1 svorio %) esant 77 K temperatūrai. ^e Nustatyta iš CV matavimų CH_2Cl_2 tirpaluose ir apskaičiuota taikant formulę $IP_{SS} = |e|/(4,8 + E_{ox}^{onset})$. ^f Elektroninio giminingumo reikšmės apskaičiuotos taikant formulę $EA_{CV} = |e|/(4,8 - E_{red}^{1/2})$. ^g Nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu.

2.5.3. Optinės ir fotofizinės savybės

Bipolinių TPB darinių UV/Vis spektrai tęsiasi iki maždaug 360 nm su juostomis, atsirandančiomis dėl stipriai leistinių π - π^* perėjimų, priskirtinų benzonitrilo (250–280 nm) ir karbazolo (apie 300 nm) fragmentams (**12 (a) pav.**). Aiškiai išsiskiriančios $S_0 \rightarrow S_1$ juostos matosi *para*-pakeistų TPB sugertyje dėl n - π^* perėjimų karbazolo fragmentuose, ir tai rodo gerą elektronų ryšį bei tam tikrą CT pobūdį. Sužadavimo prie 310 nm metu visi dariniai pasižymėjo giliaja violetine fotoluminescencija ($\lambda_{maks.} = 368$ nm) su vibronine struktūra. *Meta*-karbazolil-pakeisti dariniai turi papildomą juostą ties 351 nm, atsiradusią dėl blogo karbazolo fragmento elektroninio ryšio su pakeistu branduoliu. Smailes ties 351 ir 368 nm galima priskirti vietiškai sužadinto karbazolo fragmento PL [33], o peties formos juosta ties 387 nm aiškiai atsirado dėl CT emisijos.

Junginiai su *para*-jungtimis, *p*-TPB–Cz ir *p*-TPB–2Cz, turėjo dideles PLQY (0,96 ir 0,90) dėl efektyvios konjugacijos ir nežymaus HOMO/LUMO persidengimo, o *m*-TPB–Cz, *m*-TPB–2Cz ir *p*-TPB–m-Cz PL efektyvumas yra drastiškai nuslopintas ($\eta = 0,13$ – $0,19$) (**8 lentelė**). Junginių heksano tirpalams nustatytas vienkartinis eksponentinis PL slopimas su τ 2,44–4,39 ns. Sutinkamai su didelėmis PLQY reikšmėmis, *p*-TPB–Cz ir *p*-TPB–2Cz pasižymėjo trumpesniu τ . Nustatytos gana didelės E_T reikšmės (2,68–2,82 eV). *m*-TPB–Cz ir *m*-TPB–2Cz su karbazolo fragmentais *meta*-pozicijose turi apie 0,13 eV didesnę tripleto energiją nei kitos šios serijos medžiagos.

Junginiai su akceptorinėmis CN grupėmis *para*-padėtyse, t. y. *p*-TPB–Cz, *p*-TPB–2Cz ir *p*-TPB–m-Cz, pasižymėjo uždelsta emisija per tripleto–tripleto anihiliacinį mechanizmą (**12 (b, d) pav.**).



12 pav. (a) Skirtingai pakeistų TPB darinių 10⁻⁵ M metilcikloheksano tirpalų UV/Vis ir PL ($\lambda_{suž.}=310$ nm) spektrai; (b) pusiausvirosios būsenos (SS – angl. „Steady-state“) ir laiko išspręstos (Nd-YAG lazeris, $\lambda_{suž.} = 355$ nm) PL spektrai; (c) *p*-TPB-2Cz PL intensyvumo priklausomybė nuo sužadavimo srauto tankio (bedeguoinis Me-THF tirpalas); (d) TPB darinių sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės

2.5.4. Elektrocheminės savybės

IP_{SS} reikšmės yra gana mažos visiems serijos junginiams (5,51–5,70 eV, **8 lentelė**). Dėl *para*-konjugacijos sukeltos stipresnės CT, *p*-TPB-Cz ir *p*-TPB-2Cz pasižymi mažesne IP_{SS} nei *meta*- analogai. EA_{SS} reikšmės yra artimos (2,40–2,62 eV) visoms tirtoms medžiagoms, o tai rodo benzonitrilo darinių silpną elektronų akceptorinį stiprumą. Kietųjų sluoksnių jonizacijos potencialo IP_{EP} reikšmės turi tą pačią tendenciją: dėl *para*-konjugacijos gaunama mažesnė IP .

2.5.5. Krūvininkų pernašos savybės

Nors *p*-TPB-Cz ir *p*-TPB-2Cz (**12 (d) pav.**) nustatytos tik skylinės pernašos savybės, stebėtos praktiškai panašios *m*-TPB-Cz, *m*-TPB-2Cz ir *p*-TPB-*m*-Cz elektronų ir skylių judrio reikšmės. *p*-TPB-2Cz ir *m*-TPB-2Cz skylių ir elektronų judriai nustatyti intervale nuo 7,8·10⁻⁵ iki 3,15·10⁻³ cm²/Vs esant elektrinio lauko stipriui atitinkamai nuo 3,9·10⁵ iki 7,4·10⁵ V/cm, o kitiems junginiams nustatytos mažesnės reikšmės intervale nuo 1,1·10⁻⁶ iki 1,4·10⁻⁴ cm²/Vs esant elektrinio lauko stipriui atitinkamai nuo 1,1·10⁵ iki 5,6·10⁵ V/cm.

2.5.6. Savybės organiniuose šviesos dioduose

Paruošti du mėlyną spalvą skleidžiantys organiniai šviesos diodai. Bendra jų struktūra: ITO/CuI (8 nm)/TPD (10 nm)/matrica: ***p*-TPB-2Cz** (20 %) (60 nm)/PBD (10 nm)/Ca (50 nm)/Al (200 nm). Čia ITO yra indžio-alavo oksidas, TPD – N,N'-Bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas, PBD – 2-(4-Bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oksadiazolas. Prietaise *A* kaip matrica buvo naudojamas komerciškai prieinamas junginys 1,3-Bis(N-karbazolil)benzenas (toliau mCP), o prietaise *B* matricos vaidmenį atliko naujai susintetintas ***m*-TPB-2Cz** (9 lentelė).

