

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

YAN DANYLIV

DONORINES IR AKCEPTORINES GRUPES TURINČIŲ MEDŽIAGŲ,  
PASIŽYMINČIŲ AGREGACIJOS SUSTIPRINAMA EMISIJA, SINTEZĖ IR  
SAVYBIŲ TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka

Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (T 008)

2019, Kaunas

Disertacija parengta 2014-2018 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

**Mokslinis vadovas:**

Prof. Habil. Dr. Juozas Vidas GRAŽULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008).

Iš anglų kalbos vertė dr. Monika Čekavičiūtė (Kauno technologijos universitetas)

**Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:**

Prof. Habil. Dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008) – **pirmininkas**;

Doc. Dr. Mindaugas ANDRULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008);

Prof. Dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija, T 008);

Prof. Habil. Dr. Saulius JURŠENAS (Vilniaus universitetas, Gamtos mokslai, Fizika, N 002);

Prof. Dr. Peter STROHRIEGL (Bairoito universitetas, Gamtos mokslai, Chemija, N 003);

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. spalio 25 d. 14 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](mailto:doktorantura@ktu.lt).

Disertacijos santrauka išsiųsta 2019 m. rugsėjo 25 d.

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

## 1. ĮVADAS

*„Edisono elektros šviesa nebuvo  
sukurta nuolat tobulinant žvakę.“*

*— Dr. Oren Harari*

Žmonija jau nuo senovės domėjosi pasaulio tvarka. Anuomet žmonės bijojo gamtos reiškinių, laikydami juos magiškais. Plečiantis suvokimo riboms, žmonės pradėjo tyrinėti gamtos dėsnius. Viduramžių mokslininkų tyrimai prašviesino kelią žinių link. Nauja mokslo era prasidėjo XIX a. pradžioje, kai Volta sukonstravo pirmąjį elektros elementą<sup>1</sup>. Tolesnius elektros reiškinių tyrimus atliko Nikola Tesla, padidėjęs elektros energijos populiarumas bei prieinamumas padėjo plėtoti tokias technines naujoves kaip telefonas ir radijo ryšys<sup>2</sup>. Prasidėjus XX a. technologijų plėtros greitis žymiai padidėjo, todėl elektronikos srityje buvo sukurta daug išradimų, tokių kaip: diodas (1904)<sup>3</sup>, triodas (1906)<sup>4</sup>, šviesos diodas (1927)<sup>5</sup> ir tranzistorius (1947)<sup>6</sup>. Lygiagreti pažanga organinės chemijos srityje, didėjanti gamybos ir medžiagų kaina bei visuomenės susidomėjimas aplinkai nekenksminga elektronika lėmė pirmojo organinio tranzistoriaus ir pirmojo organinio šviesos diodo sukūrimą 1987 m.<sup>7</sup>

Pastaraisiais trisdešimt metų organinės medžiagos tapo svarbiais organinės elektronikos prietaisų komponentais. Organiniai junginiai naudojami organiniuose šviesos dioduose (toliau – OLED), organinėse fotovoltinėse celėse (OPVC), organiniuose lauko tranzistoriuose (OFET) bei lazeriuose<sup>8</sup>. Daugelis komercinių kompanijų pasinaudojo šiomis technologijomis kurdamos svarbius vartojimo produktus, tokius kaip išmanieji telefonai, išmanieji laikrodžiai ir nešiojami sveikatos priežiūros elektronikos prietaisai, medicinos įranga bei ekologiški energijos šaltiniai.

Šiuo metu mokslininkai, dėl didelio pramonės susidomėjimo, yra labai suinteresuoti kurti naujas organines medžiagas, tinkamas naudoti OLED-uose ir kituose optoelektroniniuose prietaisuose. Norint pasiekti geriausias OLED-ų charakteristikas, organinės medžiagos turi pasižymėti terminiu ir elektrocheminiu stabilumu, tinkamomis sluoksnių morfologinėmis savybėmis bei atitinkamomis fotofizinėmis ir krūvininkų pernašos savybėmis. Norint pasiekti geriausią organinių šviesos diodų našumą ir rentabilumą, rekomenduojama pasitelkti neseniai pastebėtus termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (toliau – TADF)<sup>9</sup> ir agregacijos sustiprinamos emisijos (toliau – AIEE)<sup>10</sup> reiškinius. Be to, gamybos sąnaudos yra labai svarbios naudojant organines medžiagas elektronikoje. Dėka didelių pramonės poreikių, OLED-ų gamybos sąnaudos vis dar išlieka gana didelės ir bet koks šios problemos sprendimas bus labai svarbus norint plačiai taikyti OLED-ų technologiją. Atsižvelgiant į šiuos aspektus, naujų medžiagų,

pasižyminčių geresnėmis fizikinėmis savybėmis bei ekonomiškumu ir tinkamų naudoti itin efektyviose OLED-uose, modeliavimo ir sintezės ir tyrimų svarba yra itin didelė.

Šio **darbo tikslas** – atlikti naujų mažamolekulinių donorinių-akceptorinių heterociklinių organinių elektroaktyvių junginių, pasižyminčių agregacijos sustiprinama emisija bei skirtų organiniams šviesos diodams, modeliavimą, sintezę ir fizikinių savybių tyrimą.

Tiksliui pasiekti buvo išskelti šie **uždaviniai**:

Sumodeliuoti ir susintetinti karbazolilpakeistus chlorpiridino darinius bei ištirti karbazolilo grupių skaičiaus įtaką fizikinėms savybėms.

- Sumodeliuoti ir susintetinti feniltiltelius turinčius karbazolo-imido darinius su skirtingais akceptoriniais fragmentais bei ištirti jų fizikines savybes.

- Ištirti 1,3-tiazolo fragmentus turinčių organboro kompleksų fotofizikines ir elektrochemines savybes bei jų struktūros ir savybių savitarpio priklausomybę.

- Atlikti šių junginių teorinius kvantinius cheminius skaičiavimus ir struktūrinę analizę bei įvertinti jų tinkamumą elektroluminescenciniams prietaisams.

Disertacijos pagrindiniai **ginamieji teiginiai**:

- Mažamolekulinėse donorinėse-akceptorinėse medžiagose esantis stiprus akceptorius, turintis struktūrinius elementus, kurie riboja intramolekulinį sukimašį ir vibracijas leidžia pasiekti termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos ir agregacijos sustiprinamos emisijos reiškinį derinį.

- 1,3-Tiazolo fragmentus turintys organboro kompleksai pasižymi labai aukštomis fotoluminescencijos kvantinėmis išiegomis ir siaurais emisijos spektrais.

- Karbazolo-imido donoriniai-akceptoriniai junginiai pasižymi termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija ir agregacijos sustiprinama emisija bei intramolekulinė krūvio pernaša per nuotolį.

### **Darbo naujumas**

Sumodeliuoti, susintetinti ir apibūdinti nauji donoriniai-akceptoriniai karbazolo-chlorpiridino dariniai, pasižymintys termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija ir agregacijos sustiprinama emisija.

- Sumodeliuoti, susintetinti ir apibūdinti nauji karbazolo-imido dariniai, pasižymintys krūvio pernaša per nuotolį, termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos ir agregacijos sustiprinamos emisijos reiškiniais, bei pritaikyti OLED-uose.

- Teoriniais ir eksperimentiniais metodais pirmą kartą ištirta naujų 1,3-tiazolo fragmentus turinčių organboro kompleksų fotofizikinės ir elektrocheminės savybės.

### **Autoriaus indėlis**

Autorius sumodeliavo, susintetino ir išgrynino 2.1 ir 2.2 skyriuose aprašytus junginius. Organines medžiagas, aprašytas 2.3 skyriuje, susintetino dr. M.

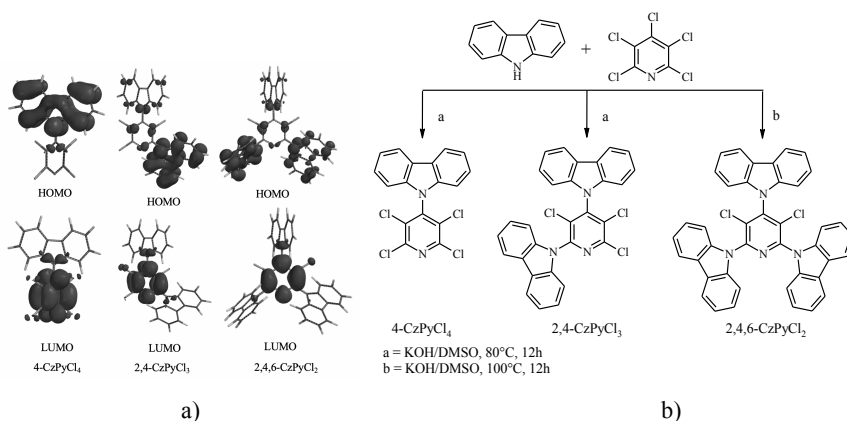
Potopnyk (Lenkijos mokslų akademijos Organinės chemijos institutas). Autorius atliko teorinius skaičiavimus, struktūros analizę, UV-VIS absorbcijos, fotoluminescencijos, įskaitant kvantinės išėigos ir sužadintos būsenos gyvavimo trukmės, bei ciklinės voltamperometrijos tyrimus. Terminų savybių tyrimus atliko dr. J. Simokaitienė (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra). Elektronų fotoemisijos ir krūvininkų pernašos tyrimus bei OLED-ų formavimą ir apibūdinimą atliko dr. D. Volyniuk (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra).

## 2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 2.1. Karbazolo-chlorpiridino dariniai

#### 2.1.1. Teoriniai skaičiavimai, sintezė ir struktūrinis apibūdinimas

Siekiant ištirti pakaitų įtaką karbazolo-chlorpiridino darinių savybėms, sumodeliuoti chlorpiridino dariniai, turintys vieną, du ar tris karbazolilfragmentus (2.1 pav. b). Laiko priklausomybės tankio funkcinės teorijos (toliau – TD-DFT) metodu atlikti skaičiavimai prieš pradėdant junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sintezę. Pusiausvirošios geometrijos ir tripletinė energija (toliau –  $E_T$ ) apskaičiuota vakuume, remiantis B3LYP/6-31+G\* baze. Apskaičiuotos  $E_T$ , singletinės-tripletinės energijų skirtumo (toliau –  $\Delta E_{S-T}$ ), aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (toliau – HOMO) ir žemiausios laisvos molekulinės orbitalės (toliau – LUMO) energijų vertės pateiktos 2.1 lentelėje, o jų pasiskirstymas pavaizduotas 2.1 (a) paveiksle.



2.1 pav. Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** molekolinių orbitalių pasiskirstymas (a) ir sintezės schema (b)

2.1 lentelė. Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** TD-DFT skaičiavimų duomenys

Junginys	<b>4-CzPyCl<sub>4</sub></b>	<b>2,4-CzPyCl<sub>3</sub></b>	<b>2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub></b>
HOMO, eV	-5,9	-5,8	-5,6
LUMO, eV	-2,1	-2,0	-2,0
E <sub>T</sub> (teor.), eV	3,01	2,93	2,85
ΔE <sub>S-T</sub> (teor.), eV	0,077	0,230	0,124

Junginių HOMO daugiausia lokalizuotos elektrondonoriniuose karbazolo fragmentuose, o LUMO – ant elektronų stokojančio piridino žiedo. Piridino ir karbazolo darinių sintezė atlikta naudojant vienpakopę aromatinę nukleofilinę pakaitų reakciją nenaudojant katalizatoriaus. Susintintų junginių sintezė ir cheminės struktūros pateiktos 2.1 (b) paveiksle. Junginių cheminėms struktūroms įrodytos <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C branduolių magnetinio rezonanso (toliau – BMR) bei infraraudonosios (toliau – IR) spektroskopijos bei masių spektrometrijos metodais.

### 2.1.2. Terminų, elektrocheminių ir krūvininkų pernašos savybių tyrimas

Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** elgesys šildant ištirtas diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau – DSK) ir termogravimetrinės analizės (toliau – TGA) metodais. Nustatytos lydymosi (toliau – T<sub>lyd</sub>), stiklėjimo (toliau – T<sub>st</sub>), kristalinimosi (toliau – T<sub>kr</sub>) ir 5% masės nuostolių (toliau – T<sub>d</sub>) temperatūros apibendrintos 2.2 lentelėje.

**2.2 lentelė.** Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** terminės charakteristikos

Junginys	T <sub>st</sub> (°C)	T <sub>lyd</sub> (°C)	T <sub>kr</sub> (°C)	T <sub>d</sub> (°C)
<b>4-CzPyCl<sub>4</sub></b>	-	189	98	233
<b>2,4-CzPyCl<sub>3</sub></b>	93	231	-	307
<b>2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub></b>	134	311	-	380

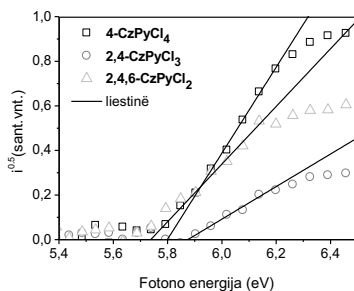
Mono-, di- ir trikarbazolilpakeistiems chlorpiridinams nustatytos endoterminės lydymosi smailės, atitinkamai esant 189 °C, 231 °C ir 311 °C temperatūroms. T<sub>lyd</sub> vertė didėja, didinant karbazolo grupių kiekį junginio struktūroje. Junginių **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** stiklėjimo temperatūros yra atitinkamai ties 93 °C ir 134 °C. Susintetinti junginiai pasižymi vidutiniu terminiu stabilumu, T<sub>d</sub> vertės išsidėsto intervale nuo 233 °C iki 380 °C.

Siekiant eksperimentiškai nustatyti tiriamų molekulių energetinius lygmenis, junginių tirpalų dimetilformamide (toliau – DMF) elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (toliau – CV) metodu. Junginiai **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** pasižymėjo negrįžtamąja oksidacija (atitinkamai esant 1,14 V, 1,10 V ir 1,03 V įtampai). Tai paaiškinti galima neužimtomis aktyviomis C-3 ir C-6 karbazolililfragmentų padėtimis<sup>11</sup>. Taip pat,

junginiai **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** pasižymėjo negrįžtamąja redukcija (atitinkamai esant -1,83 V, -1,94 V ir -2,02 V įtampai; 2.3 lentelė).

Jonizacijos potencialų (toliau – IP<sub>CV</sub>) ir giningumo elektronui (toliau – EA<sub>CV</sub>) vertės pateiktos 2.3 lentelėje. Junginys **4-CzPyCl<sub>4</sub>** pasižymėjo didžiausia IP<sub>CV</sub> verte 6,20 eV, o **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** – žemiausia 6,04 eV ir tokiu būdu geriausia elektronų donorine geba.

Siekiant panaudoti šias medžiagas kietuosiuose elektroniniuose prietaisuose, reikia įvertinti junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sluoksnių jonizacijos potencialus (toliau – IP<sub>PE</sub>), kurie nustatyti registruojant elektronų fotoemisijos spektrus (2.2 pav.). Junginių sluoksnių IP<sub>PE</sub> vertės išsidėsto intervale nuo 5,74 iki 5,88 eV (2.3 lentelė).



2.2 pav. Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sluoksnių fotoemisijos spektrai

2.3 lentelė. Susintetintų junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginys.	E <sub>ox</sub> , eV, <sup>a</sup>	E <sub>red</sub> , eV, <sup>a</sup>	IP <sub>CV</sub> , eV, <sup>b</sup>	IP <sub>PE</sub> , eV, <sup>c</sup>	EA <sub>CV</sub> , eV, <sup>b</sup>	E <sub>g</sub> <sup>opt</sup> , eV, <sup>d</sup>	E <sub>g</sub> <sup>CV</sup> , eV <sup>e</sup>
<b>4-CzPyCl<sub>4</sub></b>	1,14	-1,83	6,20	5,88	2,60	3,30	2,97
<b>2,4-CzPyCl<sub>3</sub></b>	1,10	-1,94	6,14	5,74	2,47	3,28	3,04
<b>2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub></b>	1,03	-2,02	6,04	5,80	2,38	3,27	3,05

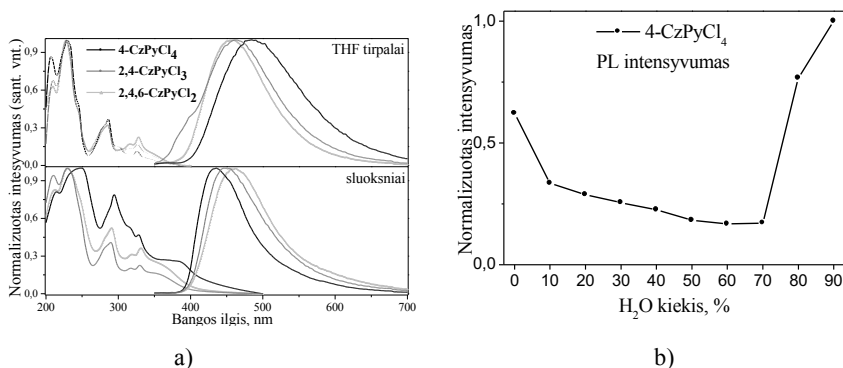
<sup>a</sup> Elektrocheminės oksidacijos (E<sub>ox</sub>) ir redukcijos (E<sub>red</sub>) pradžios potencialai matuoti ferocenas/feroceniumas sistemoje; <sup>b</sup> apskaičiuota naudojant formules: IP<sub>CV</sub> = (-1,4 · E<sub>ox</sub> - 4,60), EA<sub>CV</sub> = (-1,19 · E<sub>red</sub> - 4,78); <sup>c</sup> nustatyta elektronų fotoemisijos metodu; <sup>d</sup> optinis energetinių juostų tarpas apskaičiuota pagal: E<sub>g</sub><sup>opt</sup> = 1239,75/λ (λ<sub>4-CzPyCl<sub>4</sub></sub> = 376 nm, λ<sub>2,4-CzPyCl<sub>3</sub></sub> = 378 nm, λ<sub>2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub></sub> = 379 nm (iš absorbcijos spektrų)); <sup>e</sup> elektrocheminis energetinių juostų tarpas apskaičiuota panaudojant lygtį E<sub>g</sub><sup>CV</sup> = E<sub>ox</sub> - E<sub>red</sub>.

Krūvininkų ištaukimo tiesiškai kylančios įtamos (CELIV) metodu iširtos susintetintų junginių pernašos savybės. Išmatuota junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio kvadratinės šaknies. Junginio **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** skylių dreifinis judris nebuvo matuotas, dėl stipraus junginio kristališkumo. Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>** ir

**2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sluoksnių skylių jūdriai panašūs ir aukštesni nei  $1 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  esant  $2 \times 10^5 \text{ V/cm}$  stiprio elektros laukui. Šios skylių jūdrių vertės yra panašios į daugelį kitų karbazolo fragmentus turinčių organinių puslaidininkių<sup>12,13</sup>.

### 2.1.3. Fotofizikinės savybės

Karbazolo-chlorpiridino darinių praskiestų tirpalų ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) tetrahidrofurane (toliau – THF) ir užgarintų sluoksnių išmatuoti absorbcijos (toliau – UV) ir fotoluminescencijos (toliau – PL) spektrai. Fotofizikinės junginių charakteristikos pateiktos 2.4 lentelėje, o UV ir PL spektrai pateikti 2.3 (a) paveiksle.



**2.3 pav.** Junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių UV bei PL spektrai (a) ir **4-CzPyCl<sub>4</sub>** tirpalų emisijos intensyvumo priklausomybė nuo vandens koncentracijos tirpaluose (b)

**2.4 lentelė.** Karbazolo-chlorpiridino darinių fotofizikinės savybės

Junginys	$\lambda_{\text{abs}}^a$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^a$ (nm)	$\Phi^a$	$\lambda_{\text{abs}}^b$ (nm)	$\lambda_{\text{em}}^b$ (nm)	$\Phi^b$	$\tau^b$ (ns)	$\chi$
<b>4-CzPyCl<sub>4</sub></b>	326	485	0.03	329, 387*	435	0.16	5; 48; 292;	1.188
<b>2,4-CzPyCl<sub>3</sub></b>	326	462	0.04	330	446	0.02	10; 321;	1.247
<b>2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub></b>	328	459	0.02	331	462	0.02	20; 369;	1.129

<sup>a</sup> THF tirpale, <sup>b</sup> sluoksnyje,  $\lambda_{\text{abs}}$  – absorbcijos spektro maksimumas,  $\lambda_{\text{em}}$  – emisijos spektro maksimumas,  $\Phi$  – fotoluminescencijos kvantinės išeišigos,  $\tau$  – sužadintos būsenos gyvavimo trukmė. \* - petys.

Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** mažiausios energijos absorbcijos juostą ties 248 nm galima priskirti lokaliai sužadinto karbazolilfragmento fotoluminescencijai<sup>14</sup>, tuo tarpu absorbcijos petys ties 387 nm atsiranda dėl krūvio pernašos (toliau – CT)

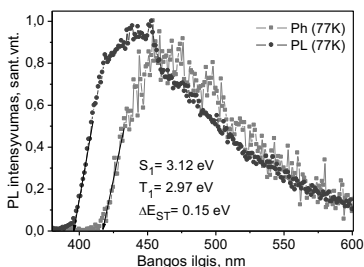


sukeltos emisijos. Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** sluoksnio fotoluminescencijos maksimumas charakterizuojamas tamsiai mėlyna spalva su (0,17; 0,13) spalvotumo koordinatėmis. Nustatyti junginių **4-CzPyCl<sub>4</sub>**, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** tirpalų THF fotoluminescencijos kvantinės išieigos (toliau –  $\Phi$ ) yra mažesnės nei 4 %. Be to, **2,4-CzPyCl<sub>3</sub>** ir **2,4,6-CzPyCl<sub>2</sub>** sluoksnių  $\Phi$  išlieka nedidelė, tuo tarpu **4-CzPyCl<sub>4</sub>** sluoksnio  $\Phi$  siekia 16 %, pademonstruodama AIEE dėl vykstančio intramolekulinio sukimosi ribojimo be molekulinės struktūros planarizacijos<sup>15</sup>. Susintetintų junginių PL gyvavimo trukmės pateiktos 2.4 lentelėje.

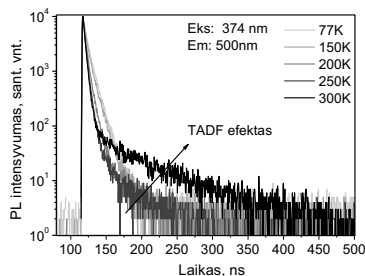
#### 2.1.4. Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** agregacijos sustiprinamos ir termiškai aktyvuotos tamsiai mėlynos emisijos tyrimas

Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** fluorescencinės savybės iširtos išsamiau, kadangi šio junginio sluoksnis pasižymėjo aukštesne  $\Phi$  nei jo praskiestas tirpalas. Tiriant agregacijos poveikį emisinėms savybėms buvo paruošti **4-CzPyCl<sub>4</sub>** tirpalai įvairiuose THF ir vandens mišiniuose, išlaikant pastovų tiriamojo junginio kiekį tirpaluose. Junginys **4-CzPyCl<sub>4</sub>** yra gerai tirpus THF, bet netirpsta vandenyje, todėl didėjant vandens kiekiui tirpaluose susidaro kietos **4-CzPyCl<sub>4</sub>** dalelės. Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** dispersijų THF-vandens mišiniuose PL intensyvumas sumažėjo didinant vandens frakciją iki 70% (2.3 pav. b). Toliau didinant vandens frakciją mišiniuose žymiai padidėjo fluorescencijos intensyvumas ir didelis energijos perėjimas PL maksimumu, tai rodo agregacijos sustiprinamos emisijos buvimą.

Užfiksuotų junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** fotoluminescencijos gesimo kreivių išsidėstymas yra panašus į TADF molekulių kreives<sup>16</sup>. Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** sluoksnio, pasižyminčio aukščiausia  $\Phi$  reikšme, PL gesimo kreivės fiksuotos temperatūriniam intervale nuo 77 iki 300K siekiant patvirtinti TADF reiškinį (2.4 (b) pav.).



a)



b)

**2.4 pav.** Junginio **4-CzPyCl<sub>4</sub>** sluoksnio PL ir fosforescencijos (Ph) spektrai 77K temperatūroje (a) ir PL gesimo kreivės įvairiose temperatūrose (b)

Ilgos gyvavimo trukmės komponentas aiškiai matomas esant 300 K temperatūrai, o 77 K temperatūroje – jo nėra. Tai patvirtina TADF reiškinių **4-CzPhPI** emisijoje. TADF stebimas nepaisant ganėtinai didelio  $\Delta E_{S-T}$  (0.15 eV) junginio sluoksnyje (2.4 (a) pav.)

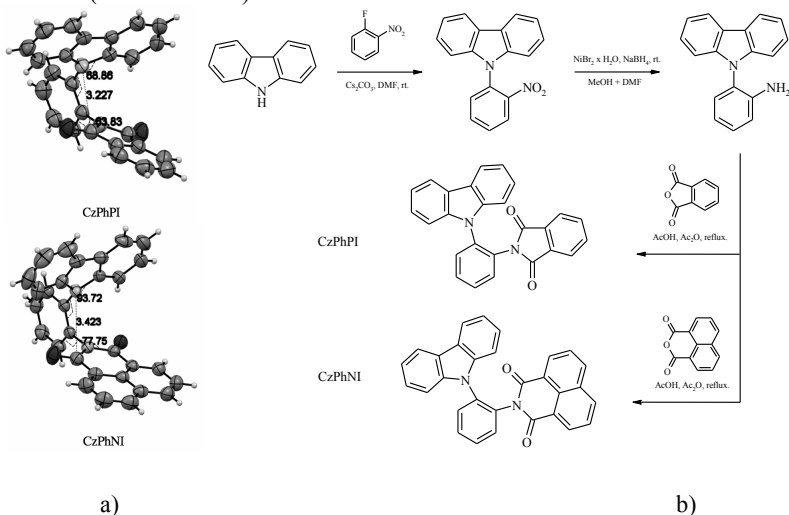
## 2.2. Karbazolo-imido dariniai

### 2.2.1. Teoriniai skaičiavimai, sintezė ir struktūrinis apibūdinimas

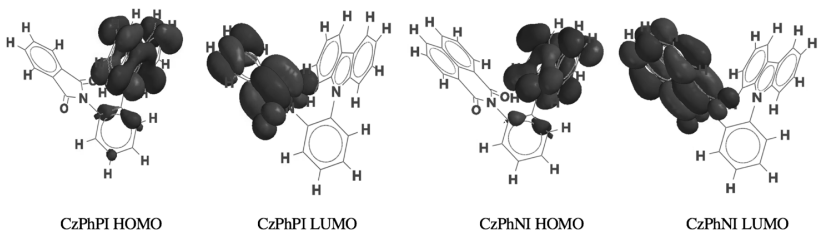
Atlikti junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** TD-DFT skaičiavimai siekiant numatyti šių junginių fizikines savybes.  $E_s$ ,  $E_T$ ,  $\Delta E_{S-T}$ , HOMO ir LUMO energijų vertės pateiktos 2.5 lentelėje, o molekulių orbitalių pasiskirstymas pavaizduotas 2.6 paveiksle. Junginių HOMO daugiausia lokalizuotos elektrdonoriniuose karbazolifragmentuose, o LUMO – ant elektrų stokojančio imido fragmento.

Azoto atomo, susijusio su imido fragmento karbonilo grupės anglies atomu, padėtis signalizuoja apie galimą azoto atomo laisvos elektronų poros sąveiką su karbonilo grupės dviguba jungtimi. Tokia  $n \rightarrow \pi^*$  sąveika anksčiau buvo aprašyta<sup>17,18,19</sup>, tačiau krūvio pernašos tarp karbazolo ir flalimido fragmentų – nebuvo.

Susintintų junginių sintezė ir cheminės struktūros pateiktos 2.5 (b) paveiksle. Junginių cheminėms struktūroms įrodytos <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR bei IR spektroskopijos, masių spektrometrijos bei monokristalo rentgeno spindulių difrakcinės (toliau – XRD) analizės metodais.



2.5 pav. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** ORTEP struktūros (a) ir sintezės schema (b)



2.6 pav. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** molekulinės orbitalės

2.5 lentelė. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** TD-DFT skaičiavimų duomenys

Junginys	HOMO, eV	LUMO, eV	$E_s$ , eV	$E_T$ , eV	$\Delta E_{S-T}$ , eV
<b>CzPhPI</b>	-5,3	-2,2	2,4465	2,4323	0,0142
<b>CzPhNI</b>	-5,2	-2,4	2,2861	2,2786	0,0075

Atlikta junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** XRD analizė (2.5 (a) pav.). Junginiuose **CzPhPI** ir **CzPhNI** atstumai tarp karbazolo azoto atomo ir atitinkamo imido karbonilo grupės anglies atomo atitinkamai yra 3,227 Å ir 3,423 Å. Junginio **CzPhPI** maža N-C interatominio atstumo vertė yra mažesnė nei C ir N atomų Van der Waals spindulių suma (3,25 Å), todėl galima tikėtis  $n \rightarrow \pi^*$  sąveikos tarp karbonilo grupės anglies atomo ir karbazolo azoto atomo.

### 2.2.2. Terminių, elektrocheminių ir krūvininkų pernašos savybių tyrimas

Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** terminės savybės ištirtos DSK ir TGA metodais. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** fiksuotos endoterminės lydymosi smailės, atitinkamai esant 232 °C ir 249 °C temperatūroms. DSK eksperimento metu, šaldant bandinį **CzPhPI** kristalizuojasi 154 °C temperatūroje, tuo tarpu **CzPhNI** turi dvi kristalizacijos smailės 158 °C ir 162 °C temperatūrose. Antro kaitinimo metu **CzPhNI** bandinyje stebima egzoterminė smailė ties 180 °C, kuri paaiškinama dviejų kristalinių formų buvimu. Nustatytos  $T_{lyd}$ ,  $T_{kr}$ ,  $T_d$  bei fazinio virsmo kieta-kieta ( $T_{s-s}$ ) temperatūros apibendrintos 2.6 lentelėje.

Susintetinti junginiai **CzPhPI** ir **CzPhNI** pasižymi geru terminiu stabilumu, jų  $T_d$  atitinkamai yra 280 °C ir 310 °C. Mažas masės (beveik 0%) likutis po TGA tyrimo nurodo, kad įvyko sublimacijos procesas, o ne terminis skilimas.

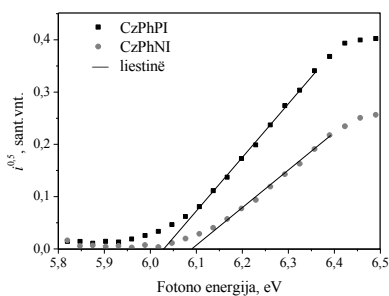
2.6 lentelė. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** terminės charakteristikos

Junginys	$T_{lyd}$ , °C	$T_{kr}$ , °C	$T_{s-s}$ , °C	$T_d$ , °C
<b>CzPhPI</b>	232	154	-	280
<b>CzPhNI</b>	249	158, 162	180	310

Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** tirpalų DMF elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Junginiai **CzPhPI** ir **CzPhNI** pasižymėjo negrįžtama oksidacija, atitinkamai esant 0,99 eV ir 0,94 eV, bei grįžtama redukcija atitinkamai ties -1,77 eV ir -1,57 eV (2.7 lentelė).

Susintetintų junginių  $IP_{CV}$  ir  $EA_{CV}$  vertės nustatytos naudojant standartinę ferocenas/feroceniumas redokso sistemą. Junginys **CzPhPI** pasižymėjo  $IP_{CV}$  verte 5,79 eV, o **CzPhNI** – 5,74 eV. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** nustatytos  $EA_{CV}$  vertės, atitinkamai 3,03 eV ir 3,23 eV.

Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** sluoksnių  $IP_{PE}$  nustatyti registruojant elektronų fotoemisijos spektrus, kurie pavaizduoti 2.7 pav. Nustatytos junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** sluoksnių  $IP_{PE}$  vertės yra atitinkamai 6,03 eV ir 6,09 eV (2.7 lentelė).



2.7 pav. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** sluoksnių fotoemisijos spektrai

2.7 lentelė. Susintetintų junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

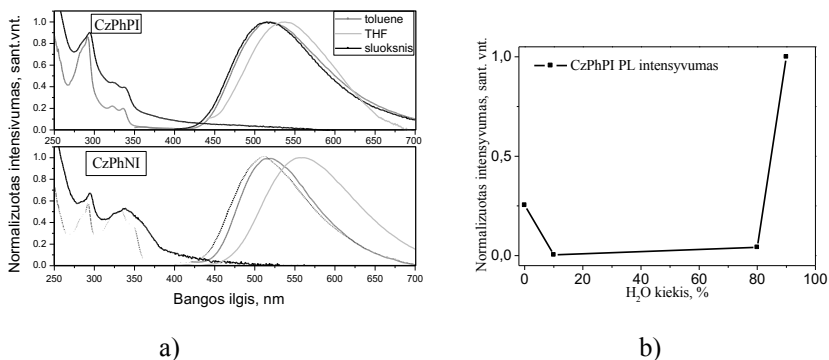
Junginys	$E_{ox}$ , eV	$E_{red}$ , eV	$IP_{CV}$ , eV	$EA_{CV}$ , eV	$E_g^{CV}$ , eV	$IP_{PE}$ , eV	$EA_{PE}$ , eV
<b>CzPhPI</b>	0,99	-1,77	5,79	3,03	2,76	6,03	2,03
<b>CzPhNI</b>	0,94	-1,57	5,74	3,23	2,51	6,09	2,44

Lėkio trukmės metodu ištirtos **CzPhPI** ir **CzPhNI** vakumu užgarintų sluoksnių krūvininkų pernašos savybės. Tirta junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** sluoksnių skylių ir elektronų dreifinio judrio priklausomybė nuo elektros lauko stiprio. Junginio **CzPhPI** sluoksnis pasižymėjo skylių judriu  $4,9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ir elektronų –  $6,7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  esant  $3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$  stiprio elektros laukui. Tuo tarpu **CzPhNI** sluoksnis pasižymėjo mažesniais skylių ir elektronų judriais, atitinkamai  $8,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  ir  $2,2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  esant paties stiprio elektros laukui.

### 2.2.3. Fotofizikinės savybės

Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** praskiestų tirpalų ( $1 \times 10^{-5} \text{ mol/L}$ ) toluene ir THF bei užgarintų sluoksnių išmatuoti UV ir PL spektrai pateikti 2.8 (a) pav. Fotofizikinės junginių charakteristikos pateiktos 2.8 lentelėje. Junginių **CzPhPI** ir

**CzPhNI** mažos energijos absorbcijos juostos, kurių maksimumai yra intervale 232-245 nm, yra susiję su lokaliai sužadinto karbazolo PL, o penies absorbcijos juostas, esančias intervale 333-337 nm, lemia CT emisija.



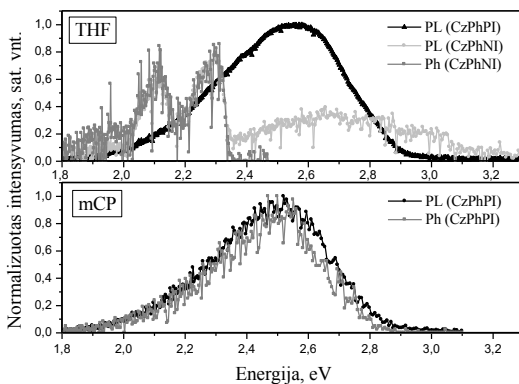
**2.8 pav.** Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** praskiestų toluene, THF tirpalų ir sluoksnių UV bei PL spektrai (a) ir **CzPhPI** tirpalų emisijos intensyvumo priklausomybė nuo vandens koncentracijos tirpaluose (b)

Junginio **CzPhNI** sluoksnis pasižymėjo silpna emisija su  $\Phi$  mažesne nei 1 %, tuo tarpu **CzPhPI** sluoksnio  $\Phi$  siekia 20 %. Šis  $\Phi$  reikšmių skirtumas gali būti paaiškintas  $n \rightarrow \pi^*$  sąveikos tarp karbonilo grupės anglies atomo ir karbazolo azoto atomo **CzPhPI** molekulėje, o **CzPhNI** molekulėje atitinkami interatominiai atstumai yra žymiai didesni (2.5 (a) pav. ). Apibendrinant, skirtingi atitinkamų atomų interatominiai atstumai **CzPhPI** ir **CzPhNI** molekulėse sukelia skirtingą HOMO ir LUMO orbitalių persidengimą erdvėje, todėl jų  $\Phi$  reikšmės yra labai skirtingos.

**2.8 lentelė.** Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** fotofizikinės savybės

Junginys	$\lambda_{abs}^{Tol} / \lambda_{abs}^{sluoks.}$ (nm)	$\lambda_{em}^{Tol} / \lambda_{em}^{THF} / \lambda_{em}^{sluoks.}$ (nm)	$\Phi^{Tol} / \Phi^{sluoks.}$
<b>CzPhPI</b>	245, 291, 336 / 236, 295, 335	517 / 538 / 514	<0,01 / 0,20
<b>CzPhNI</b>	245, 292, 333 / 232, 294, 337	520 / 561 / 512	<0,01 / 0,01

Pastebėtas junginio **CzPhPI** emisijos sustiptėjimas kietojoje būsenoje, lyginant su emisija tirpaluose, gali būti paaiškinamas intramolekulinio sukimosi ribojimu neplanarizuojant molekulinės struktūros, kaip būdinga AIEE spinduliams. Tiriant AIEE reikšingą **CzPhPI** emisijoje, fiksuoti šio junginio tirpalų įvairiuose THF ir vandens mišiniuose, išlaikant pastovų tiriamojo junginio kiekį tirpaluose, PL spektrai (2.8 (b) pav.).



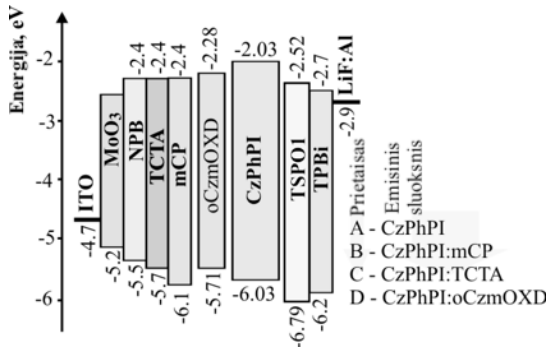
2.9 pav. Junginių **CzPhPI** ir **CzPhNI** tirpalų THF ir kietųjų tirpalų mCP matricose PL ir Ph spektrai 77K temperatūroje

Junginys **CzPhPI** yra gerai tirpus THF, bet netirpsta vandenyje, todėl didėjant vandens kiekiui tirpaluose susidaro kietos **CzPhPI** dalelės. Emisijos maksimumai tolygiai kinta nuo 542 nm iki 618 nm, didėjant vandens frakcijai tirpaluose nuo 0% iki 10%, vykstant PL intensyvumo sumažėjimui, didinant vandens kiekį. Tačiau tolesnis vandens frakcijos kiekio didinimas junginių dispersijose iki 80% lemia reikšmingą PL intensyvumo padidėjimą bei PL maksimumo hipsochrominį poslinkio iki 523 nm. Šie **CzPhPI** emisijos pokyčiai rodo AIEE reiškinio buvimą.

Eksperimentinių  $\Delta E_{S-T}$  verčių apskaičiavimui ir tripletinių eksitonų galimos konversijos ištyrimui užrašyti susintetintų junginių THF tirpalų PL ir fosforescencijos (toliau – Ph) spektrai 77 K temperatūroje (2.9 pav.). Priešingai nei tikėtasi, junginiui **CzPhNI** gautas santykinai didelis  $\Delta E_{S-T} = 0,8$  eV. Deja, junginio **CzPhPI** tirpalo Ph spektras neužfiksuotas, dėl silpnos Ph emisijos. Tačiau PL ir Ph spektrai užfiksuoti **CzPhPI** kietojo tirpalo 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzeno (toliau – mCP) matricoje, leido apskaičiuoti  $\Delta E_{S-T} = 0,03$  eV (2.9 pav.). Tokia maža  $\Delta E_{S-T}$  gali lemti grįžtamąją interkombinacinę konversiją (RISC) gaunant efektyvų TADF reiškinį.

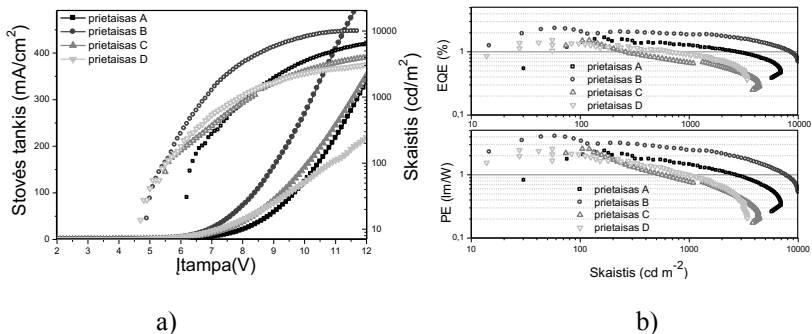
#### 2.2.4. Junginio **CzPhPI** elektroluminescencinės savybės

Junginio **CzPhPI**, pasižymėjusio santykinai aukšta  $\Phi$  sluoksnyje, elektroluminescencinės savybės ištyrta formuojant nelegiruotą prietaisą A ir legiruotus prietaisus B, C ir D, matricomis naudojant atitinkamai mCP, tris(4-karbazolil-9-ilfenil)aminą (toliau – TCTA) ir 1,3-bis(5-(2-(9*H*-karbazol-9-il)fenil)-1,3,4-oksadiazol-2-il)benzeną (toliau – oCzmOXD) (2.11 pav.). Rezultatai apibendrinti 2.9 lentelėje.



2.10 pav. Suformuotų prietaisų energetinių lygmenų diagramos

Siekiant atlikti **CzPhPI**, kaip AIE/TADF spinduolio, elektroluminescencinių savybių palyginimą skirtingose terpėse, buvo naudojama prietaiso struktūra: ITO/MoO<sub>3</sub>(1 nm)/NPB(20 nm)/TCTA(20 nm)/mCP(10 nm)/emisinis sluoksnis (30 nm)/TSP01(10 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(0.5 nm)/Al. Suformuotuose prietaisuose A, B, C ir D emisinį sluoksnį atitinkamai sudarė **CzPhPI**, **CzPhPI(10 %):mCP**, **CzPhPI(10 %):TCTA** ir **CzPhPI(10 %):oCzmOXD** (2.10 pav.).