9 lentelė. Prietaisų *A* ir *B* elektroluminescencinės charakteristikos

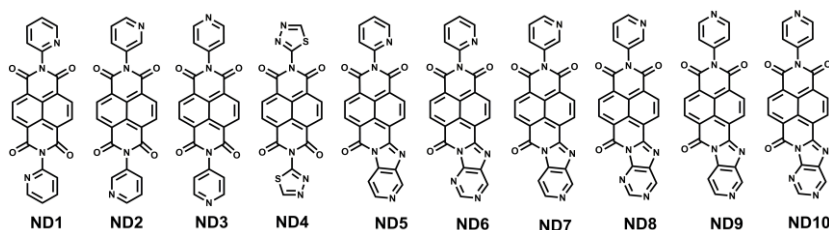
Prietaisas	matrica	V_{on}^a [V]	L_{max}^b [cd m ⁻²]	η_c^c [cd A ⁻¹]	η_p^d [lm W ⁻¹]	EQE_{max}^e [%]	CIE^f [x, y]
<i>A</i>	mCP	8,4	11450	3,7	0,85	3,5	0,25, 0,23
<i>B</i>	<i>m</i>-TPB-2Cz	5,8	5500	11,1	4,20	14,1	0,22, 0,19

^a Įsijungimo įtampa. ^b Maksimalus skaitis. ^c Maksimalus srovės efektyvumas. ^d Maksimalus galios efektyvumas. ^e Maksimalus išorinis kvantinis našumas. ^f Spalvos koordinatės.

Prietaise *B* srovės tankis padidėjo tris kartus ir įsijungimo įtampa sumažėjo pusantro karto. Taip pat šis šviesos diodas pademonstravo 14,1 % išorinį kvantinį efektyvumą; tas gali būti paaiškinama pagerintais HOMO/LUMO energijų lygmenų bei tripletinių energijų tarp matricos ir emiterio sutapimais, ambipoline krūvio pernaša matricoje ir emiterio tripletinių energijų lygmenų įtraukimu į bendrą šviesos emisiją.

2.6. Simetriniai ir asimetriniai 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinės rūgšties dianhidrido dariniai

Šiuo metu pagrindinės fotovoltinės technologijos paremtos neorganinėmis medžiagomis. Organiniai saulės elementai (OSC – angl. „Organic solar cells“) yra perspektyvus alternatyvios energijos šaltinis [34].

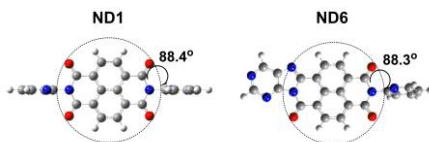


6 schema. Simetrinių ir asimetrinių NTCDA darinių cheminės struktūros

OSC srityje ypač patrauklios vakuume apdorotos mažos molekulės. Pastaruoju metu daug pastangų skiriama pagerinti mažamolekulinių OSC energijos konversijos efektyvumui. Taigi buvo paruoštos dvi elektronus pernešančių medžiagų grupės (ETM – *angl.* „Electron transport material“) 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinio dianhidrido (NTCDA) pagrindu su simetrine ir asimetrine molekuline architektūra (**6 schema**), pritaikant įvairių tipų kondensacijos reakcijas.

2.6.1. Teorinis tyrimas

NTCDA darinių molekulinę struktūrą lemia standi plokščia kondensuoto branduolio dalis [35] ir kitoje plokštumoje esantys aromatiniai pakaitai.



13 pav. ND1 ir ND6 junginių optimizuotos struktūros DFT B3LYP/6-31G(d) metodu dujų fazėje

ND1–ND4 simetrinių junginių atveju imido dalies pakaitai prijungiami beveik statmenai prie NTCDA branduolio plokštumos (**13 pav.**). Savo ruožtu asimetrinių ND5–ND10 molekulinis skeletas turi papildomas plokščias dalis kondensuotoje dalyje.

Tirtų molekulių teoriškai apskaičiuotos LUMO ir HOMO energijos (**10 lentelė**) yra gana mažos, o tai rodo lengvesnį elektronų injekcijos procesą šiuose junginiuose [36].

10 lentelė. NTCDA darinių teoriškai paskaičiuotos HOMO/LUMO energijų reikšmės, terminės ir elektrocheminės charakteristikos

Junginys	E_{HOMO}^a [eV]	E_{LUMO}^a [eV]	EA_{SS}^b [eV]	T_m^c [°C]	T_D^d [°C]
ND1	-7,19	-3,59	3,84	475	493
ND2	-7,21	-3,62	3,87	442	470
ND3	-7,22	-3,63	3,90	457	466
ND4	-7,37	-3,78	4,15	–	415
ND5	-6,69	-3,67	3,95	490	507
ND6	-6,85	-3,70	4,10	442	449
ND7	-6,70	-3,68	3,91	495	499
ND8	-6,86	-3,71	4,04	458	461
ND9	-6,71	-3,69	3,98	503	506
ND10	-6,87	-3,72	3,98	403	413

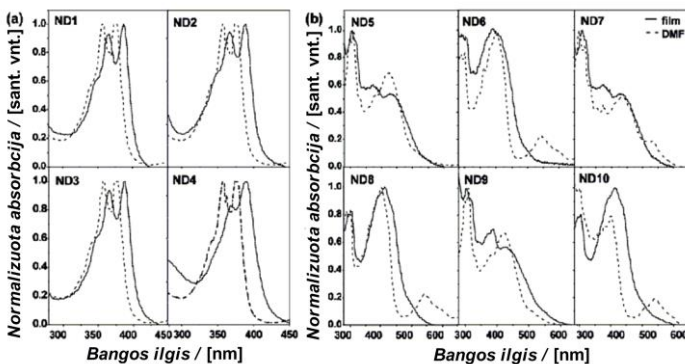
^a Suskaičiuota taikant DFT B3LYP/6-311G(d,p) metodą DMF tirpalams. ^b Elektroninio giminingumo reikšmės apskaičiuotos taikant formulę $EA_{\text{CV}} = |e|/(4,79 - E_{\text{red}}^{1/2})$ (DMF tirpalams). ^c Nustatyta DSC metodu. ^d Nustatyta TGA metodu.

2.6.2. Terminės savybės

ND1–ND10 junginių T_{ID} yra gan didelės ir svyruoja nuo 413 iki 507 °C (**10 lentelė**). Tiek simetrinųjų, tiek asimetrinių junginių atveju piridino fragmento buvimas susuktoje ar žiedinėje dalyje pagerina terminį stabilumą.

2.6.3. Optinės savybės

ND1–ND4 simetrinųjų darinių (**14 pav.**) spektro forma yra įprasta NTCDA [37] su ypač siauru sugerties intervalu.



14 pav. (a) Simetrinųjų ir (b) asimetrinių NTCDA darinių 50 nm storio plonųjų sluoksnių ir 10^{-5} M DMF tirpalų UV/Vis spektrai

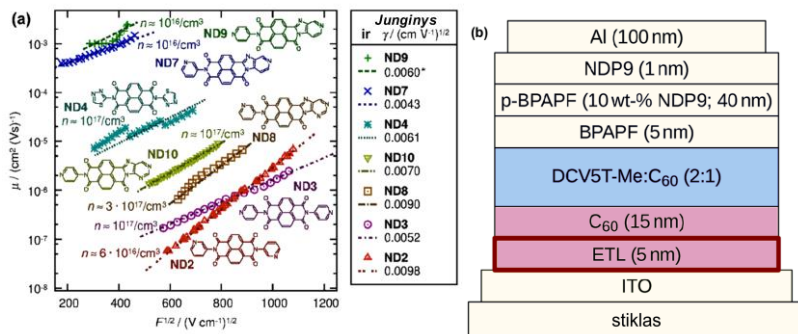
Dėl efektyvesnės konjugacijos **ND5–ND10** asimetrinės medžiagos sugeria šviesą esant mažesnėms energijos vėrtėms, palyginus su simetrinėmis molekulėmis. **ND6**, **ND8** ir **ND10** junginiai, kurie turi stipresnį elektronų akceptorinį pirimidino fragmentą, pasižymi aiškesniu mėlynuoju poslinkiu sugerties spektre nei tie, kurie turi piridiną kondensuotoje aromatinėje dalyje. Gauti simetriniai ir asimetriniai junginiai yra optiškai pranašesni nei C_{60} , kadangi jie išvengia parazitinės sugerties [38].

2.6.4. Elektrocheminės savybės

EA_{SS} reikšmės patenka į intervalą nuo 3,84 iki 4,15 eV (**10 lentelė**). **ND1–ND3** NTCDA simetriniai dariniai su įvairių piridin-aminų pakaitais turi panašias EA_{SS} reikšmes intervale nuo 3,84 iki 3,90 eV, o **ND4** pasižymi didžiausia EA reikšme iš šios serijos, kuri lygi 4,15 eV. Asimetrinės tikslinės medžiagos su piridino kondensuotu fragmentu (**ND5**, **ND7**, **ND9**) turi panašias EA_{SS} reikšmes, o molekulės su pirimidino fragmentu – kiek didesnes reikšmes.

2.6.5. Krūvininkų pernašos ir laidumo savybės

Gautos judrių reikšmės svyruoja nuo $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ **ND7** ir **ND9** iki $10^{-7} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ **ND2** ir **ND3** atveju (**15 (a) pav.**). Savo ruožtu, **ND4** tiadiazolilo fragmentas pagerina judrį (μ) beveik dviem eilėmis. Dar geresnis μ gaunamas sukondensuojant vieną piridinilo žiedą ir taip gaunant asimetrines molekulinės struktūras: **ND7** ir **ND9** atveju gauti didžiausi elektronų judriai $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$ diapazone.



15 pav. (a) Elektronų judriai nustatyti POEM (POEM – angl. „Potential electron mapping“) metodu; (b) tūrinės heterosandūros saulės elemento struktūra

Tirtų medžiagų laidumą galima padidinti elektriniu n -priemaišos įvedimu (angl. „ n -doping“). **ND1–ND8** atveju galima pasiekti laidumą nuo $5 \cdot 10^{-8} \text{ S cm}^{-1}$ (**ND6**) iki $4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$ (**ND7**). Laidumas beveik tiesiogiai priklauso nuo judrio, todėl didelio judrio medžiagos rekomenduojamos kaip geriausiai tinkamos mažos varžos pernašos sluoksniams optoelektronikos prietaisuose, tokiuose kaip OSC.

2.6.6. Savybės tūrinės heterosandūros saulės elementuose

Perspektyviausios medžiagos **ND7**, **ND9** ir **ND10** buvo išbandytos kaip ETM organinių saulės elementų elektronų pernašos sluoksnyje (ETL – angl. „electron-transport layer“). Šie junginiai pasižymėjo geromis savybėmis, o **ND9** nustatytos geresnės savybės nei C₆₀.

Perspektyviausia medžiaga **ND9** buvo išbandyta lyginant su n -C₆₀ aukštų charakteristikų įrenginyje (**15 (b) pav.**). Pagrindiniai parametrai (**11 lentelė**) rodo, kad OSC su **ND9** energijos konversijos efektyvumas yra 7,9 % ir jis viršija saulės elemento su C₆₀ reikšmę (7,7 %) dėl geresnio užpildymo koeficiento (65,7 % lyginant su 64,1 %). Trumpojo jungimo srovės tankis j_{SC} išlieka pastovus, ir tai rodo, kad C₆₀ parazitinės sugerties **ND9** reikšmingai nesumažina.

11 lentelė. Fotovoltinės saulės elementų su C₆₀ arba ND₉ kaip ETM charakteristikos: prietaiso efektyvumas η , užpildymo koeficientas FF , trumpojo jungimo srovės tankis j_{sc} ir atvirosios grandinės įtampa V_{OC}

ETM	η [%]	FF [%]	j_{sc} [mA/cm ²]	V_{OC} [V]
C ₆₀	7,7	64,1	12,5	0,96
ND ₉	7,9	65,7	12,5	0,96

3. IŠVADOS

1. Susintetinta serija mėlyną šviesą skleidžiančių žvaigždės formos molekulių triazino pagrindu su fluoreno šoninėmis atšakomis, sujungtomis viengubaisiais, dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais.