2.11 pav. Suformuotų prietaisų srovės tankio ir skaičio priklausomybė nuo įtampos (a) bei išorinio kvantinio efektyvumo (EQE) ir galios efektyvumo (PE) priklausomybė nuo skaičio (b)

## 2.9 lentelė. Baltų OLED-ų pagrindinės charakteristikos

Prietaisas	Emisinis sluoksnis	EL maks, nm	CIE 1931 <sup>a</sup> (x, y)	Skaistis, <sup>b</sup> cd/m <sup>2</sup>	V <sub>įjung.</sub> , <sup>c</sup> V	CE maks, cd/A	PE maks, lm/W	EQE maks, %
A	<b>CzPhPI</b>	529	0,3; 0,51	3400	6,1	4,8	2,2	1,7
B	<b>CzPhPI(10 %): mCP</b>	500	0,23; 0,41	8300	4,9	6,6	4,0	2,4
C	<b>CzPhPI(10 %): TCTA</b>	504	0,35; 0,53	2400	4,7	4,5	2,6	1,5
D	<b>CzPhPI(10 %): oCzmOXD</b>	544	0,25; 0,46	2300	5,0	3,8	2,4	1,5

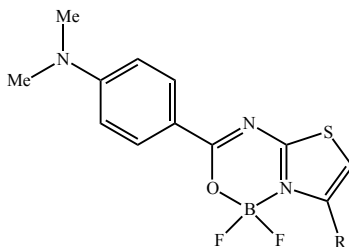
<sup>a</sup> Prietaisų A–D elektroluminescencijos (EL) spektrų spalvotumo koordinatės (CIE) fiksuotos ties 8 V; <sup>b</sup> skaistis – ties 10 V; <sup>c</sup> įsijungimo įtampa (V<sub>įjung.</sub>) – ties 10 cd/m<sup>2</sup>.

CE – srovės efektyvumas; PE – galios efektyvumas; EQE – išorinis kvantinis efektyvumas.

## 2.3. Donorakceptoriniai 1,3-tiazolo fragmentus turintys organboro kompleksai

### 2.3.1. Sintezė ir elektrocheminių savybių tyrimas

Junginių sintezė atlikta bendradarbiaujant su M. Potopnyk mokslinė grupė<sup>20</sup>. 2,2-Difluor-1,3,5,2-oksadiazaborininas pasirinktas kaip akceptorinis fragmentas, kuris yra gerai žinoma elektronus atitraukianti molekulės dalis medžiagose pasižyminčiose intramolekulinė krūvio pernaša<sup>21</sup>. Elektronodonoru pasirinktas 4-dimetilaminfenil fragmentas.



R = H (**5a**), Me (**5b**), CO<sub>2</sub>Et (**5c**), Ph (**5d**), 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NMe<sub>2</sub> (**5e**), 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CN (**5f**), 4-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NO<sub>2</sub> (**5g**)

### 2.12 pav. Junginių **5a–5g** bendroji struktūra

Visų susintetintų junginių cheminėms struktūroms įrodytos didelės raiškos masių spektrometrijos bei <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C ir <sup>19</sup>F BMR spektroskopijos metodais. Be to,



junginių **5a** ir **5c–e** struktūros buvo patvirtintos bei monokristalo XRD analizė. Bendra tiriamų junginių struktūra pavaizduota 2.12 pav.

**2.10 lentelė.** Kompleksų **5a–g** redukcijos ir oksidacijos pradžios potencialai, giminingumas elektronui ir jonizacijos potencialai

Junginys	$E_{red}$ , V	$E_{ox}$ , V	$E_{Acv}$ , eV	$IP_{Cv}$ , eV
<b>5a</b>	-2,112	0,674	2,29	5,07
<b>5b</b>	-2,203	0,636	2,20	5,04
<b>5c</b>	-2,056	0,663	2,34	5,06
<b>5d</b>	-2,133	0,647	2,27	5,05
<b>5e</b>	-1,810	0,355	2,59	4,76
<b>5f</b>	-2,046	0,676	2,35	5,08
<b>5g</b>	-1,454	0,625	2,95	5,03

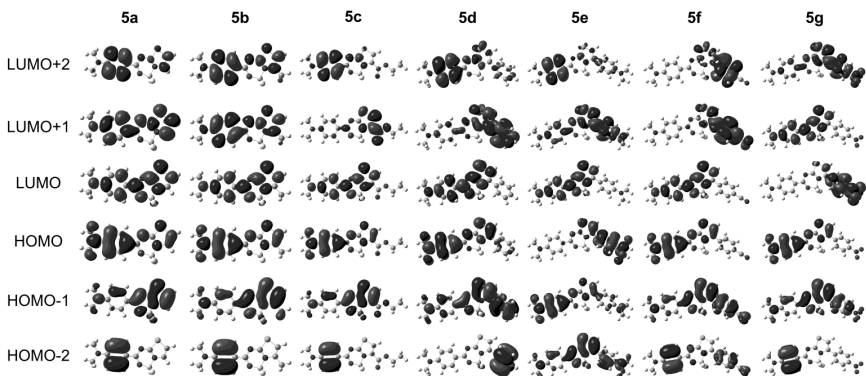
Junginių **5a–5g** redokso savybės tirtos CV metodu. Kompleksų redukcijos ( $E_{red}$ ) ir oksidacijos ( $E_{ox}$ ) pradžios potencialai,  $E_{Acv}$  ir  $IP_{Cv}$  pateikti 2.10 lentelėje. Junginių beveik visos  $IP_{Cv}$  vertės išsidėsto siaurame intervale nuo 5,03 iki 5,08 eV, tačiau junginio su papildomu donoriniu (4-dimetilaminfenil) pakaitu tiazolo žiede (**5e**)  $IP_{Cv}$  vertė yra mažesnė (4,76 eV). Junginių **5a–d,f** ir **5e**  $E_{Acv}$  vertės kinta atitinkamai intervale 2,20 – 2,35 eV ir 2,59 eV, bei žymiai padidėja iki 2,95 eV kompleksui su 4-nitrofenilo pakaitu tiazolo žiede (**5g**).

### 2.3.2. Teoriniai tyrimai

Susintetintų kompleksų energetiniai lygiai apskaičiuoti panaudojant tankio funkcine teorija (DFT). Visos geometrinės struktūros optimizuotos ir molekulinės orbitatės apskaičiuotos B3LYP/6-31+G\* lygyje. Apskaičiuoti HOMO-LUMO pasiskirstymai pateikti 2.13 pav., o teorinės HOMO ir LUMO energijų vertės apibendrintos 2.11 lentelėje.

**2.11 lentelė.** Apskaičiuotos junginių **5a–5g** HOMO-LUMO energijų vertės

Junginys	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>	<b>5e</b>	<b>5f</b>	<b>5g</b>
$E_{LUMO}$ , eV	-1,82	-1,75	-1,89	-1,78	-1,99	-2,04	-2,42
$E_{HOMO}$ , eV	-5,47	-5,42	-5,54	-5,42	-5,09	-5,62	-5,64



2.13 pav. Kompleksų 5a–g molekulinės orbitalės

Junginiuose 5a–g molekulių HOMO ir LUMO orbitalių elektronai pasiskirsto pagal bendrą normą, t.y. HOMO elektronai daugiausia lokalizuoti dimetilaminofenil grupėse, o LUMO elektronai – tiazolo-oksadiazaborinino fragmente.

### 2.3.3. Fotofizikinės savybės

Junginių 5a–g tirpalų absorbcijos ir fluorescencijos spektrų duomenys apibendrinti 2.12 lentelėje. Būdinga absorbcijos smailė, esant didžiausiam absorbcijos maksimumui ties 402–417 nm, beveik nekito keičiant tirpiklio poliškumą.

2.12 lentelė. Kompleksų 5a–g tirpalų skirtinguose tirpikliuose fotofizikinės savybės

Junginys	Tirpiklis	$\lambda_{\text{abs}}$ , nm	$\epsilon$ , M <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>	$\lambda_{\text{em}}$ , nm	$\Phi$	Stokso poslinkis, cm <sup>-1</sup>
5a	toluenas	405	56600	439	>0,99	1912
	DCM	407	54400	453	0,86	2495
	THF	402	55400	454	0,99	2849
	acetonitrilas	402	49700	469	0,10	3553
5b	toluenas	407	59300	437	>0,99	1687
	DCM	406	53300	453	0,87	2555
	THF	405	55100	453	>0,99	2616
	acetonitrilas	403	52900	466	0,14	3355
5c	toluenas	406	63100	439	0,94	1851
	DCM	412	60400	456	0,84	2342
	THF	404	60700	459	0,56	2966
	acetonitrilas	405	60600	477	0,09	3727
	toluenas	409	56600	444	0,94	1927
	DCM	411	57000	454	0,89	2304

<b>5d</b>	THF	406	57300	456	0,75	2701
	acetonitrilas	406	58700	471	0,08	3399
<b>5e</b>	toluenas	405	47300	518	0,66	5386
	DCM	411	50600	590	0,04	7382
	THF	406	47800	616	<0,01	8397
	acetonitrilas	409	46700	–	–	–
<b>5f</b>	toluenas	414	59900	448	0,62	1833
	DCM	415	56500	456	0,61	2167
	THF	411	53800	462	0,23	2686
	acetonitrilas	411	55000	477	0,11	3366
<b>5g</b>	toluenas	415	62900	447	0,02	1725
	DCM	417	67600	454	<0,01	1954
	THF	412	60100	454	<0,01	2245
	acetonitrilas	411	63300	453	<0,01	2256

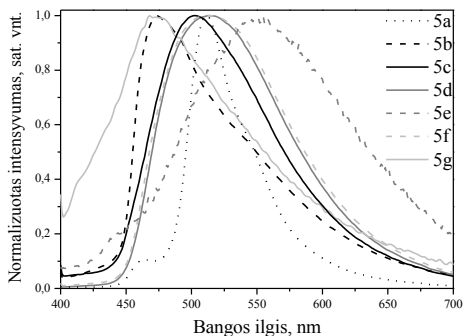
Junginių **5a–d,f–g** praskiestų tirpalų toluene, dichlormetane (toliau – DCM), THF ir acetonitrile emisijos juostos yra panašios ir išsidėsto atitinkamuose intervaluose 437–448 nm, 453–456 nm, 453–462 nm ir 453–477 nm. Tuo tarpu junginio **5e** tirpalų emisijoje stebimas batochrominis poslinkis (PL maksimumas toluene 518 nm, DCM – 590 nm, THF – 616 nm). Šie stebėjimai rodo, kad junginių **5a–g** emisiją iš dalies arba pilnai lemia fotoindukuota intramolekulinė krūvio pernaša (ICT).