1.1. Šie junginiai pasižymėjo puikiu terminiu stabilumu (T_{ID} iki 402 °C), didelėmis fluorescencijos kvantinės išeigos reikšmėmis (0,50–0,70) ir aiškia priklausomybe nuo tirpiklio poliškumo.

1.2. Nustatyta, kad ryšių topologija daro didelę įtaką triazino darinių geometrijai ir atitinkamai savybių skirtumams.

1.3. Krūvininkų pernašos matavimai atskleidė dispersinę skylinę pernašą su didžiausiomis skylių judrio reikšmėmis ($1,9 \times 10^{-3}$ V/cm esant $1,15 \times 10^{-6}$ V/cm elektriniam laukui), nustatytomis junginiui su etenilo ryšiu.

2. Susintetinti trys žvaigždės formos 1,3,5-trifenilbenzeno dariniai su fluoreno šoninėmis atšakomis, sujungtomis viengubaisiais, dvigubaisiais ir trigubaisiais ryšiais.

2.1. Nustatyta, kad šios medžiagos skleidžia šviesą tamsiai mėlynoje srityje su fotoluminescenciniu kvantiniu efektyvumu nuo 0,40 iki 0,54.

2.2. Šie junginiai pasižymėjo dideliu terminiu stabilumu (T_{ID} 422–434 °C; T_g 55–75 °C).

2.3. Šie dariniai pasižymėjo mažo dispersiškumo skyline pernaša ir dideliais skylių judriais. Didžiausias skylių judris ($2,4 \times 10^{-3}$ cm²/V·s esant 1×10^5 V/cm elektrinio lauko stipriui) nustatytas junginiui su etenilo tilteliu.

3. Suprojektuoti ir susintetinti trys bumerango formos junginiai su įvairiomis centrinėmis dalimis ir bikarbazolilo šoninėmis atšakomis.

3.1. Pasitvirtino, kad bikarbazolilo grupė yra stipresnis donoras nei vienas karbazolo fragmentas, turi mažesnę jonizacijos potencialą ir pasižymi puikiu terminiu bei elektrocheminiu stabilumu.

3.2. Nustatyta intensyvi mėlyna emisija su kvantinėmis išeigomis, siekiančiomis 0,93 ir tripleto energijomis intervale nuo 2,44 iki 2,68 eV.

3.3. Didžiausiu skylių judriu ($2,1 \times 10^{-3}$ cm² V⁻¹ s⁻¹ esant $5,8 \times 10^5$ Vcm⁻¹ elektrinio lauko stipriui) pasižymėjo 1,3,5-trifenilbenzeno darinys.

3.4. Šie junginiai pasižymėjo vidutiniškai mažomis IP reikšmėmis (5,45–5,50 eV).

4. Sumodeliuoti ir paruošti trys multichromoforiniai junginiai fluorenono pagrindu.

4.1. Šios medžiagos pasižymėjo puikiu terminiu stabilumu (T_{ID} iki 500 °C) ir didele stiklo perėjimo temperatūra (T_g iki 293 °C).

4.2. Šie junginiai pasižymėjo ambipoliarine krūvininkų pernaša su subalansuotu skylių ir elektronų judriu. Geriausi rezultatai nustatyti 1,3,5-trifenilbenzeno dariniui ($1,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ skylėms ir $2,8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektronams elektriniame lauke per $3,5 \times 10^5 \text{ V/cm}$).

4.3. Fluorenono dariniai pasižymėjo didele fotoluminescencijos kvantine išeiga (iki 0,90) nepolinėje terpėje, prislopinta emisija polinėje terpėje ir AIEE savybe. Atsižvelgiant į eksperimentinius ir teorinius rezultatus, pasiūlytas tirtų medžiagų emisijos mechanizmas.

5. Paruošti penki bipoliniai 1,3,5-trifenilbenzeno pagrindo junginiai su įvairia pakaitų geometrija (*para*- ir *meta*-konjugacija), jungiančia karbazolilo donorą ir nitrilo akceptorį.

5.1. Šios medžiagos pasižymėjo puikiais terminėmis savybėmis (T_{ID} 401–480 °C; T_g 128–228 °C).

5.2. Šiems junginiams nustatytos vidutiniškai mažos jonizacijos potencialo reikšmės (5,36–5,58 eV).

5.3. Nustatyta, kad junginių savybėms didelę įtaką daro pakaitų orientacija. *Para*-konjugacija pasižymėjo didesnėmis T_{ID} ir T_g , mažesne IP , išskirtine skyline pernaša ir uždelstos fluorescencijos buvimu; junginiams su *meta*-ryšiu nustatyta ambipolinė krūvininkų pernaša ir didesnės tripleto energijos.

5.4. Junginys su *para*-konjugacija pademonstravo didelį našumą mėlynai šviečiančiame organiniame šviesos diode, o junginys su *meta*-konjugacija pasitarnavo kaip sėkminga matrica *para*-pakeistam dariniui.

6. Paruoštos dvi serijos simetrinių ir asimetrinių elektronų pernašos medžiagų 1,4,5,8-naftalentetrakarboksilinio dianhidrido pagrindu.

6.1. Didelis terminis stabilumas (T_{ID} 376–481 °C) parodė, kad medžiagos yra tinkamos vakuume apdorojamiems organiniams saulės elementams.

6.2. Dėl mažesnės parazitinės sugerties gauti simetriniai ir asimetriniai junginiai yra optiškai pranašesni lyginant su standartiniu elektronų pernašos junginiu C_{60} .

6.3. Asimetriniams dariniams nustatytas didesnis laidumas (iki $4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) ir elektronų judris (iki $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$).

6.4. Šie junginiai pasižymėjo didelėmis elektroninio gimingumo reikšmėmis (3,84–4,15 eV).

6.5. Perspektyviausias asimetrisis junginys išbandytas saulės elemente ir parodė energijos konversijos efektyvumą, lygų 7,9 %, kuris viršijo saulės elemento su C₆₀ reikšmę (7,7 %) dėl geresnio užpildymo koeficiento (65,7 % lyginant su 64,1 %).

LITERATŪROS ŠALTINIAI

1. TAKIMIYA, K. et al. π -Building Blocks for Organic Electronics: Revaluation of “Inductive” and “Resonance” Effects of π -Electron Deficient Units. *Chem. Mater.* [Internete]. 2014, vol. 26 (1), 587–593.
2. YANG, X. et al. Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C* [Internete]. 2015, vol. 3 (5), 913–944.
3. LING, M. M. - BAO, Z. Thin Film Deposition, Patterning, and Printing in Organic Thin Film Transistors. *Chem.Mater.* [Internete]. 2004, vol. 16 (23), 4824–4840.
4. ZHONG, H. et al. New Conjugated Triazine Based Molecular Materials for Application in Optoelectronic Devices: Design, Synthesis, and Properties. *J. Phys. Chem. C* [Internete]. 2011, vol. 115 (5), 2423–2427.
5. LI, H. et al. A modified Wittig polycondensation—to high-trans- and high-molecular weight PPVs. *Tetrahedron Lett.* [Internete]. 2004, vol. 45 (19), 3823–
6. CHINCHILLA, R. - NÁJERA, C. The Sonogashira Reaction: A Booming Methodology in Synthetic Organic Chemistry †. *Chemical Reviews* [Internete]. 2007, vol. 107 (3), 874–922.
7. KAAFARANI, B. R. et al. Bis(carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence. *J. Mater.Chem. C* [Internete]. 2013, vol. 1 (8), 1638.
8. REGHU, R. R. et al. Air stable electron-transporting and ambipolar bay substituted perylene bisimides. *J. Mater. Chem.* [Internete]. 2011, vol. 21 (21),
9. GENEVIČIUS, K. et al. Charge transport in π -conjugated polymers from extraction current transients. *Thin Solid Films* [Internete]. 2002, vol. 403–404, 415–418.
10. BORSENBERGER, P. M. et al. Charge transport in disordered molecular solids. *J. Chem. Phys.* [Internete]. 1991, vol. 94 (8), 5447.
11. DETERT, H. et al. Star-Shaped Conjugated Systems. *Materials* [Internete]. 2010, vol. 3 (5), 3218–3330.
12. KOTHA, S. et al. Synthesis of C₃-symmetric nano-sized polycyclic compounds by trimerization and Suzuki Miyura cross-coupling reactions. *Eur. J. Org. Chem.*[Internete]. 2004, 4003.
13. BELETSKAYA, I. P. - CHEPRAKOV, A. V. The Heck Reaction as a Sharpening Stone of Palladium Catalysis. *Chem. Rev.* [Internete]. 2000, vol. 100

- (8), 3009–3066.
14. VERGADOU, V. et al. Self-Organization of Four Symmetric Tri-phenylbenzene Derivatives. *Cryst. Growth. Des.* [Internet]. 2006, vol. 6 (11), 2486–2492.
15. GRISORIO, R. et al. Influencing the Spectral Stability and the Electroluminescence Behavior of New Blue-Emitting Bifluorene-Based Materials by the 7,7^{cc}-Functionalization of the Core. *J. Phys. Chem. C* [Internet]. 2008, vol. 112 (17), 7005–7014.
16. CHANG, H.-H. et al. A new tricarbazole phosphine oxide bipolar host for efficient single-layer blue PhOLED. *Org. Electron.* [Internet]. 2011, vol. 12 (12), 2025–2032.
17. WEINGARTEN, H. Ullmann Condensation. *J. Org. Chem.* [Internet]. 1964, vol. 29 (4), 977–978.
18. LUKEŠ, V. et al. Charged States of 1,3,5-Triazine Molecules as Models for Star-shaped Molecular Architecture: A DFT and Spectroelectrochemical Study. *J. Phys. Chem. B* [Internet]. 2011, vol. 115 (13), 3344–3353.
19. JUSTIN THOMAS, K. R. et al. Light-Emitting Carbazole Derivatives: Potential Electroluminescent Materials. *J. Am. Chem. Soc.* [Internet]. 2001.
20. TAO, Y.-M. et al. Synthesis and characterization of efficient luminescent materials based on 2,1,3-benzothiadiazole with carbazole moieties. *Syn. Met.* [Internet]. 2011, vol. 161 (9–10), 718–723.
21. LIPPERT, E. Dipolmoment und Elektronenstruktur von angeregten Molekülen. *Zeit. Naturforsch. A* [Internet]. 1955, vol. 10 (7), 541–545.
22. MATAGA, N. et al. Solvent Effects upon Fluorescence Spectra and the Dipolemoments of Excited Molecules. *Bull. Chem. Soc. Japan* [Internet]. 1956, vol. 29 (4), 465–470.
23. BERNIUS, M. T. et al. Progress with Light-Emitting Polymers. *Adv. Mater.* [Internet]. 2000, vol. 12 (23), 1737–1750.
24. THOMPSON, B. C. et al. Soluble Narrow Band Gap and Blue Propylenedioxythiophene-Cyanovinylene Polymers as Multifunctional Materials for Photovoltaic and Electrochromic Applications. *J. Am. Chem. Soc.* [Internet]. 2006, vol. 128 (39), 12714–12725.
25. WU, W. et al. π -Conjugated molecules with fused rings for organic field-effect transistors: design, synthesis and applications. *Chem. Soc. Rev.* [Internet]. 2010, vol. 39 (5), 1489–1502.
26. KUDER, J. E. Fluorenone Derivatives as Electron Transport Materials. *J. Electrochem. Soc.* [Internet]. 1978, vol. 125 (11), 1750.
27. CHAN, K. L. et al. Understanding the Nature of the States Responsible for the Green Emission in Oxidized Poly(9,9-dialkylfluorene)s: Photophysics and Structural Studies of Linear Dialkylfluorene/Fluorenone Model Compounds. *Adv. Funct. Mater.* [Internet]. 2009, vol. 19 (13), 2147–2154.
28. HUANG, T.-H. et al. Investigation on the linear and nonlinear optical