**2.13 lentelė.** Kompleksų **5a–g** tirpalų THF sužadintos būsenos gyvavimo trukmės

Jung.	<b>5a</b>	<b>5b</b>	<b>5c</b>	<b>5d</b>	<b>5e</b>	<b>5f</b>	<b>5g</b>
$\tau$ , ns	2,22	2,24	2,10	2,06	0,64	1,39	1,64

Kompleksai **5a–d,f** ne poliarinių tirpiklių tirpaluose pasižymėjo labai aukštomis fluorescencijos kvantinėmis išieigomis, o acetonitrilo tirpaluose šie parametrai yra žymiai mažesni. Kompleksai **5e** ir **5g** pasižymėjo visiškai kitokiomis savybėmis. Komplekso **5e** tirpalo toluene kvantinė išieiga palyginus gera (0,66), bet tirpalai DCM, THF ir acetonitrile pasižymėjo labai mažomis kvantinėmis išieigomis. Komplekso **5g** tirtųjų tirpalų emisijos labai silpnos. Tirtų kompleksų tirpalų THF sužadintos būsenos gyvavimo trukmės ( $\tau$ ) pateiktos 2.13 lentelėje (2.15 pav.).

Norint iširti susintetintų kompleksų sluoksnių fotofizikines savybes, ploni sluoksniai gauti paliejant DCM tirpalus ant besisukančio pagrindo. Tirtų tiazolo-boro kompleksų sluoksnių emisijos maksimumai pasislinkę raudonų bangų pusėn, lyginant su atitinkamų tirpalų maksimumais (2.14 pav., 2.14 lentelė).



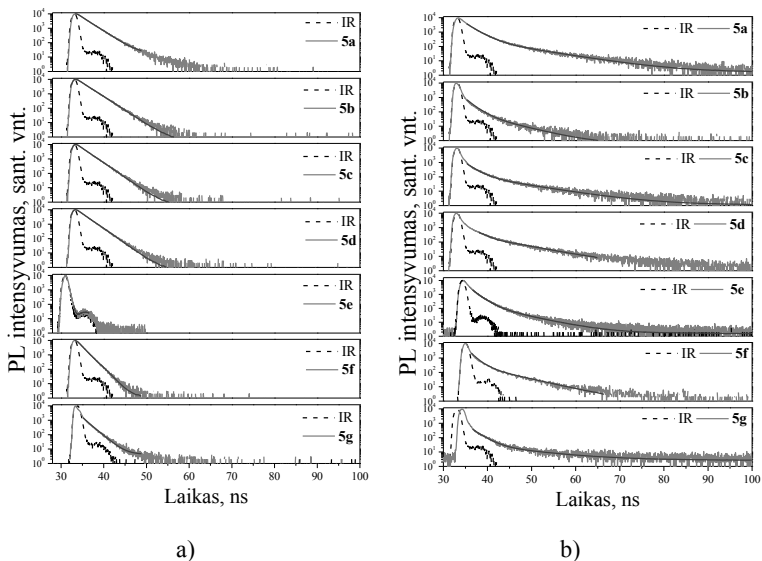
**2.14 pav.** Junginių **5a–5g** sluoksnių normalizuoti emisijos spektrai

Junginių sluoksnių sužadintos būsenos gesimui būdingi du gyvavimo trukmės komponentai, tuo tarpu tirpalams būdingas vienas komponentas (2.15 pav., 2.14 lentelė).

**2.14 lentelė.** Kompleksų **5a–g** sluoksnių fotofizikinių savybių duomenys

Junginys	$\lambda_{em}$ , nm	$\Phi$	$\tau$ , ns
<b>5a</b>	512	0,94	2,08; 8,83
<b>5b</b>	473	0,12	1,56; 5,66
<b>5c</b>	502	0,09	1,85; 8,79
<b>5d</b>	513	0,25	0,73; 7,51
<b>5e</b>	554	0,10	1,62; 6,11
<b>5f</b>	514	0,07	1,33; 6,35
<b>5g</b>	468	<0,01	1,94; 10,27

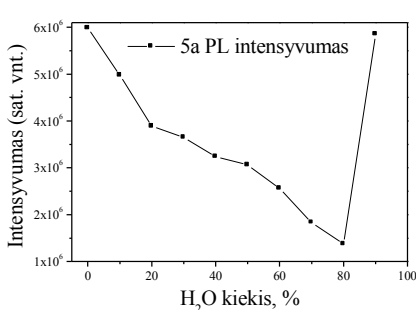
Dauguma tiriamų junginių sluoksnių pasižymėjo palyginti silpnomis fluorescencijos kvantinėmis išeigomis ( $\Phi = 0,07–0,25$ ), dėl agregacijos sukkelto emisijos gesinimo. Junginio **5g** tiek sluoksnis, tiek praskiestas tirpalas beveik nefluoresavo ( $\Phi < 0,01$ ). Priešingai, junginio **5a** sluoksnis pasižymėjo labai aukšta fluorescencine kvantine išeiga (0,94), kuri panaši su praskiestų tirpalų nepoliniuose tirpikliuose (toluene, DCM ir THF).



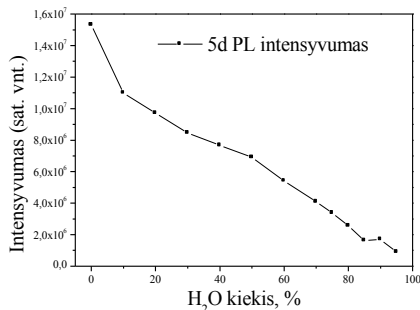
2.15 pav. Junginių **5a–5g** tirpalų THF (a) ir sluoksnių (b) sužadintos būsenos gesimo kreivės

Junginio **5a** fluorescencijos savybės tirtos šio junginio tirpalų įvairiuose THF ir vandens mišiniuose (**5a** tirpsta THF, bet netirpsta vandenyje). Fluorescencijos intensyvumas mažėjo vandens frakciją didinant iki 80%. Tačiau, kai vandens kiekis padidinamas iki 90%, stebimas dramatiškas fluorescencijos intensyvumo padidėjimas ir emisijos spalvos pokytis nuo mėlynos ( $\lambda_{em} = 454$  nm) iki žalios ( $\lambda_{em} = 508$  nm) (2.16 (a) pav. ). Šie pokyčiai atsiranda dėl agregatų susidarymo THF-vandens mišiniuose, todėl galima teigti, kad junginys **5a** pasižymi AIEE reiškiniu<sup>22</sup>.

Analoginis komplekso **5d** THF/H<sub>2</sub>O tirpaluose emisijos tyrimas (sluoksnyje  $\Phi = 25\%$ ) parodė, kad šiam kompleksui nėra būdinga AIEE (2.16 (b) pav.). Tai gali būti paaiškinama specifiniu molekulinio **5d** išsidėstymu, kietojoje būsenoje formuojasi dimerai, ko nepastebima boro komplekse **5a**.



a)



b)

**2.16 pav.** Junginių **5a** (a) ir **5d** (b) tirpalų emisijos intensyvumo priklausomybė nuo vandens koncentracijos tirpaluose

### 3. REZULTATŲ APIBENDRINIMAS IR IŠVADOS

1. Sumodeliuota, teoriniais metodais ištirta, susintetinta ir apibūdinta serija donorinių-akceptorinių karbazolo-chlorpiridino darinių, pasižyminčių mėlyna liuminescencija. Ištirtos jų fotofizikinės, terminės, elektrocheminės ir krūvininkų pernašos savybės.

1.1. Pasiūlyta paprasta, patogi ir ekonomiška sintezės strategija. Vienpakopio, aromatinio nukleofilinio pakeitimo reakcijose nenaudojant katalizatoriaus gauta iki 77 % produktų išeiga.

1.2. Junginiai pasižymi geru terminiu stabilumu (5% masės nuostolių temperatūra siekia 380 °C) ir sudaro molekulinis stiklus su stiklėjimo temperatūra intervale 93 °C – 134 °C.

1.3. Junginių jonizacijos potencialų, nustatytų elektronų fotoemisijos metodu, vertės išsidėsto intervale nuo 5,74 eV iki 5,88 eV.

1.4. Junginių sluoksnių skylių jūdriai siekia  $1 \times 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/Vs esant  $2 \times 10^5$  V/cm stiprio elektros laukui.

1.5. Junginių praskiestų tirpalų fotoluminescencijos spektrams būdinga žymi priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo ir maža fotoluminescencijos kvantinė išeiga (0,02 – 0,04). Kietų sluoksnių fotoluminescencijos kvantinė išeiga reikšmingai didesnė (iki 0,16). Tai rodo, kad šiems junginiams būdinga agregacijos sustiprinama emisija. Monopakeistas chlorpiridino darinys pasižymėjo termiškai aktyvuota uždelstąja tamsiai mėlyna fluorescencija su emisijos maksimumu ties 430 nm.

2. Sumodeliuoti, teoriniais metodais ištirti, susintetinti ir apibūdinti du nauji susuktos struktūros donoriniai-akceptoriniai feniltiltelį turintys karbazolo ir aromatinių imidų dariniai. Ištirtos jų terminės, elektrocheminės, fotofizikinės,

fotolektrinės ir krūvininkų pernašos savybės. Vienas iš junginių panaudotas, kaip spinduolis, formuojant organinį šviesos diodą.

2.1. Junginiams, kurių išeiga siekė iki 76%, gauti panaudota nebrangi ir paprasta trijų pakopų sintezė, nenaudojant katalizatorių.

2.2. Identifikuotas retas krūvio pernašos per nuotolį reiškinys.

2.3. Junginiai pasižymėjo geru terminiu stabilumu, jų terminės destruktijos pradžios temperatūros išsidėsto intervale nuo 280 °C iki 310 °C.

2.4. Susintetintų junginių jonizacijos potencialų ir giminingumo elektronui vertės atitinkamai išsidėsto intervaluose 6,03 – 6,09 eV ir 2,03 – 2,44 eV.

2.5. Junginiai pasižymi geba pernešti tiek skyles, tiek elektronus; skylių judris siekia  $4.9 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs, o elektronų –  $6.7 \times 10^{-4}$  cm<sup>2</sup>/Vs esant  $3 \times 10^5$  V/cm stiprio elektros laukui.

2.6. Karbazolo-ftalimido dariniai pasižymėjo agregacijos sustiprinama emisija ir termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija bei mažu singletinės-tripletinės energijų skirtumu – 0,03 eV.

2.7. Karbazolo-ftalimido darinys panaudotas, kaip spinduolis, formuojant nelegiruotą ir legiruotus organinius šviesos diodus. Maksimalus geriausio prietaiso skaitis siekia 8300 cd/m<sup>2</sup>, o įsijungimo įtampa 4,9 V, maksimalūs išorinis kvantinis, srovės bei galios efektyvumai yra 2,4 %, 6,6 cd/A ir 4,0 lm/W.

3. Teoriniais metodais ištirti septyni donoriniai-akceptoriai 1,3-tiazolo fragmentus turintys organboro kompleksai bei ištirtos jų elektrocheminės ir fotofizinės savybės.

3.1. Junginių jonizacijos potencialų ir giminingumo elektronui, nustatytų ciklinės voltamperometrijos metodu, vertės atitinkamai išsidėsto intervaluose 4,76 – 5,08 eV ir 2,20 – 2,95 eV.

3.2. Ištirtos junginių fotofizinės savybės ir nustatyta, kad:

- Junginiai pasižymi stipria fotoluminescencija mėlynos ir žydros spalvų regione, siaurais fluorescencijos spektrais su labai aukštomis praskiestų tirpalų fotoluminescencijos kvantinėmis išeigomis, ypač nepoliniuose tirpikliuose (iki 0,99). Junginių sluoksnių fotoluminescencijos kvantinės išeigos varijuoja nuo mažos iki vidutinės (<0,01 - 0,25), tačiau nepakeisto 1,3-tiazolo kompleksui ši vertė yra labai didelė (0,94).

- Nepakeisto 1,3-tiazolo kompleksui atitinkamais matavimais įrodyta agregacijos sustiprinama emisija.

- Junginių sužadintos būsenos praskiestų tirpalų fotoluminescencijos gyvavimo trukmės labai trumpos (nuo 0,64 ns iki 2,44 ns) o kietų sluoksnių tik nežymiai ilgesnės (nuo 0,73 ns iki 10,27 ns).

#### 4. LITERATŪRA

<sup>1</sup> ROUTLEDGE, R., A popular history of science (2nd ed.). *G. Routledge and Sons* [interactive]. 1881, p. 553. ISBN 0-415-38381-1. Access via the Internet:

<[https://books.google.lt/books?id=VO1HAAAIAAJ&pg=PA553&redir\\_esc=y&hl=lt](https://books.google.lt/books?id=VO1HAAAIAAJ&pg=PA553&redir_esc=y&hl=lt)>

<sup>2</sup> STEUART, W., et al. Special Reports: Telephones and Telegraphs 1902. *Washington D.C.: U.S. Bureau of the Census* [interactive]. 1906, pp. 118–119. Access via the Internet: <[https://books.google.lt/books?id=xcpAAAAYAAJ&pg=PA118&dq=%22wireless+telegraphy&redir\\_esc=y#v=onepage&q=%22wireless%20telegraphy&f=false](https://books.google.lt/books?id=xcpAAAAYAAJ&pg=PA118&dq=%22wireless+telegraphy&redir_esc=y#v=onepage&q=%22wireless%20telegraphy&f=false)>

<sup>3</sup> GUARNIERI, M., Trailblazers in Solid-State Electronics [Historical]. *IEEE Industrial Electronics Magazine* [interactive]. 2011, Vol. 5(4), 46–47. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1109/mie.2011.943016>>

<sup>4</sup> TYNE, G., The Saga of the Vacuum Tube, Part 6. *Radio News. Chicago, IL: Ziff-Davis*. 1943, Vol. 30 (3): 26–28, 91.

<sup>5</sup> LOSSEV, O., (1928). CII. Luminous carborundum detector and detection effect and oscillations with crystals. *The London, Edinburgh, and Dublin Philosophical Magazine and Journal of Science* [interactive]. 1928, Vol. 6(39), 1024–1044. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1080/14786441108564683>>

<sup>6</sup> November 17 – December 23, 1947: Invention of the First Transistor. *American Physical Society News* [interactive]. 2000, Vol. 9, 10. Access via the Internet: <<https://www.aps.org/publications/apsnews/200011/history.cfm>>

<sup>7</sup> TANG, C.W., and VANSLYKE, S.A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* [interactive]. 1987, Vol. 51 (12), 913. Access via the Internet:

<<http://scitation.aip.org/content/aip/journal/apl/51/12/10.1063/1.98799>>

<sup>8</sup> KUEHNE, A.J.C., and GATHER, M.C. (2016). Organic Lasers: Recent Developments on Materials, Device Geometries, and Fabrication Techniques. *Chemical Reviews* [interactive]. Vol. 116 (21), 12823–12864. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00172>>

<sup>9</sup> UOYAMA, H., et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature* [interactive]. 2012, Vol. 492 (7428), 234–238. Access via the Internet:

<<http://www.nature.com/doifinder/10.1038/nature11687>>.

<sup>10</sup> FÖRSTER, and T., KASPER, K. Ein konzentrationsumschlag der fluoreszenz. *Z. Phys. Chem. (Muenchen, Ger.)* 1954, Vol. 1, 275–277. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1002/bbpc.19550591018>>

<sup>11</sup> AMBROSE, J. F., and NELSON, R. F. Anodic Oxidation Pathways of Carbazoles. *Journal of The Electrochemical Society* [interactive]. 1968, Vol. 115 (11), 1159. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1149/1.2410929>>

<sup>12</sup> IRGASHEV, R. A., et al. Synthesis and properties of new  $\pi$ -conjugated imidazole/carbazole structures. *Dyes and Pigments* [interactive]. 2017, Vol. 141, 512–520. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.03.008>>



<sup>13</sup> REIG, M., et al. Easy accessible blue luminescent carbazole-based materials for organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* [interactive]. 2017, Vol. 137, 24–35. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.09.062>>

<sup>14</sup> KARPICZ, R., et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *The Journal of Chemical Physics* [interactive]. 2011, Vol. 134 (20), 204508. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1063/1.3594047>>

<sup>15</sup> HONG, Y., et al. Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews* [interactive]. 2011, Vol. 40 (11), 5361. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1039/C1CS15113D>>

<sup>16</sup> XU, S., et al. An Organic Molecule with Asymmetric Structure Exhibiting Aggregation-Induced Emission, Delayed Fluorescence, and Mechanoluminescence. *Angewandte Chemie International Edition* [interactive]. 2014, Vol. 54 (3), 874–878. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1002/anie.201409767>>

<sup>17</sup> BRETON, G. W., and CRASTO, C. J. Substituted 2-(Dimethylamino)biphenyl-2'-carboxaldehydes as Substrates for Studying  $n \rightarrow \pi^*$  Interactions and as a Promising Framework for Tracing the Bürgi–Dunitz Trajectory. *The Journal of Organic Chemistry* [interactive]. 2015, Vol. 80 (15), 7375–7384. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.5b00766>>

<sup>18</sup> SHIMIZU, M., et al. Twisting strategy applied to N,N-diorganoquinacridones leads to organic chromophores exhibiting efficient solid-state fluorescence. *Tetrahedron Letters* [interactive]. 2011, Vol. 52 (32), 4084–4089. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2011.05.087>>

<sup>19</sup> SHIMIZU, M., et al. 1,4-Bis(alkenyl)-2,5-dipiperidinobenzenes: Minimal Fluorophores Exhibiting Highly Efficient Emission in the Solid State. *Angewandte Chemie International Edition* [interactive]. 2009, Vol. 48 (20), 3653–3656. Access via the Internet: <<https://doi.org/10.1002/anie.200900963>>

<sup>20</sup> POTOPNYK, M. A., et al. N,O  $\pi$ -Conjugated 4-Substituted 1,3-Thiazole BF<sub>2</sub> Complexes: Synthesis and Photophysical Properties. *The Journal of Organic Chemistry* [interactive]. 2018, Vol. 83 (3), 1095–1105. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.joc.7b02239>>

<sup>21</sup> WU, Y.-Y., et al. Large Stokes Shift Induced by Intramolecular Charge Transfer in N,O-Chelated Naphthyridine–BF<sub>2</sub> Complexes. *Organic Letters* [interaktivys]. 2012, Vol. 14 (20), 5226–5229. Access via the Internet: <<http://doi.org/10.1021/ol302347m>>

## MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Straipsniai paskelbti *Clarivate Analytics web of Science* duomenų bazės leidiniuose, turinčiuose citavimo indeksą:

1. Y. Danyliv, R. Lytvyn, D. Volyniuk, O. Bezikonnyi, I. Hladka, J. V. Gražulevičius. Derivatives of carbazole and chloropyridine exhibiting aggregation induced emission enhancement and deep-blue delayed fluorescence. *Dyes. Pigm.*, 2018; 149, 588–596.
2. M. Potopnyk, R. Lytvyn, Y. Danyliv, M. Ceborska, O. Bezikonnyi, D. Volyniuk, J. V. Gražulevičius. N,O  $\pi$ -Conjugated 4-Substituted 1,3-Thiazole BF<sub>2</sub> Complexes: Synthesis and Photophysical Properties. *J. Org. Chem.*, 2018; 83 (3), 1095–1105.

### Konferencijų pranešimų medžiagoje:

1. Danyliv, Yan; Lytvyn, R.; Volyniuk, Dmytro; Bezikonnyi, Oleksandr; Gražulevičius, Juozas Vidas. Novel donor-acceptor-donor materials based on difluorobenzene acceptor unit // **Baltic polymer symposium 2017**, Tallinn, Estonia, 20-22 September, 2017 / Tallinn : TTU. 2017, p. 77.
2. Danyliv, Yan; Lytvyn, Roman; Volyniuk, Dmytro; Hladka, Iryna; Bezikonnyi, Oleksandr; Gražulevičius, Juozas Vidas. Hexafluorobenzene donor-acceptor-donor materials: synthesis and properties // State of the Art in Organic-only TADF OLEDs. From Theory to Applications: **XXIInd International Krutyn Summer School 2017** Krutyń, Masurian Lake District, Poland, May 21-27, 2017 / 2017, p. 45.
3. Danyliv, Yan; Lytvyn, Roman; Volyniuk, Dmytro; Bezikonnyi, Oleksandr; Gražulevičius, Juozas Vidas. One-step synthesis of donor-acceptor derivatives of pentachloropyridine, their modification and photophysical properties // **Baltic polymer symposium 2016** : Klaipėda, Lithuania, September 21-24, 2016 : programme and abstracts / 2016. ISBN 9786090212356. p. 80.
4. Danyliv, Yan; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Carbazolyli-containing imides as emitters with through-space charge-transfer: synthesis and properties // **The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices**, Igalo, Montenegro, August 27-31, 2018 : Book of abstracts / 2018. p. 140.

5. Danyliv, Yan; Lytvyn, Roman; Bagdžiūnas, Gintautas; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis and properties of 2-(9h-carbazol-9-yl)aniline imides : Y. Danyliv, R. Lytvyn, G. Bagdžiūnas, D. Volyniuk, J.V. Gražulevičius // Molecular crystals and liquid crystals : the jubilee 10th international conference on electronic processes in organic and inorganic materials, **ICEPOM-10**, May 23- 27, 2016, Ternopol, Ukraine. Oxon : Taylor & Francis. ISSN 1542-1406. 2016, p. 48.
6. Danyliv, Yan; Lytvyn, Roman; Bagdžiūnas, Gintautas; Kostiv, Nataliya; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. The convenient synthesis of carbazole substituted pyridines and their photophysical properties // **Baltic polymer symposium 2015** : Sigulda, Latvia, September 16-18 : programme and proceedings / 2015. ISBN 9789934542121. p. 155.

## INFORMACIJA APIE AUTORIŲ

Vardas, Pavardė: Yan Danyliv  
 Gimimo data 1992 07 07  
 El. pašto adresas yan.danyliv@gmail.com

### Išsilavinimas:

2009 – 2014 Chemijos magistro studijos Ivan Franko nacionaliniame Lvovo universitete, Lvovas, Ukraina  
 2014 – 2018 Medžiagų inžinerijos krypties doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete

### Darbo patirtis:

2016 04 – 2016 05 Projekto „Organinių puslaidininkių tyrimo kompetencijos centras (CEOSeR)“ mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje  
 2018 08 – 2019 08 Projekto „Kambario temperatūroje fosforescuojančios organinės medžiagos sensoriams (HEROS)“ mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje  
 2018 08 – dabar Projekto „Baltų šviesos diodų kūrimas, naudojant multi-ekspleksinius emiterius (OWEX)“ mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje

## **PADEKA**

Dėkoju darbo vadovui prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už konsultacijas, vertingus patarimus, idėjas ir begalinę paramą.

Dr. Dmytro Volyniuk (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) dėkingas už vertingas mokslines konsultacijas, krūvininkų pernašos ir fotoelektronų emisijos matavimus, ODED-ų suformavimą bei pagalbą interpretuojant fotofizikinių savybių rezultatus.

Doktorantei Iryna Hladka (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) nuoširdžiai dėkingas už pagalbą atliekant ciklinės voltemperometrijos matavimus, naudingus patarimus, idėjas ir didelę moralinę paramą.

Dr. Roman Lytvyn (Ivan Franko nacionalinis Lvovo universitetas, Lvovas, Ukraina) – už konsultacijas, naudingus patarimus, idėjas bei pagalbą atliekant junginių sintezę.

Dr. Mykhaylo Potopnyk (Lenkijos mokslų akademijos Organinės chemijos institutas) dėkingas už efektyvų bendradarbiavimą.

Dr. Khrystyna Ivaniuk (Lvovo nacionalinis politechnikos universitetas, Lvovas, Ukraina) ir doktorantui Oleksandr Bezikonny (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) – už konsultacijas ir prietaisų formavimą.

Dr. Jūratei Simokaitienei (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) dėkingas už terminių savybių matavimus.

Dr. Audriui Bučinskui (Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedra) – už masės spektrometrijos matavimus.

Dr. Tomui Matulaičiui, Dr. Nadzeya Kukhta, Dr. Aušrai Tomkevičienei, Dr. Jonui Keruckui, Dr. Rasai Keruckienei, Dr. Viktorijai Andrulevičienei, Dr. Monikai Čekavičiūtei, Eglei Jatautienei, doktorantams Galyna Sych, Xiaofen Tan, Ramin Pashazadeh, Gintarei Grybauskaitei-Kaminskienei, Uliana Tsiko, Hranush Durgaryan, Sandra Korychenska ir kitiems kolegoms dėkingas už draugišką atmosferą.

## **ABSTRACT**

During last few decades researchers are highly interested in development of the novel organic materials suitable for application in OLEDs and other optoelectronic devices, due to high interest from industry. To achieve state-of-the-art OLED performance, organic materials have to fulfill a number of requirements such as: thermal and electrochemical stability, suitable morphological properties of their layers and appropriate photophysical and charge-transporting properties. Implementation of recently discovered phenomena of thermally activated delayed

fluorescence (TADF)<sup>9</sup> and aggregation induced emission enhancement (AIEE)<sup>10</sup> is highly recommended to achieve the best performance and cost-effectiveness of organic-light emitting devices. In addition, costs of fabrication is of great importance in utilizing of organic materials in electronics. Due to high industry demands, production cost of the OLEDs still remains relatively high and any possible solution of this issue will be crucial for the wide application of OLED technology. Taking these considerations into account, importance of the investigations related to the design and synthesis of novel materials with improved physical properties, cost-effectiveness and suitable for application in highly efficient OLEDs is very high.

**The aim of this work was** design, synthesis and investigation of physical properties of new low-molar-mass donor-acceptor heterocyclic organic electroactive compounds demonstrating aggregation-induced emission enhancement with the potential application in OLEDs.

**The tasks set for the achievement of the above stated aim:**

- Design, synthesis and investigation of physical properties of carbazole-substituted chloropyridines and analysis of the influence of the number of carbazolyl- moieties on physical properties.
- Design, synthesis and investigation of physical properties of phenyl linked carbazole-imide derivatives with different acceptor nature.
- Investigation of photophysical and electrochemical properties and structure-properties relationship of the 1,3-thiazole-based organoboron complexes.
- Theoretical quantum chemical calculations and structural analysis of abovementioned materials and estimation of applicability of the studied materials in electroluminescent devices.

**The key statements of the doctoral dissertation:**

- Presence of strong acceptor with structural units which restricts intramolecular rotations and vibrations in low-molar mass donor-acceptor materials allows to achieve combination of thermally-activated delayed fluorescence (TADF) and aggregation-induced emission enhancement.
- 1,3-Thiazole-based organoboron complexes exhibit very high photoluminescence quantum yields with sharp peaks of emission.
- Carbazole-imide donor-acceptor materials demonstrate thermally-activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission enhancement properties with intramolecular charge-transfer implemented through space.

**The novelty of the work:**

- New carbazole-chloropyridine donor-acceptor TADF/AIEE materials were designed, synthesized and characterized.

- Novel carbazole-imide conjugates displaying through-space charge transfer and exhibiting TADF and AIEE phenomena, were designed, synthesized, characterized and applied in OLED.
- Structure-properties relationship, photophysical and electrochemical properties of new 1,3-thiazole-based organoboron complexes were investigated by theoretical and experimental tools for the first time.

### Conclusions:

1. A series of deep-blue emitting twisted donor-acceptor carbazole-chloropyridine conjugates were designed, theoretically investigated, synthesized and characterized. Their photophysical, thermal, electrochemical, photoelectrical and charge-transporting were investigated.

1.1. Simple, convenient and cost-effective design strategy based on single-step catalyst-free nucleophilic aromatic substitution was proposed to achieve yields up to 77%.

1.2. The materials demonstrated moderate to excellent thermal stability (up to  $T_d = 380\text{ }^\circ\text{C}$ ) and ability of glass-forming with glass transition temperatures in the range of  $93\text{ }^\circ\text{C} - 134\text{ }^\circ\text{C}$ .

1.3. Ionization potential values of the materials measured by photoelectron emission spectroscopy were found to be in range from 5.74 eV to 5.88 eV.

1.4. The layers of the compounds demonstrated hole drift mobility values of  $1 \times 10^{-5}\text{ cm}^2/\text{Vs}$  at electric field  $2 \times 10^5\text{ V/cm}$ .

1.5. Dilute solutions of the compounds demonstrated significant dependence of the photoluminescence wavelength on the solvent polarity and relatively low photoluminescence quantum yield (0.02 – 0.04) which, however, significantly increases in solid state (up to 0.16) which indicates aggregation induced emission enhancement; monosubstituted chloropyridine derivative exhibited deep blue thermally activated delayed fluorescence with emission intensity maximum at 430 nm.

2. Two new twisted donor-acceptor phenyl-linked carbazole-aromatic imide derivatives were designed, theoretically investigated, synthesized and characterized. Their thermal, electrochemical, photophysical, photoelectric and charge-transporting properties were examined. Organic light-emitting device was fabricated applying one of the material as emitter.

2.1. Inexpensive and simple synthetic pathway based on three-step catalyst-free synthesis was implemented to obtain these materials with the yields up to 76%.

2.2. Structural analysis revealed uncommon charge transfer through space mechanism.

2.3. The materials exhibited good thermal stability with initial decomposition temperatures situated in the range of  $280\text{ }^\circ\text{C} - 310\text{ }^\circ\text{C}$ .

2.4. Ionization potentials and electron affinities of the materials were found to be in the range of 6.03 eV – 6.09 eV and 2.03 – 2.44 eV, respectively.

2.5. The compounds exhibited capability of transporting both holes and electrons with hole mobility of  $4.9 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  and electron mobility of  $6.7 \times 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  at an electric field of ca.  $3 \times 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$ .

2.6. Carbazole-phthalimide derivative demonstrated aggregation induced emission enhancement and thermally activated thermally activated delayed fluorescence with very low value of singlet-triplet energy splitting of 0.03 eV.

2.7. Carbazole-phthalimide derivative was used as emitter in fabrication of the series of doped and non-doped organic light-emitting devices. The best device showed turn on voltage of 4.9 V, maximum external quantum efficiency of 2.4%, maximum current efficiency of 6.6 cd/A and maximum power efficiency of 4.0 lm/W with maximum brightness of 8300 cd/m<sup>2</sup>.

3. Seven donor-acceptor 1,3-thiazole-based organoboron complexes were theoretically and structurally investigated, their electrochemical and photophysical properties were examined.

3.1. Ionization potentials and electron affinities were established by cyclic voltammetry technique and ranged from 4.76 to 5.08 eV and from 2.20 to 2.95 eV, respectively.

3.2. Photophysical properties and structure-properties relationship of the materials were investigated and the following results were obtained:

- Compounds demonstrate strong and sharp photoluminescence, generally situated in blue and sky-blue region with very high quantum yields observed for dilute solutions, in especially for those in non-polar solvents (up to 0.99). Photoluminescence quantum yields of the solid films were found to be from low to moderate (<0.01 – 0.25), however for the unsubstituted 1,3-thiazole-based complex it was found to be very high (0.94). Such behavior very analyzed and explained by structural analysis of molecular packing.

- In addition, unsubstituted 1,3-thiazole-based complex were examined on the presence of aggregation-induced emission, which was proved by corresponding measurements.

- Excited-state lifetimes were found to be extremely low in the dilute solutions (from 0.64 ns to 2.24 ns) and low in solid-state films (from 0.73 ns to 10.27 ns).

UDK 547.7 + 621.383.52](043.3)

SL344. 2019-09-13 2 leidyb. apsk. l. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249 Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424 Kaunas