- properties of fluorenone-based linear conjugated oligomers: The influence of π -spacer. *J. Photochem. Photobiol. A: Chem.* [Internet]. 2013, vol. 261, 41–45.
29. KHOTINA, I. A. et al. Phenylene dendrimers and novel hyperbranched polyphenylenes as light emissive materials for blue OLEDs. *J. Luminesc.* [Internet]. 2004, vol. 110 (4), 232–238.
30. KUKHTA, N. A. et al. Structure–property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives. *DyesPigments* [Internet]. 2015, vol. 117, 122–132.
31. KOELSCH, C. F. - WHITNEY, A. G. THE ROSENMUND-von BRAUN NITRILE SYNTHESIS 1. *J. Org. Chem.* [Internet]. 1941, vol. 06 (6), 795–803.
32. MEE, S. P. H. et al. Stille Coupling Made Easier—The Synergic Effect of Copper(I) Salts and the Fluoride Ion. *Angew. Chem. Int. l Edit.* [Internet]. 2004, vol. 43 (9), 1132–1136.
33. KARPICZ, R. et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *J. Chem. Phys.* [Internet]. 2011, vol. 134 (20), 204508.
34. BLOKING, J. T. et al. Solution-Processed Organic Solar Cells with Power Conversion Efficiencies of 2.5% using Benzothiadiazole/Imide-Based Acceptors. *Chem. Mater.* [Internet]. 2011, vol. 23 (24), 5484–5490.
35. ORTIZ, R. P. et al. Rational Design of Ambipolar Organic Semiconductors: Is Core Planarity Central to Ambipolarity in Thiophene-Naphthalene Semiconductors? *Chem. Eur. J.* [Internet]. 2012, vol. 18 (2), 532–543.
36. GAWRYS, P. et al. Effect of N-Substituents on Redox, Optical, and Electronic Properties of Naphthalene Bisimides Used for Field-Effect Transistors Fabrication. *J. Phys. Chem. B* [Internet]. 2010, vol. 114 (5), 1803–1809.
37. LEE, S. K. et al. Electrochemistry, Spectroscopy and Electrogenerated Chemiluminescence of Perylene, Terrylene, and Quaterylene Diimides in Aprotic Solution. *J. Am. Chem. Soc.* [Internet]. 1999, vol. 121 (14), 3513–3520.
38. KUKHTA, N. A. et al. New Electron Transport Materials for High Performance Organic Solar Cells: Synthesis and Properties of Symmetrical and Asymmetrical 1,4,5,8-Naphthalenetetracarboxylic Dianhydride Derivatives. *Adv. Electron. Mater.* [Internet]. 2016, vol. 2 (5).

PUBLIKACIJŲ SARAŠAS DISERTACIJOS TEMA

1. Kukhta, Nadzeya A.; Simokaitiene, Jurate; Volyniuk, Dmytro; Ostrauskaite, Jolita; Grazulevicius, Juozas Vidas; Juska, Gytis; Jankauskas, Vyngintas. Effect of linking topology on the properties of star-shaped derivatives of triazine and fluorene // *Synthetic Metals*. 2014, vol. 195, p. 266–275.
2. Kukhta, Nadzeya A.; Volyniuk, Dmytro; Peculyte, Laura; Ostrauskaite, Jolita; Juska, Gytis; Grazulevicius, Juozas Vidas. Structure–property relationships of

- star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives // *Dyes and Pigments*. 2015, vol. 117, p. 122–132.
3. Kukhta, Nadzeya A.; Volyniuk, Dmytro; Grazulevicius, Juozas Vidas; Juska, Gytis. Effect of the nature of the core on the properties of the star-shaped compounds containing bicarbazolyl moieties // *Journal of Physical Chemistry C*. 2016, vol. 120, iss. 2, p. 1208–1217.
 4. Data, Przemyslaw; Zassowski, Pawel; Lapkowski, Mieszyslaw; Grazulevicius, Juozas Vidas; Kukhta, Nadzeya A.; Reghu, Renji R. Electrochromic behaviour of triazine based ambipolar compounds // *Dyes and Pigments*. 2016, vol. 192, p. 283–295.
 5. Kukhta, Nadzeya A.; Zeika, Olaf; Widmer, Johannes; Koerner, Christian; Meerheim, Rico; Petrich, Annette; Behrnd, Norwid-Rasmus; Leo, Karl; Grazulevicius, Juozas Vidas. New electron transport materials for high performance organic solar cells: synthesis and properties of symmetrical and asymmetrical 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride derivatives // *Advanced Electronic Materials*. 2016, vol. 2, iss. 5, DOI: 10.1002/aelm.201600047.

PREZENTACIJŲ TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE SĄRAŠAS

1. N. A. Kukhta, J. Simokaitienė, J. V. Gražulevičius. New bipolar dendritic materials having 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine core for optoelectronic applications // *BPS-2012: Baltic Polymer Symposium 2012/ September 19–22, 2012 Liepāja, Latvia: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija*, p. 69.
2. N. A. Kukhta, J. Simokaitienė, J. V. Gražulevičius. New bipolar dendritic materials having 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine core for optoelectronic applications // *Physical and Technological Problems of Radio Engineering Devices, Telecommunication, Nano- and Microelectronics/ October 25–27, 2012, Chernivtsi, Ukraine: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija*, p. 190.
3. N. A. Kukhta, J. Ostrauskaite, V. Jankauskas, J. Grazulevicius. Synthesis and properties of triphenylamine-based star-shaped compounds // *ICEPOM-9: 9th International Conference on Electrical Processes in Organic Materials/ May 20–24, 2013, Lviv, Ukraine: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija*, p. 152.
4. N. A. Kukhta, J. Simokaitienė, J. Ostrauskaite, J. V. Gražulevičius. Synthesis and properties of the star-shaped compounds with fluorene side arms and the different cores // *ECME 2013: 12th European Conference on Molecular Electronics/ September 3–7, 2013, London, Great Britain: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija*, p. 96.
5. N. A. Kukhta, J. Simokaitienė, J. Ostrauskaite, J. V. Gražulevičius. The influence of the linking topologies on the properties of the dendrimers with

- different cores and fluorene side arms // BPS-2013: Baltic Polymer Symposium 2013/ September 18–20, 2013, Trakai, Lithuania: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 44.
6. N. A. Kukhta, J. Ostrauskaite, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius. Synthesis and characterization of bicarbazolyl-end-capped boomerang-shaped molecules // BOS-2014: Balticum Organicum Syntheticum 2014/ July 6–9, 2014, Vilnius, Lithuania: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 155.
 7. N. A. Kukhta, J. Ostrauskaite, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius. The influence of the nature of the core on the properties of the boomerang-shaped compounds containing bicarbazolyl moieties // BPS-2014: Baltic Polymer Symposium 2014/ September 24–26, 2014, Laulasmaa, Estonia: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 26.
 8. N. A. Kukhta, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius. Improving of the thermal stability of the ambipolar multichromophore fluorenone-based compounds // BPS-2015: Baltic Polymer Symposium 2015/ September 16–18, 2015, Sigulda, Latvia: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 32.
 9. N. A. Kukhta, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk. Development of the efficient deep-blue organic emitters based on cyano-substituted 1,3,5-triphenylbenzene: design, synthesis and investigation of properties // Electronic processes in organic and inorganic materials (ICEPOM–10)/ May 22–27, 2016, Ternopil, Ukraine: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 106.
 10. N. A. Kukhta, J. V. Grazulevicius, D. Volyniuk, A. P. Monkman. The impact of the substitution pattern on the properties of multifunctional deep-blue emitters // Organic Semiconductors / September 22–25, 2016, Dubrovnik, Croatia: skelbimų ir dalyvių sąrašai, santrauka, praktinė informacija, p. 79.

INFORMACIJA APIE AUTORE

Vardas, pavardė	Nadzeya A. Kukhta
Gimimo data	1989 02 10
El. paštas	nadzeya.kukhta@gmail.com

Išsilavinimas:

2006–2011 Organinės chemijos magistro diplomą, Baltarusijos valstybinis universitetas, Minskas, Baltarusija

2012–2016 Medžiagų inžinerijos doktorantūros studijos, Kauno technologijos universitetas

Darbo patirtis:

2009–2011 Jaunesnioji mokslo darbuotoja, Fizikinės chemijos problemų institutas, Baltarusijos valstybinis universitetas, Minskas, Baltarusija

- 2011–2012 Ankstyvosios stadijos tyrėja projekte „Funkciniai skystų kristalų dendrimerai: Naujų medžiagų sintezė, ištekliai naujoms taikymo sritims (dendrimerai)“, Kauno technologijos universitetas
- 2013–2014 Jaunesnioji mokslo darbuotoja projekte „Naujų puslaidininkinių medžiagų ir nanostruktūrų kūrimas ir taikymas pažangioms technologijoms“, Kauno technologijos universitetas
- 2016 03–2016 05 Ankstyvosios stadijos tyrėja „Organinių puslaidininkių tyrimų ir kompetencijų centro“ projekte, Kauno technologijos universitetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra

PADĖKA

Dr. Jolitai Ostrauskaitei (Kauno technologijos universitetas) už vadovavimą mano disertacijos tiriamajam darbui.

Prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui (Kauno technologijos universitetas) už konsultacijas, paramą ir naudingus patarimus mano disertacijos tiriamojo darbo metu.

Doktorantui Tomui Matulaičiui (Kauno technologijos universitetas) už paramą, tikėjimą, vertinimą, vertingus patarimus, konsultacijas bei idėjas ir draugiškos darbo atmosferos sukūrimą.

Prof. Karl Leo (Drezdeno technologijos universitetas, Vokietija) už vadovavimą mano praktikai Drezdene.

Prof. Gjergji Sini (Cergy-Pontoise universitetas, Prancūzija) už pasidalijimą žiniomis teorinių skaičiavimų srityje, naudingas diskusijas bei konsultacijas ir entuziazmo suteikimą naujoms idėjoms.

Dr. Olaf Zeika (Drezdeno technologijos universitetas, Vokietija) už mano praktikos Drezdene priežiūrą, paramą ir naudingus patarimus sintezės srityje.

Dr. Johannes Widmer ir dr. Norwid-Rasmus Behrnd (Drezdeno technologijos universitetas, Vokietija) už malonų bendravimą, draugiškumą ir suteiktas žinias saulės elementų srityje.

Dr. K. Ivaniuk (Lvovo Politechnikos Universitetas, Ukraina) už organinių šviesos diodų konstravimą.

Dr. Jūratei Simokaitienei (Kauno technologijos universitetas) už draugystę ir vadovavimą mano moksliniam darbui įstojus į Kauno technologijos universitetą, naudingus patarimus sintezės ir rezultatų sisteminimo srityse.

Dr. Ramūnui Lygaičiui (Kauno technologijos universitetas) už draugystę, paramą, vertingas diskusijas ir patarimus.

Dr. Laurai Pečiulytei (Kauno technologijos universitetas) už pagalbą atliekant DSC ir TGA matavimus.

Dr. Dmytro Volyniuk (Kauno technologijos universitetas) už susintetintų junginių krūvininkų judrio ir jonizacijos potencialo įvertinimą.

Dr. Inai Liutvinienei (Kauno technologijos universitetas) už pagalbą atliekant UV/Vis, PL ir IR matavimus.

Vyr. spec. Marytei Krenevičienei (Vilniaus universitetas) ir dr. Gretai Ragaitei (Kauno technologijos universitetas) už greitai ir tiksliai nustatytus BMR spektrus.

Dr. Mykola Bezuglyi, Sandra Korychenska, Eglei Stanislovaitytei, doktorantams Yan Daniliv, Iryna Hladka ir Galyna Sych (Kauno technologijos universitetas) už paramą, vertingus patarimus ir malonią darbo atmosferą.

Visiems tyrimo grupės kolegoms širdingai dėkoju už pagalbą ir draugišką darbo atmosferą.

Iš visos širdies dėkoju savo šeimai ir draugams už begalinę paramą ir patarimus mano disertacijos tiriamojo darbo metu.

Design, synthesis and properties of bipolar branched and electron-accepting brick-type compounds for organic electronics

ABSTRACT

Recently, organic semiconductors have found wide application in the preparation of such devices like organic light emitting diodes (OLEDs), organic field effect transistors (OFETs), and organic photovoltaic devices (OPVs). For the achievement of high device performance, such factors as chemical and thermal stability and durability, charge transport, light absorption, high photoluminescence quantum efficiency, appropriate energy levels and suitable morphological properties, should be taken into account in the development of organic semiconductors. Consequently, deep understanding of the electronic structure along with the resulting properties of the materials is necessary for the manufacturing of efficient devices and the design of new compounds.

Bipolar compounds employing fluorene, carbazole, triphenylamine donors and triazine, triphenylbenzene, fluorenone, benzonitrile and naphthalenetetracarboxylic acid dianhydride derivatives as acceptors, were thoroughly investigated in recent years. Easy functionalization and variation of conjugation strength leads thus to the great diversity of structures. Miscellaneous

conjunctions of the above mentioned fragments give rise to the bipolar molecules with a wide range of necessary characteristics.

The aim of this work was design, synthesis and thorough investigation of properties of the new bipolar compounds for the application in optoelectronics. Comparison of practically obtained characteristics with the theoretically predicted ones and estimation of the applicability of new compounds in optoelectronic device was the other goal of the study.

The following **objectives** were raised for the achievement of the aim of the thesis:

- Synthesis and investigation of the impact of linking topology on the properties of bipolar star-shaped derivatives of 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine and 1,3,5-triphenylbenzene.
- Synthesis and investigation of properties of the boomerang-shaped compounds containing bicarbazolyl moieties.
- Design, synthesis, investigation of properties and estimation of the emission behaviour peculiarities of the multichromophore fluorenone-based compounds.
- Design, synthesis and comparison of theoretical and practical characteristics of the differently carbazolyl and cyano-substituted 1,3,5-triphenylbenzene derivatives.
- Synthesis and characterization of electron-transporting 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride derivatives; estimation of the performance in bulk-heterojunction solar cells.

In current work the design, synthesis and investigation of properties by the joint theoretical and experimental approach of bipolar branched and electron-accepting brick-type compounds is presented.

Star-shaped derivatives of 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine and 1,3,5-triphenylbenzene, linked to fluorenyl arms by various linkages, were found to emit light in blue region with high photoluminescence quantum efficiency (up to 0.7) and demonstrate high thermal stability (decomposition temperature reaching 434 °C) and high hole mobility. The highest hole mobility was displayed by the compounds utilizing ethenyl linking bridge.

Intense blue emission with photoluminescence quantum yields reaching 0.93 and triplet energies ranging from 2.44 to 2.68 eV, as well as moderately low ionization potential values (5.45-5.50 eV) were detected for the boomerang-shaped compounds with various central units and bicarbazolyl side arms. Bicarbazolyl group proved to be a stronger donor than single carbazole fragment, providing lower ionization potential and superior thermal and electrochemical stability.

Donor-acceptor multichromophore fluorenone-based compounds demonstrated superior values of decomposition (up to 500 °C) and glass

transition temperature (up to 293 °C), ambipolar charge transport behavior. High photoluminescence quantum yields (up to 0.90) in non-polar media and aggregation induced emission enhancement were observed for these compounds as well. On the basis of experimental and theoretical results a mechanism of emission in the investigated materials was suggested.

The orientation of substituents was found to affect greatly the properties of the bipolar 1,3,5-triphenylbenzene-based compounds, utilizing carbazolyl donor and nitrile acceptor. *Para*-conjugation resulted in higher decomposition and glass transition temperatures, lower ionization potential, exclusively hole transport and appearance of delayed fluorescence; the compounds with *meta*-linkage displayed ambipolar charge transport and higher triplet energies. A derivative with exclusively *para*-conjugation displayed high performance in OLED as a blue fluorescent emitter, while a compound with *meta*-linkages proved to be a successful host matrix in combination with a *para*-substituted guest.

Two series of symmetrical and asymmetrical electron transport materials based on 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride demonstrated high thermal stability (decomposition temperature in the range 413–507 °C), proving that the materials are suitable for vacuum processed organic solar cells, as well as high conductivity (up to $4 \cdot 10^{-5} \text{ S cm}^{-1}$) and electron mobility (up to $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ Vs}^{-1}$) and high electron affinity values (3.84–4.15 eV). The most promising asymmetric compound, tested in solar cell, showed a power conversion efficiency of 7.9 %.

The main statements of the doctoral thesis:

- Star-shaped derivatives of 2,4,6-triphenyl-1,3,5-triazine and 1,3,5-triphenylbenzene may be applied to the solution-processable blue and white fluorescent OLEDs as emitting materials owing to good photoluminescent characteristics, appropriate energy levels, superior thermal behaviour and high charge mobility.
- Bicarbazolyl-substituted boomerang-shaped compounds are relevant for the application as emitting layer in doped blue OLEDs and phosphorescent host matrix in green PhOLEDs, depending on the utilized core fragment.
- Multichromophore fluorenone-based compounds exhibit balanced ambipolar charge transport, superior thermal and electrochemical stability and aggregation induced emission enhancement phenomenon.
- Depending on the substitution pattern, bipolar carbazolyl and cyano-substituted 1,3,5-triphenylbenzene derivatives can be suggested as promising emitters for blue fluorescent and DF OLEDs and phosphorescent ambipolar hosts for blue TADF OLEDs and PhOLEDs.

Owing to the remarkable electron mobility and conductivity 1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic dianhydride derivatives may be applied as electron transporting layer in bulk-heterojunction solar cells.

UDK 547-3 + 621.315.5](043.3)

SL344. 2016-10-31, 2,5 leidyb. apsk. 1. Tiražas 50 egz. Užsakymas 407. Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas