

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

GALYNA SYCH

NAUJŲ INTRAMOLEKULINIŲ IR TARPMOLEKULINIŲ SISTEMŲ
DONORAS-AKCEPTORIUS KŪRIMAS IR APIBŪDINIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Technologijos mokslai, medžiagų inžinerija (T 008)

2020, Kaunas

Disertacija parengta 2015–2019 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).

Mokslinis konsultantas :

Dr. Jūratė SIMOKAITIENĖ (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (T 008)

Redagavo:

Aurelija Gražina Rukšaitė (Leidykla „Technologija“)

Medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Sigitas TAMULEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija, T 008) – pirmininkas;

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);

Dr. Aurimas VYŠNIAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, Gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. Dolores VELASCO (Barselonos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame medžiagų inžinerijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2020 m. kovo 9 d. 10.00 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 2020 m. vasario 9 d. Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Šviesa yra būtina visiems – tiek mikroorganizmams, tiek žmonėms. Šviesa pasiekia giliausius mūsų planetos kampelius. Net ir absoliučioje tamsoje šviesa gali atsirasti dėl bioluminescencinių būtybių metabolizmo procesų. Liuminescencija (lot. *lumen* – šviesa ir *escentia* – procesas) yra apibrėžiama kaip šviesos emisija, elektromagnetinės bangos, kurias sukelia cheminės reakcijos, elektros energija, subatominiai judesiai ir kt. (1). Šviesos prigimtis buvo viena didžiausių paslapčių ankstyvaisiais laikais, pradedant Izaoko Niutono palaikyta korpuskuliariąja teorija ir baigiant Alberto Einšteino originalia šviesos kaip dalelės – fotono – koncepcija (2, 3).

Žmonija, ypač mokslininkai, visada siekia naujų žinių ir gyvenimo kokybės tobulinimo, pradedant nuo pirmojo dirbtinio šviesos šaltinio – ugnies ir baigiant dabartiniu pažangaus mokslo ir technologijų amžiumi.

Pastebimas laipsniškas mokslo vystymasis ir tobulėjimas, atsižvelgiant į pasaulio rinkos poreikius, kuriant naujas veiksmingas, patikimas ir tvarias kietakūnes apšvietimo technologijas. Pasiektas didelis optoelektroninių prietaisų, tokių kaip organiniai šviesos diodai (toliau – OLED), efektyvumas (4, 5). Palyginti naujos, mažai energijai imlių OLED-ų koncepcijos, sukurtos devintojo dešimtmečio pabaigoje, rezultatas – technologijos šuolis, komerciškai realizuotas didelio ploto išmaniųjų telefonų ir televizorių ekranuose (8). Grynai organinių spinduolių kaip pagrindinių OLED-ų komponentų panaudojimas padarė juos patrauklia alternatyva toksiškiems retų metalų (iridžio, platinos ir kt.) dariniams, naudojamiems fosforescuojančiuose OLED-uose. Trečiosios kartos OLED, kuriuose naudojami efektyvūs spinduoliai, pasižymintys termiškai aktyvuojamąja uždelstąja fluorescencija (toliau – TADF) (6, 7), išsiskiria dideliu efektyvumu ir nedidele kaina. OLED-ai, suformuoti panaudojant organinius TADF spinduolius, leidžia eksploatuoti tripletinius eksitonus, juos konvertuojant į singletinius eksitonus. Nepaisant to, OLED-ai vis dar turi įvairių trūkumų: trumpas gyvavimo laikas ir prastas mėlynų prietaisų stabilumas, jautrumas drėgmei ir palyginti dideli gamybos kaštai. Tikslingas naujų organinių medžiagų, skirtų OLED-ams, kūrimas gali leisti pagerinti prietaisų stabilumą ir efektyvumą. Toliau tobulinant OLED-us, reikia lengvai sintetinamų naujų organinių mėlynų spinduolių, pasižyminčių aukštu liuminescencijos kvantiniu našumu ir terminiu stabilumu.

Šio **darbo tikslas** – naujų bipolinių junginių bei sistemų su intramolekuline ir tarpmolekuline krūvio pernaša, skirtų OLED-ams, kūrimas, sintezė bei palyginamoji junginių savybių analizė, paremta teoriniais skaičiavimais.

Tikslui pasiekti buvo suformuluoti šie **uždaviniai**:

- Sumodeliuoti ir susintetinti naujus monomerus ir atitinkamus polimerus, turinčius akceptorinį tetrafluorbenzeno fragmentą, bei atlikti jų palyginamuosius tyrimus.

- Susintetinti naujus tetrafluorfenilkarbazolo ir tri/tetrafeniletileno darinius, pasižyminčius agregacijos sustiprinta emisija (toliau – AIEE), ir ištirti jų pritaikomumą OLED-uose.
- Sumodeliuoti, susintetinti ir charakterizuoti naujus izomerinius chinolino ir fenilkarbazolo bipolinius darinius, pasižyminčius universaliomis eksipleksų sudarymo savybėmis.
- Susintetinti ir ištirti donorinius-akceptorinius ir donorinius- π -akceptorinius junginius, pasižyminčius mechanochrominėmis savybėmis ir termiškai aktyvinama uždelstą fluorescenciją.
- Sumodeliuoti, susintetinti ir ištirti eksipleksus sudarančių ciankarbazolil darinių seriją.

Darbo naujumas:

- Susintetinta serija naujų donorinių-akceptorinių monomerų. Atitinkami polimerai gauti radikalinės polimerizacijos būdu. Ištirta junginių struktūros įtaka jų fotofizikinėms, elektrocheminėms ir terminėms savybėms.
- Susintetinti ir ištirti nauji termiškai stabilūs tetrafluorfenilkarbazolo ir tri/tetrafeniletileno dariniai, pasižymintys agregacijos indukuotu emisijos suintensyvėjimu. Suformuoti eksipleksų emisija paremti organiniai šviesos diodai, kuriuose vienas ar du legiruoti emisiniai sluoksniai sudaryti panaudojant tetrafeniletetil fragmentą turintį junginį; šie prietaisai pasižymėjo daugiau nei 50% didesniu išoriniu kvantiniu efektyvumu, palyginti su atitinkamo nelegiruoto prietaiso efektyvumu.
- Susintetinti ir apibūdinti nauji bipoliniai, termiškai stabilūs 9-fenilkarbazolio ir chinolino dariniai, sudarantys mėlyna emisija pasižymintį eksipleksą su akceptoriumi bei oranžine emisija pasižymintį eksipleksą su donoru. Suformuoti paprasti nelegiruoti baltai šviečiantys organiniai šviesos diodai, paremti sąlyčio paviršių eksipleksinėmis emisijomis.
- Susintetinti ir ištirti nauji chinolino ir di-*tret*-butilfentiazino dariniai, pasižymintys mechanochrominėmis savybėmis ir termiškai aktyvinama uždelstą fluorescenciją.
- Susintetinti ir ištirti trys nauji eksipleksus sudarantys bei termiškai aktyvinama fluorescencija pasižymintys ciankarbazolo dariniai.

Autorės indėlis:

Autorė sumodeliavo, susintetino, išgrynino ir apibūdino penkias naujas junginių serijas. Autorė taip pat atliko junginių teorinius tyrimus. Autorė išanalizavo diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos, termogravimetrinės analizės,

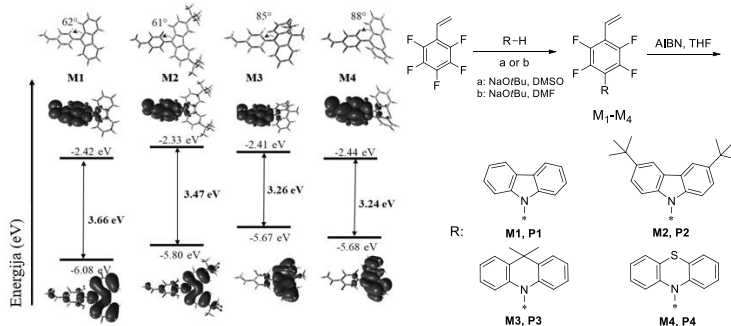
monokristalų bei miltelių rentgeno spindulių difrakcijos (toliau – XRD) ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijų rezultatus. Be to, autorė atliko ir išanalizavo ciklinės voltametrijos ir fotofizikinių matavimų rezultatus. Monokristalų XRD matavimai atlikti bendradarbiaujant su Audriumi Bučinsku (Kauno technologijos universitetas) ir Ramin Pashazadeh (Kauno technologijos universitetas). Miltelių XRD matavimai atlikti padedant Algirdui Lazauskui (Kauno technologijos universitetas). Kietųjų mėginių jonizacijos potencialų ir krūvininkų pernašos matavimus atliko dr. Dmytro Volyniuk (Kauno technologijos universitetas), o jų rezultatus išanalizavo autorė. Skyriuje „Rezultatai ir jų aptarimas“ aprašyti OLED-ai sukurti bendradarbiaujant su dr. Dmytro Volyniuk (Kauno technologijos universitetas) ir Oleksandr Bezvikonnyi (Kauno technologijos universitetas).

2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1. Donoriniai-akceptoriniai monomerai ir polimerai, turintys tetrafluorstireno fragmentus

2.1.1. Sintezė ir teoriniai tyrimai

Tikslinių monomerų ir polimerų sintezė bei struktūros pavaizduotos 1 schemeje. Tetrafluorstireno fragmentus turintys monomerai susintetinti nukleofilinės reakcijos metu, pakeičiant fluorą NH-heterociklu, esant vidutiniai išeigai. Monomerų radikalinė polimerizacija atlikta naudojant azodiizobutironitrilo (AIBN) iniciatorių.



1 schema. Monomerų M1-M4 ir polimerų P1-P4 sintezės schema ir optimizuotos geometrinės struktūros (DFT B3LYP/6-31 G** vakuumė)

Geometrinės struktūros optimizuotos pagrindinėje elektroninėje būsenoje, naudojant tankio funkcinę teoriją (DFT), 6–31 G** lygyje vakuumė. Monomerų M1-M4 žemiausios laisvos molekulinės orbitalės (toliau – LUMO)

pasiskirsčiusios tetrafluorstireno fragmente dėl akceptorinių fluoro atomų, tai lėmė monomerų serijos giminingumo elektronui verčių panašumą (2,33–2,44 eV). Remiantis teoriniais skaičiavimais, susisukimo kampai tarp donorų fragmentų ir akceptorinio tetrafluorstireno fragmentų svyruoja nuo 61° iki 88°, mažiausias kampas būdingas karbazolo fragmentą turinčiam monomerui M2, o didžiausias – fentiazino fragmentą turinčiam monomerui M4. Karbazolilpakeisti junginiai M1 ir M2 pasižymi mažesniu susisukimo kampu tarp donorių ir akceptorinių fragmentų (atitinkamai 61° ir 62°), todėl matomas didesnis aukščiausių užimtų molekulinio orbitalių (toliau – HOMO) ir LUMO persidengimas. HOMO yra delokalizuosas ne tik ant elektron donorinio karbazolo fragmento, bet ir ant stireno.

2.1.2. Elektrocheminės savybės

Atlikti susintetintų monomerų ir polimerų matavimai ciklinės voltamperometrijos (toliau – CV) metodu. Monomerų ir polimerų jonizacijos potencialo (toliau – IP_{CV}) vertės atitinkamai išsidėsto intervaluose 5,32–5,81 eV ir 5,30–5,93 eV. Monomerų ir polimerų giminingumo elektronui (toliau – EA_{CV}) vertės, apskaičiuotos CV matavimų metu, yra panašios ir svyruoja nuo 2,41–2,50 eV iki 2,26–2,41 eV (1 lentelė).

1 lentelė. Junginių M1–M4 ir P1–P4 elektrocheminės ir optinės savybės

Junginys	E_{ox} V	E_{red} V	IP_{CV} , eV	EA_{CV} , eV	E_{g}^{elc} , eV	$E_{g,sluoksni}^{opt}$, eV
M1	1,01	–2,32	5,81	2,41	3,40	3,57
P1	1,13	–2,49	5,93	2,31	3,60	3,62
M2	1,07	–2,30	5,87	2,50	3,37	3,43
P2	0,97	–2,42	5,77	2,38	3,39	3,47
M3	0,81	–2,37	5,61	2,43	3,18	3,31
P3	0,80	–2,54	5,60	2,26	3,34	3,42
M4	0,52	–2,32	5,32	2,48	2,84	2,99
P4	0,50	–2,39	5,30	2,41	2,89	3,24

E_{ox}/E_{red} – oksidacijos/redukcijos pradžia; IP_{CV} – jonizacijos potencialas, apskaičiuotas $IP_{CV} = |e| (4,8 + E_{ox})$; EA_{CV} – giminingumas elektronui, apskaičiuotas $EA_{CV} = |e| (4,8 + E_{red})$; E_{g}^{elc} – elektrocheminės juostos tarpas, apskaičiuotas $E_{g}^{elc} = IP_{CV} - EA_{CV}$; $E_{g,sluoksni}^{opt} = 1240/\lambda_{abs, pradzio, sluoksni}$; $E_{HOMO} = E_{LUMO}$ – teoriškai apskaičiuotos HOMO ir LUMO energijos; $E_{g}^{teor} =$ energetinės juostos tarpas, apskaičiuotas teoriškai naudojant B3LYP/6-31G**.

Monomerų ir polimerų energetinės juostos tarpų (toliau – E_{g}^{elc}) vertės, apskaičiuotos kaip skirtumas tarp IP_{CV} ir EA_{CV} , atitinkamai išsidėsto intervaluose nuo 2,84 iki 3,40 eV ir nuo 2,89 iki 3,60 eV. E_{g}^{elc} vertės didėjo sekose M4 < M3 < M2 < M1 ir P4 < P3 < P2 < P1, tai atitinka donorinių fragmentų elektronų donorinės gebos padidėjimą.

2.1.3. Terminės savybės

Susintetintų perfluorstireno fragmentus turinčių monomerų (M1–M4) ir atitinkamų polimerų (P1–P4) terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau – DSK) ir termogravimetrinės analizės (toliau – TGA) metodais. Monomerai pasižymėjo vidutiniu terminiu stabilumu, jų masės 5% nuostolio temperatūra išsidėsto nuo 194 iki 237 °C. O polimerų terminis stabilumas yra daug didesnis. Jų masės 5% nuostolio temperatūra išsidėsto intervale nuo 366 iki 411 °C (2 lentelė). Monomerai M1–M4 išskirti kaip kristalinės medžiagos, kurių DSK pirmojo kaitinimo metu nustatytos endoterminės lydymosi smailės temperatūriniam intervale nuo 108 iki 225 °C.

2 lentelė. Monomerų ir polimerų terminės charakteristikos

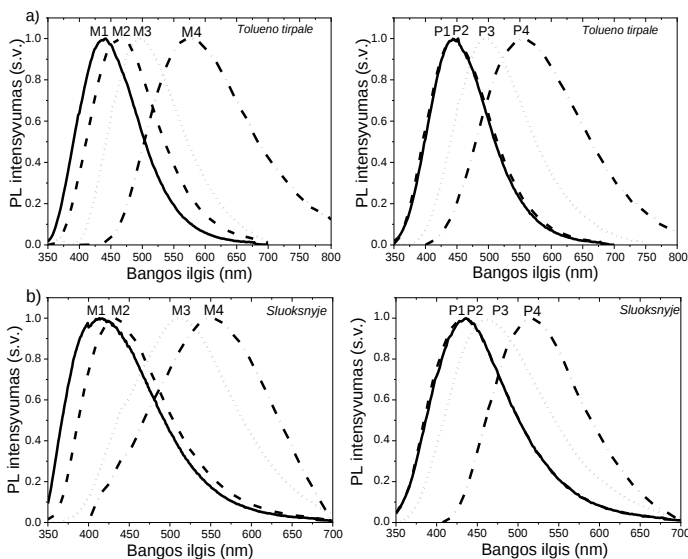
Monomeras / polimeras	T_{st}^a	T_{lyd}^a	T_d^b
M1 / P1	–/ 215	108 / –	194 / 411
M2 / P2	–/ 247	225 / –	237 / 392
M3 / P3	–/ 211	138 / –	210 / 366
M4 / P4	–/ 174	128 / –	213 / 387

T_{st} – stiklėjimo temperatūra; T_{lyd} – lydymosi temperatūra; T_d – masės 5% nuostolio temperatūra. ^a Nustatyta DSK metodu, skenavimo dažnis 10 °C/min, azoto atmosferoje. ^b Nustatyta TGA, skenavimo dažnis 20 °C/min, azoto atmosferoje.

2.1.4. Fotofizikinės savybės

Skirtingų donorinių fragmentų prijungimas tetrafluorstireno ir politetrafluorstireno struktūrų *para*-pozicijoje leidžia pakeisti junginių energetinių lygmenų tarpus, taip pakeičiant jų fotofizikines savybes. Monomerų ir polimerų tirpalų santykinai poliniame toluene bei sluoksnių liuminescencijos (toliau – PL) spektrai pateikti 1 pav. Monomerų tirpalų emisijos maksimumai slenkasi ilgesnių bangų pusėn $M1 < M2 < M3 < M4$ seka. Šis dėsniumas atitinka donorinių savybių efektyvumo didėjimą sekoje karbazolas < 3,6-di-*tret*-butilkarbazolas < 9,9-dimetilakridanas < fentiazinas (8). Tos pačios tendencijos pastebėtos vertinant monomerų sluoksnių fluorescencijos spektrus (1 pav. (b)). Polimerų tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai pasižymi panašia tendencija. Emisijos maksimumai slenkasi bathochromiškai seka: $P1 = P2 < P3 < P4$. Iš keturių tirtų monomerų *tert*-butilkarbazolilpakeisto monomero M2 sluoksniui būdingas didžiausias fluorescencijos kvantinis našumas (toliau – *PLQY*) – 22%. O šio junginio tetrahidrofurano (toliau – THF) tirpale *PLQY* siekia 10%. Atitinkamas polimeras P2 pasižymėjo aukščiausiu *PLQY* verte 9% sluoksnyje tarp polimerų. O karbazolo fragmentus turinčių polimerų P2 ir P1 THF tirpalų *PLQY* yra panašūs ir siekia 11%. Monomerai ir polimerai, turintys stiprius

donorinius fentiazino (M4, P4) bei akridano (M3, P3) fragmentus, pasižymėjo mažesniu $PLQY$ – nuo 1 iki 4% (3 lentelė).



1 pav. Monomerų ir polimerų tolueno tirpalų (10^{-5} M) (a) ir sluoksnių (b) liuminescencijos spektrai ($\lambda_{exc}=330$ nm)

3 lentelė. Monomerų ir polimerų fotofizikinės savybės

Junginys	$\lambda_{PL, THF}$, nm	$\lambda_{PL, Tol}$, nm	$\lambda_{PL, sluoks.}$, nm	$PLQY_{THF}$, %	$PLQY_{sluoks.}$, %	E_S , eV	E_T , eV	ΔE_{S-T}
M1	456	438	414	9	20	3,43	ND	-
P1	449	445	435	11	7	3,33	2,97	0,36
M2	472	464	434	10	22	3,19	2,91	0,28
P2	448	445	435	11	9	3,21	3,01	0,20
M3	513	497	512	4	6	3,18	2,97	0,21
P3	494	495	459	2	2	3,13	2,88	0,25
M4	600	577	551	2	2	2,96	2,76	0,20
P4	596	552	512	1	1	2,93	2,70	0,23

λ_{obs} – žemiausios energijos absorbcijos juostos pradžia; λ_{PL} – emisijos maksimumas; η_{PL} – fotoliuminescencijos kvantinis našumas; $E_S = E_T$ – sluoksnių pirmos sužadintos singletinės ir tripletinės būsenų energijos, atitinkamai nustatytos iš fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų pradžių, esant 77 K temperatūrai ($\lambda_{exc}=330$ nm). Fosforescencijos spektrai, užregistruoti su 10 ms uždelimu po sužadavimo (ND-neužfiksuota); ΔE_{S-T} – singletinės-tripletinės energijų skirtumas.

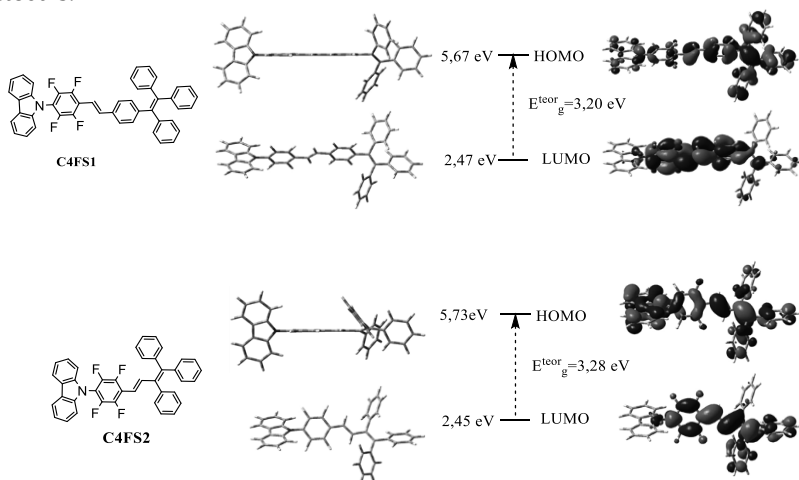
Junginių M1 ir M2, turinčių silpnesnius elektrondonorinius karbazolo ir di-*tret*-butilkarbazolo fragmentus, singletinės būsenos energijos (toliau – E_S)

reikšmės (atitinkamai 3,43 eV ir 3,19 eV) yra daug didesnės nei junginio M4, turinčio fentiazino fragmentą (2,96 eV) (3 lentelė). Nustatyta, kad polimerinių junginių pirmos sužadintos singletinės būsenos (S_1) energija yra šiek tiek mažesnė arba panaši į atitinkamų monomerinių medžiagų energijas dėl monomerinių segmentų sąveikos polimerų grandyse. Panašiai kaip S_1 , monomero-polimero poros turi artimas pirmosios sužadintos tripletinės būsenos (T_1) energijos reikšmes. S_1 energija, priklausomai nuo chromoforų pobūdžio, išsidėsto $M1 < M2 < M3 < M4$ ir $P1 < P2 < P3 < P4$.

2.2. Tetrafluorfenilkarbazolo ir tri/tetrafeniletileno luminogenai, pasižymintys agregacijos sustiprinta emisija

2.2.1. Teoriniai tyrimai

Susintetinti du tetrafluorfenilkarbazolio ir tri/tetrafeniletileno dariniai, pasižymintys agregacijos sustiprinta emisija, ištirti teoriniais ir eksperimentiniais metodais.



2 pav. Optimizuotos geometrinės struktūros ir HOMO/LUMO energetiniai lygmenys (B3LYP/6-311g). E_g^{teor} (energijos tarpas) = $|LUMO-HOMO|$

Abiejose molekulėse HOMO orbitalės pasiskirsčiusios visoje molekulėje, o LUMO daugiausia lokalizuotos elektronakceptoriniame tetrafluorstireno fragmente bei iš dalies tri/tetrafeniletileno fragmente dėl plokščiojo tetrafluorfenil $-C=C-$ tri/tetrafeniletileno tiltelio, kurį matome optimizuotų konstrukcijų vaizduose iš viršaus ir iš šono (2 pav.).

2.2.2. Terminės savybės

Junginių C4FS1 ir C4FS2 terminės savybės ištirtos TGA ir DSK metodais azoto atmosferoje. Jų masės 5% nuostolio temperatūra (toliau – T_d) yra atitinkamai 362 ir 314 °C (4 lentelė). Junginių C4FS1 ir C4FS2 labai maži karbonizuotų likučių kiekiai rodo, kad sublimacija galėtų būti pagrindinė masės nuostolių priežastis.

4 lentelė. Junginių C4FS1 ir C4FS2 terminės savybės

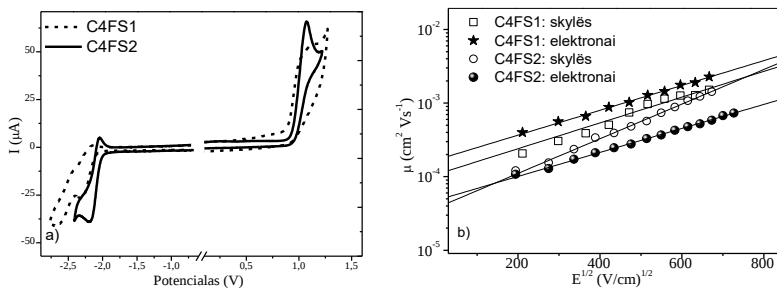
Junginys	T_d^a , °C	T_{st}^b , °C	T_{lyd}^b , °C
C4FS1	362	112	223
C4FS2	314	80	148

T_{st} – stiklėjimo temperatūra; T_{lyd} – lydymosi temperatūra; T_d – masės 5% nuostolio temperatūra. ^a Nustatyta DSK metodu, skenavimo dažnis 10 °C/min, azoto atmosferoje. ^b Nustatyta TGA, skenavimo dažnis 20 °C/min, azoto atmosferoje.

DSK šaldymo ciklo metu nefiksuotos junginių bandinių kristalizacijos smailės, bet antrojo kaitinimo metu pastebimas stiklėjimas atitinkamai esant 112 ir 80 °C temperatūrai.

2.2.3. Elektrocheminės, fotoelektrinės ir krūvininkų pernašos savybės

Užfiksuotos junginių dimetilformamido (DMF) tirpalų, turinčių 0,1 M palaikančiojo elektrolito tetrabutilamonio heksafluorofosfato (Bu_4NPF_6), ciklinės voltamogramos. Junginių C4FS1 ir C4FS2 IP_{CV} vertės atitinkamai yra 5,63 eV ir 5,73 eV. O EA_{CV} vertės artimos (C4FS1 – 2,71 eV ir C4FS2 – 2,79 eV (3 pav. (a)).



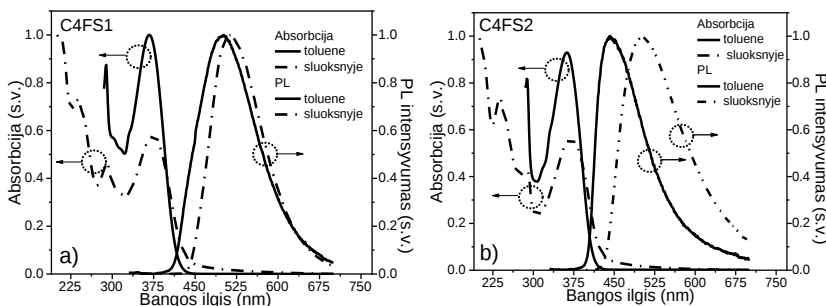
3 pav. Junginių C4FS1 ir C4FS2 tirpalų dimetilformamide ciklinės voltamperogramos, skenavimo greitis 50 mV s⁻¹ (a) ir sluoksnių krūvininkų judrių priklausomybė nuo elektros lauko stiprio (b)

Elektronų fotoemisijos metodu išmatuoti junginių C4FS1 ir C4FS2 vakuume nusodintų sluoksnių jonizacijos potencialai (toliau – IP_{PE}) atitinkamai yra 5,83 eV ir 5,87 eV. Abu junginiai pasižymi bipoline krūvininkų pernaša. Junginys C4FS1, turintis tetrafeniletileno fragmentą, pasižymėjo efektyvesne ir

labiau subalansuota krūvininkų pernaša nei junginys C4FS2, turintis trifeniletileno fragmentą. Junginio C4FS1 sluoksniu skylių dreifinis judris siekė $2,33 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o elektronų judris – $1,55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant $6,67 \times 10^5 \text{ V/cm}$ stiprio elektros laukui. Junginio C4FS2 sluoksniu skylinis judris užfiksuotas $1,42 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir elektronų judris – $5,78 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant ankščiau minėtam elektros lauko stipriui (3 pav. (b)).

2.2.4. Fotofizikinės savybės

Abiejų junginių sluoksnių absorbcijos spektrai šiek tiek pasislinkę ilgesnių bangų pusėn (9–10 nm), palyginti su jų tirpalų spektrais, tikriausiai dėl agregatų susidarymo ir tarpmolekulinių sąveikų kietoje būsenoje. Junginių C4FS1 ir C4FS2 praskiestų tolueno tirpalų fluorescencija išsidėsto violetinės ir mėlynos spalvos regimojo spektro diapazone su smailėmis atitinkamai 498 ir 445 nm, o jų sluoksnių emisijos intensyvumo maksimumas išsidėsto atitinkamai 511 ir 502 nm (4 pav.). Junginio C4FS1 tirpalo emisijos juosta smarkiai (53 nm) bathochromiškai pasislinkusi, palyginti su junginio C4FS2 tirpalu, o kietoje būsenoje šis poslinkis yra daug mažesnis (9 nm). Junginių C4FS1 ir C4FS2 sluoksnių fluorescencijos gesimo kreivės aprašomos monoeksponentiniu skilimo profiliu. Junginių C4FS1 ir C4FS2 sluoksnių fluorescencijos gyvavimo trukmės atitinkamai 2,08 ir 2,16 ns (5 lentelė).



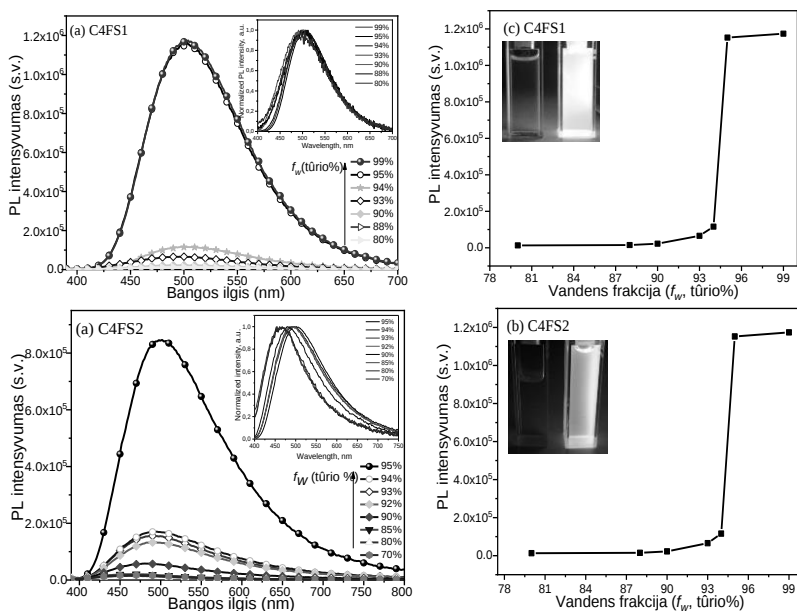
4 pav. Junginių **C4FS1** (a) ir **C4FS2** (b) praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5} M) (ištinis linijos) ir sluoksnių (brūkšninės ir taškinės linijos) normalizuoti UV-Vis absorbcijos ir fluorescencijos spektrai

5 lentelė. Junginių **C4FS1** ir **C4FS2** fotofizikinės savybės

Junginys	$\lambda_{\text{tol}}^{\text{PL}}, ^a \text{ nm}$	$\lambda_{\text{sluoksnių}}^{\text{PL}}, ^b \text{ nm}$	Stokso poslinkis $^{a,b} \text{ nm}$	$\text{PLQY}, ^{a,b} \%$	$\tau_1^b, \text{ ns}$
C4FS1	498	511	131/137	0,3/57	2,08 ($\chi^2=1,276$)
C4FS2	445	502	85/135	0,1/28	2,16 ($\chi^2=1,141$)

$\lambda_{\text{max}}^{\text{PL}}$ – emisijos maksimumas; η_{PL} – fotoluminescencijos kvantinis našumas; τ_1/τ_2 – fotoluminescencijos gyvavimo trukmės. ^a Praskiesti tolueno tirpalai (10^{-5} M). ^b Sluoksniai.

Junginių C4FS1 ir C4FS2 THF tirpalai pasižymėjo labai silpna emisija dėl fenilgrupių intramolekulinių sukimosi ir virpesių etilengrupės atžvilgiu. Nepaisant to, pridedant vandens į minėtus tirpalus, pastebimas molekulių agregatų susidarymas, kuris sustiprina fluorescencijos intensyvumą (5 pav.). Fluorescencijos intensyvumas stipriai didėja, kai vandens kiekis THF ir vandens mišiniuose daugiau nei 90%. Bathochrominis fluorescencijos maksimumų poslinkis, didėjant vandens daliai mišiniuose, gali būti paaiškinamas palaipsniui didėjančios terpės poliškumu, pridedant poliarinio vandens. Susukta multifeniletileno fragmento konformacija neleidžia vykti fotoluminescencijos gesinimui kietame būvyje. Junginių C4FS1 ir C4FS2 tolueno tirpalų *PLQY* atitinkamai yra 0,3 ir 0,1%, o kietų mėginių – atitinkamai 57 ir 28%. Mažesnė junginio C4FS2 *PLQY* gali būti dėl mažiau susuktos junginio konformacijos, palyginti su C4FS1, taigi, dėl stipresnės tarpmolekulinės sąveikos.



5 pav. Junginių C4FS1 (a) ir C4FS2 (b) disperguotų THF: vandens mišiniuose (su skirtingu vandens kiekiu (f_w)) PL spektrai; fotoluminescencijos intensyvumo priklausomybė nuo vandens frakcijos THF: H₂O mišiniuose (b, c)

2.2.4. Efektyvumas nelegiruotuose OLED-uose

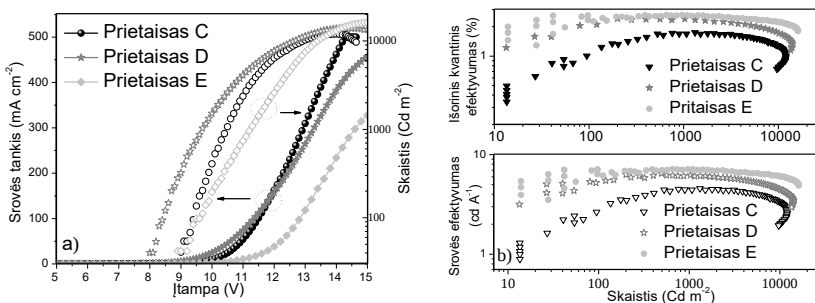
Junginiai C4FS1 ar C4FS2, panaudoti emisiniams sluoksniams OLED-ų struktūrose:

A. ITO/MoO₃/NPB/C4FS1/TPBi/LiF/Al

- B. ITO/MoO₃/NPB/C4FS2/TPBi/LiF/Al
- C. ITO/NPB/TCTA/C4FS1/TPBi/LiF/Al
- D. ITO/NPB/TCTA/C4FS1/mCP/PO-T2T/C4FS1/TPBi/LiF/Al
- E. ITO/NPB/TCTA/C4FS1/mCP/C4FS1/PO-T2T/C4FS1/ TPBi/LiF/Al.

Iš prietaisų, kuriuose emisiniam sluoksniui naudotos nelegiruotos medžiagos, geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo prietaisas C (6 pav. (a)), kuriam panaudotas C4FS1 spinduolis, įsijungimo įtampa 9,1 V maksimalus skaistis – 11800 cd/m², maksimalus srovės efektyvumas – 4,5 cd/A, o išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) – apie 1,7%.

Tarp prietaisų, kuriuose emisiniam sluoksniui naudotos eksipleksus sudarančios matricos, geriausiomis charakteristikomis pasižymėjo modifikuotas prietaisas E (6 pav. (a)), kurio įsijungimo įtampa 9,1 V maksimalus skaistis – 16300 cd/m², maksimalus srovės efektyvumas – 7,3 cd/A bei EQE siekia 2,6%.



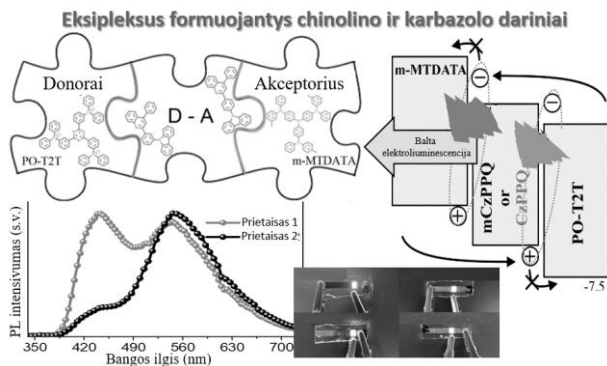
6 pav. Prietaisų C, D ir E, pagamintų naudojant junginį **C4FS1**, srovės tankio ir skaistčio priklausomybė nuo įtampos (a) ir srovės ir išorinio kvantinio efektyvumų priklausomybė nuo skaistčio (b)

2.3. Eksipleksus formuojantys chinolino ir karbazolo dariniai

Bipoliniai konjuguoti junginiai, turintys donoro-akceptoriaus struktūrą, kelia didelį susidomėjimą dėl jų galimo pritaikymo optoelektronikos prietaisuose (9, 10). Didelis dėmesys skiriamas baltiems organiniams šviesos diodams (toliau – WOLED), kurie gali būti panaudoti plokšties ekranams gaminti (11, 12, 13, 14, 15). Idealus WOLED-ų elektroluminescencinis spektras turi apimti visą matomą elektromagnetinį spektrą.

Šiam tikslui pasiekti taikomi įvairūs metodai, įskaitant eksimerinių-eksipleksinių sistemų panaudojimą (16) ir dviejų (mėlynos ir oranžinės) arba trijų (raudonos, mėlynos, žalios) emisijos spalvų derinį viename organinio elektroluminescencinio prietaiso emisiniame sluoksnyje (17). Norint supaprastinti eksipleksinio WOLED struktūrą, naudojamas naujas metodas baltos spalvos šviesai pasiekti sumaišant dvi eksipleksines emisijas, panaudojant D–

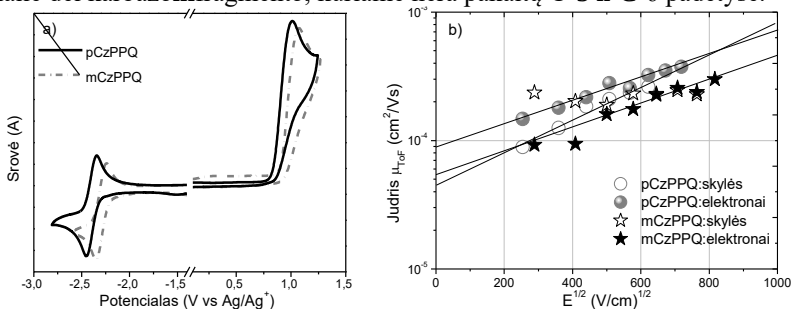
A/D ir D–A/A struktūras. Šiltai balta elektroliuminescencija gaunama panaudojant donorinį-akceptorinį (D–A) junginį, kuris sudaro oranžinį ekspleksą D–A/D struktūroje ir mėlyną ekspleksą D–A/A struktūroje (2 schema).



2 schema. Eksipleksus formuojančių sistemų, gautų derinant junginius PCzPPQ ar mCzPPQ su donoriniais ir akceptoriniais junginiais, reprezentacinė schema

2.3.1. Elektrocheminės ir krūvio pernašos savybės

Susintetintų chinolino darinių ciklinės voltamogramos pavaizduotos 7 pav. (a). Dėl panašios molekulinės struktūros pastebimos analogiškos CV kreivių formos. Vertinant abu junginius pastebėta viena negrįžtamos oksidacijos smailė dėl karbazolilfragmento, kuriame nėra pakaitų C-3 ir C-6 padėtyse.



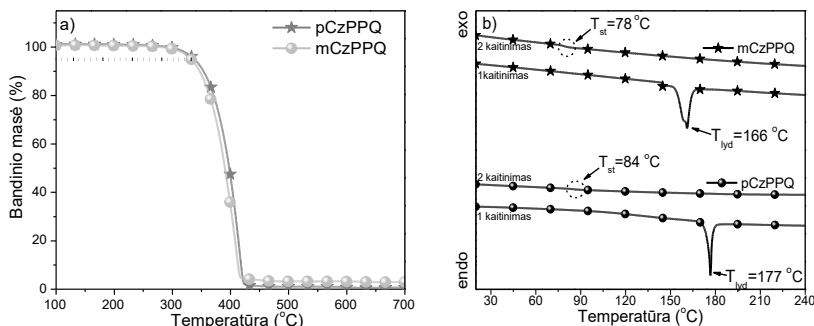
7 pav. Junginių pCzPPQ ir mCzPPQ ciklinės voltamperogramos (a) ir skylių / elektronų dreifinio judrio priklausomybė nuo elektros lauko stiprio (b)

Para- ir *meta*-izomerų jonizacijos potencialai, apskaičiuoti remiantis CV matavimais, atitinkamai buvo 5,60 ir 5,71 eV. O junginių pACzPPQ ir CzPPQ apskaičiuotos EA_{CV} vertės atitinkamai 2,47 eV ir 2,58 eV. Bipolinis molekulių pobūdis patikrintas lėkio trukmės (toliau – TOF) metodu. Skylių ir elektronų judris gerokai viršijo $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant aukštesniems nei 10^5 V/cm elektros

laukams (7 pav. (b)). Svarbiausia – pasiektas gerai subalansuotas junginių pCzPPQ ir mCzPPQ skylių ir elektronų mobilumas. CzPPQ *para*-izomero krūvininkų judriai šiek tiek didesni nei *meta*-izomero, tai gali būti paaiškinta palankesniu pCzPPQ linijinių molekulių pakavimusi sluoksnyje.

2.3.2. Terminės savybės

Abu junginiai termiškai stabilūs. Jų T_d gerokai viršijo 300 °C. Junginiai mCzPPQ ir pCzPPQ išskirti kaip kristalinės medžiagos. Jų pirmojo DSK kaitinimo metu pastebimi lydymosi signalai. Abu junginiai geba sudaryti stiklus. *Para*-izomeras pasižymėjo aukštesne lydymosi temperatūra – 177 °C (8 pav.).



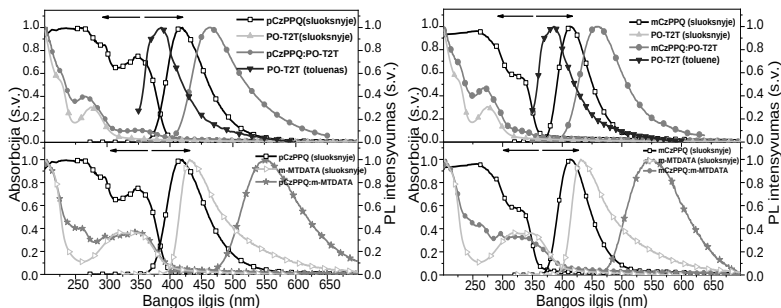
8 pav. Junginių mCzPPQ ir pCzPPQ TGA (a) ir DSK (b) kreivės

2.3.3. Fotofizikinės savybės

Kadangi pCzPPQ ir mCzPPQ sudaryti iš elektronakceptorinio chinolino fragmento ir elektrondonorinių karbazolo fragmentų, sujungtų fenilo tilteliu, jie gali sudaryti dviejų skirtingų tipų eksipleksus: D–A/D ir D–A/A. Dėl pCzPPQ ir mCzPPQ dipolių momentų skirtumo, mCzPPQ tolueno tirpalo PLQY vertė daug mažesnė (11%) nei *para*-izomero (69%). Tokia pati tendencija pastebima ir vertinant šių junginių sluoksnius. *Para*-izomero sluoksniu PLQY vertė yra didesnė – 22%, palyginti su *meta*-izomeru (10%).

Meta-izomero mCzPPQ mažiausios tripletinės sužadintos būsenos (E_T) energija (2,61 eV) šiek tiek didesnė, palyginti su *para*-izomeru (2,57 eV). Junginių pCzPPQ ir mCzPPQ THF tirpalų pirmosios sužadintos singletinės būsenos (E_S) energija yra atitinkamai 3,35 ir 3,57 eV (6 lentelė). Bipolinės molekulės pCzPPQ ir mCzPPQ sudaro sužadintus kompleksus ir elgiasi kaip donorai poroje su akceptoriais arba kaip akceptoriai poroje su donorais. Taigi pCzPPQ ir mCzPPQ sudaro mėlynus eksipleksus su akceptoriumi 2,4,6-tris[3-(difenilfosfinil)fenil]-1,3,5-triazinu (toliau – PO-T2T) ir geltonus eksipleksus –

su donoru m-MTDATA bei mėlynus – su kitais donorais, tokiais kaip TCTA, TPD, NPB ir TAPC.



9 pav. Junginių **pCzPPQ** ir **mCzPPQ** sluoksnių ir molekulių mišinių su **PO-T2T** ir **m-MTDATA** UV-vis bei PL spektrai

Junginių ir donoro m-MTDATA ekspleksus formuojančių mišinių sluoksnių absorbcijos spektrų formos primena gryno m-MTDATA sluoksnio spektrą (9 pav.). Taigi mišinių absorbcijos spektrai iš dalies sutampa su naudojamų donorų ar akceptorių absorbcijos spektrais. Ekspleksus formuojantys pCzPPQ ir mCzPPQ mišiniai su akceptoriumi PO-T2T pasižymi šiek tiek didesnėmis *PLQY* reikšmėmis, atitinkamai 6% ir 4%, palyginti su atitinkamais mišiniais su donoru m-MTDATA, kurių *PLQY* vertė atitinkamai siekia 4% ir 3% (6 lentelė).

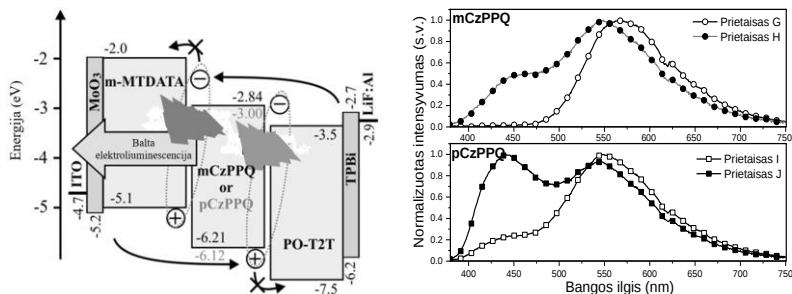
6 lentelė. Ekspleksus sudarančių sistemų fotofizikinės savybės

Ekspleksinė sistema	λ_{PL}^a , nm	η^b , %	τ_1^c , ns	τ_2 , ns	χ^2
pCzPPQ:PO-T2T	464	6	130,1 (55%)	7963,2 (45%)	1,265
pCzPPQ:m-MTDATA	551	4	257,5 (76%)	2017,4 (24%)	1,299
mCzPPQ:PO-T2T	458	4	146,2 (56%)	4813,1 (44%)	1,368
mCzPPQ:m-MTDATA	546	3	612,0 (65%)	4290,2 (35%)	1,294

^a PL maksimumų bangos ilgiai; ^b Fotoluminescencijos kvantiniai našumai; ^c PL gyvavimo trukmės.

2.3.4. Ekspleksiniai nelegiruoti balti OLED-ai

Vakuuminio nusodinimo būdu pagaminti OLED, turintys nelegiruotus mCzPPQ arba pCzPPQ sluoksnius, kurių struktūra: ITO/MoO₃(1 nm)/m-MTDATA(60 nm)/ mCzPPQ (pCzPPQ) (x nm)/PO-T2T(10 nm)/TPBi(40 nm)/LiF(0,5 nm)/Al. Pagamintų prietaisų elektroluminescencijos (toliau – EL) spektruose matomos tiek mėlynos, tiek oranžinės juostos, įrodančios, kad krūvininkų poros rekombinuoja m-MTDATA/mCzPPQ (arba pCzPPQ) ir mCzPPQ (arba pCzPPQ)/PO-T2T sluoksnių sandūrose (10 pav.).



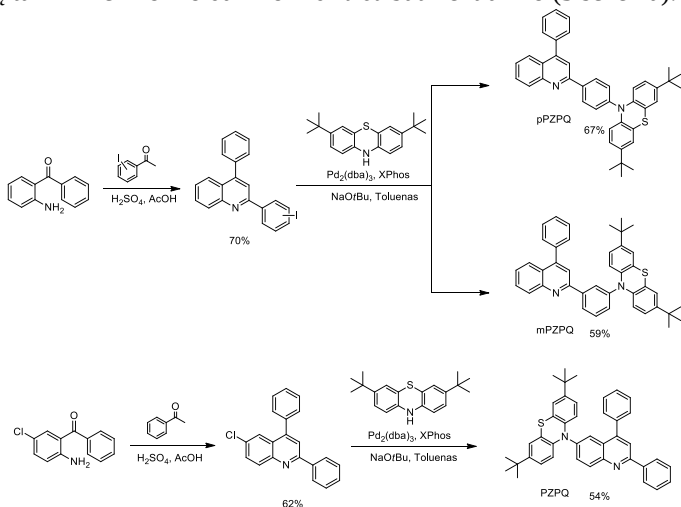
10 pav. Prietaisų energetinė diagrama ir EL spektrai

Mėlynos ir oranžinės spalvos eksitonų emisijos intensyvumas gali būti kontroliuojamas keičiant mCzPPQ (arba pCzPPQ) sluoksnių storius. Geriausio pagaminto balto organinio šviesos diodo EQE – 3,15%.

2.4. Daugiafunkciniai chinolino dariniai

2.4.1. Sintezė

Pirmoje sintezės pakopoje tarpiniai chinolino dariniai gauti atlikus rūgštimi katalizuojamą Friedlander ciklokondensaciją. Pastarieji panaudoti antrame sintezės etape sintetinant galutinius junginius pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ. Jie gauti atlikus Buchwald-Hartwig kryžminio sujungimo reakcijas tarp halogeną turinčio chinolino darinio ir di-*tret*-butilfentiazino (3 schema).



3 schema. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ sintezės schema

2.4.2. Terminės savybės

Visi trys junginiai pasižymi puikiu terminiu stabilumu. Remiantis TGA rezultatais, visų susintetintų chinolino darinių T_d yra panašūs ir išsidėsto 348–385 °C temperatūriniame diapazone. Tikslinių junginių terminės charakteristikos pateiktos 7 lentelėje. Junginys pPZPQ pasižymi aukštesne lydymosi temperatūra (244 °C), palyginti su atitinkamu *meta*-izomeru (mPZPQ), kurio T_{lyd} vertė – 230 °C. Tai gali būti siejama su labiau simetriška pPZPQ struktūra, dėl ko molekulės išsidėsto glaudžiau (18). Visi trys junginiai pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ geba sudaryti molekulinis stiklus. Dėl panašios molekulinės struktūros izomerinių junginių stiklėjimo temperatūros yra artimos ir išsidėsto 115–120 °C intervale.

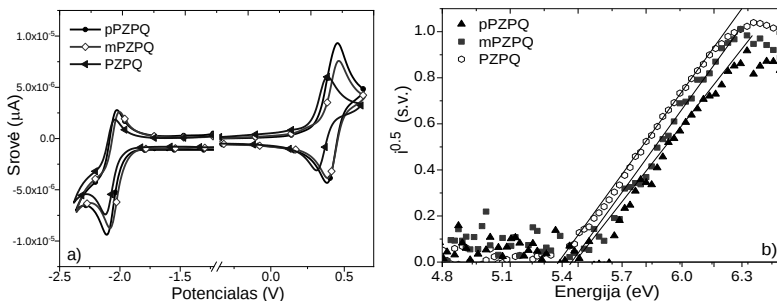
7 lentelė. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ terminės charakteristikos

Junginys	T_d^a , °C	T_{sb}^b , °C	T_{lyd}^b , °C
pPZPQ	385	115	244
mPZPQ	360	116	230
PZPQ	348	120	243

Nustatyta TGA ^a ir DSK ^b metodais.

2.4.3. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Jonizacijos potencialų (IP_{CV}) ir giminingumo elektronui (EA_{CV}) vertėms nustatyti atlikti CV matavimai. Junginių CV kreivės pavaizduotos 11 pav. Trys chinolino ir fentiazino dariniai demonstruoja grįžtamuosius oksidacijos ir redukcijos procesus pirmojo CV skenavimo metu. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ grįžtamojo oksidacijos proceso pikai pasirodė atitinkamai 0,45 V, 0,45 V ir 0,38 V.



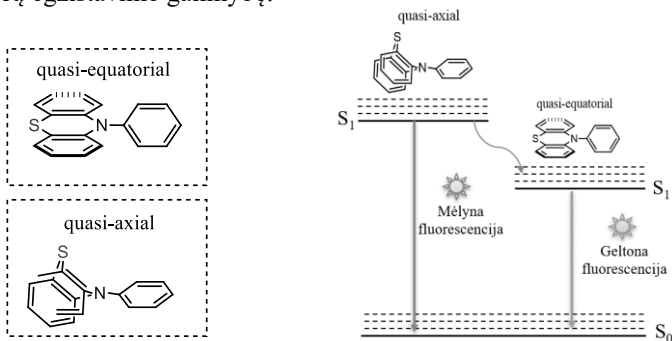
11 pav. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ ciklinės voltamperogramos (a) ir elektronų fotoemisijos spektrai (b)

Visų trijų junginių redukcijos bangos pikas, esant neigiamam potencialų diapazonui, užfiksuotas ties maždaug –2,10 V. Visi serijos junginiai, turėdami tą

patį akceptorinį chinolino fragmentą, turėjo panašias EA_{CV} reikšmes, svyruojančias nuo 2,82 eV (PZPQ) iki 2,85 eV (pPZPQ ir mPZPQ). Tačiau dėl skirtingos 9-fenilfentiazino ar fentiazino pakaitų padėties chinolino fragmento atžvilgiu IP_{CV} vertės šiek tiek skiriasi ir svyruoja nuo 5,06 eV iki 5,15 eV. *Meta*-izomero mPZPQ šiek tiek didesnė IP_{CV} vertė (5,15 eV), palyginti su atitinkama *para*-izomero pPZPQ charakteristika (5,11 eV). Tai gali būti paaiškinta efektyvesne π -konjugacija *para*-izomere. Junginio PZPQ mažiausią IP_{CV} vertę 5,06 eV galima priskirti tiesioginiam D-A ryšiui, taigi stiprinei sąveikai tarp donorinių ir akceptorinių grupių (19). Elektronų fotoemisijos metodu nustatytos IP_{PE} vertės kinta nuo 5,33 iki 5,44 eV.

2.4.4. Teoriniai tyrimai

Fentiazino dariniai, turintys pakaitus 9-oje padėtyje, gali turėti dviejų tipų konformerus: ortogonalinį kvaziekvatorinį (toliau – q-eq) ir labiau plokščią kvaziašinį (toliau – q-ax) (4 schema) (20). Atlikus teorinius skaičiavimus, nustatyta, kad junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ, kuriuose fentiazino fragmentas yra q-ax, formos buvo stabilesnės nei q-eq konformeriai (apie 1,5 kcal/mol). Abiejų konformerų (q-ax ir q-eq) energija šiek tiek skiriasi. Tai rodo abiejų konformerų egzistavimo galimybę.

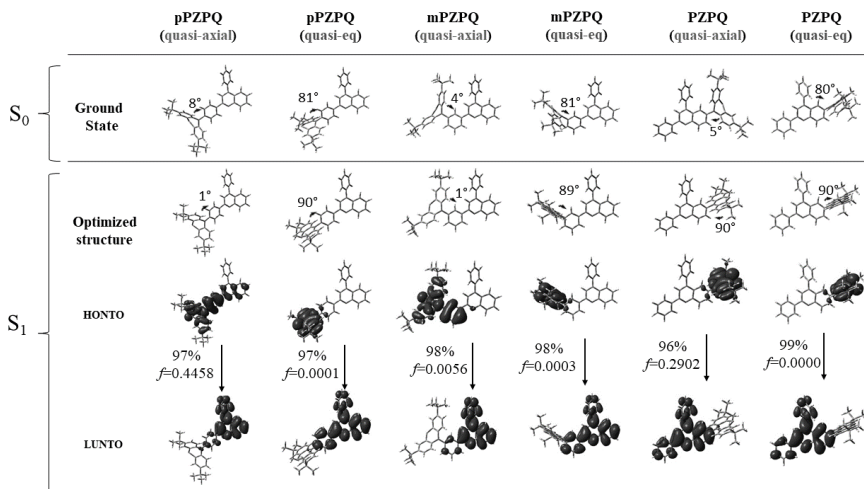


4 schema. Fentiazino konformacijos ir konformerų energijos schema

Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ konfigūracijos yra plokštesnės, kai fentiazino fragmentas yra q-ax konformacijos; apskaičiuoti dvisieniai kampai tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų atitinkamai yra 8°, 4° ir 5°. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ, kuriuose fentiazino fragmentas yra q-eq konformacijos, atitinkami dvisieniai kampai tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų yra 82°, 81° ir 80° (12 pav.). Sužadinus molekulę, *para*- ir *meta*-izomerų pPZPQ ir mPZPQ, su q-ax fentiazino fragmentu, konformeriai tampa plokštesni, dvisienis kampas atitinkamai yra 2° ir 1° (12 pav.). O = pPZPQ ir mPZPQ junginių su q-eq fentiazino konformeru sistemos tampa ortogonalinės.

Šiuo atveju tarp fentiazino ir fenilchinolino fragmentų dvisienis kampas lygus 90°. Analizuojant kiekvieno junginio dviejų fentiazino konformerų molekulių orbitalių (toliau – MO) ir sužadintų būsenų energijas, galima numatyti junginių fotofizikinių savybių skirtumus. MO profiliai atskleidė, kad pPZPQ q-ax konformeruose HOMO yra delokalizuota visoje fenilfentiazino ir chinolino sistemoje. Nors *meta*-izomero mPZPQ q-ax konformero HOMO pasiskirsčiusi tik fenilfentiazino fragmente. Priešingai nei pPZPQ ir mPZPQ q-ax konformeruose, q-eq konformerų HOMO lokalizuota daugiausia fentiazino fragmente bei šiek tiek feniltiltelyje (12 pav.). PZPQ, kaip ir jo izomerų, tiek q-ax, tiek q-eq konformerų sužadintoje būsenoje HOMO daugiausia pasiskirsčiusi ant donorinio di-*tret*-butilfentiazino fragmento. O = pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ LUMO lokalizuota tik akceptoriniame fenilchinolino fragmente.

Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ kiekvieno konformero sužadintų būsenų energijoms įvertinti atlikti pirmųjų trijų sužadintų singletinių (toliau – S_{vert}) ir tripletinių (toliau – T_{vert}) būsenų skaičiavimai. Remiantis skaičiavimais, q-ax konformerų S_{vert} energija yra daug didesnė (viršija 3 eV) nei atitinkamų q-eq konformerų S_{vert} reikšmės, mažesnės už 0,65 eV. Visi konformerais apibūdinami panašia T_{vert} energija intervale nuo 2,35 eV iki 2,55 eV. Taigi, q-ax konformerų $\Delta E_{S_{vert}-T_{vert}}$ reikšmės yra daug didesnės (0,73–0,84 eV), palyginti su atitinkamais q-eq konformerais, kurių vertės yra 0,01–0,02 eV.

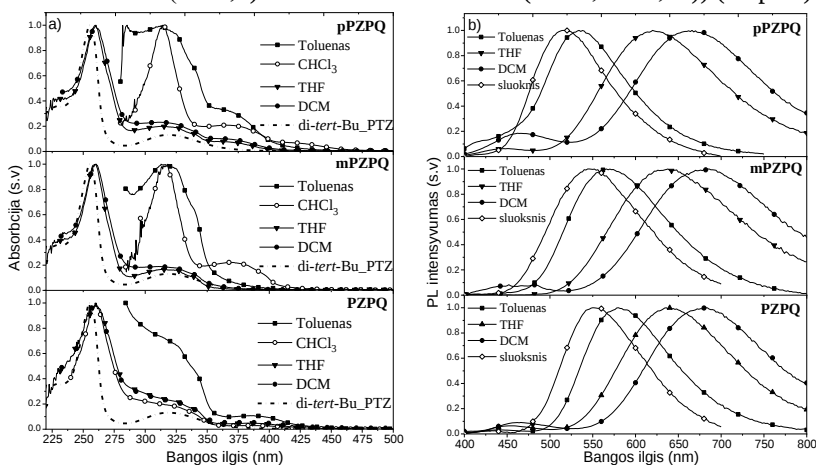


12 pav. pPZPQ, mPZPQ and PZPQ optimizuotos geometrinės struktūros pagrindinėje būsenoje kartu su molekulių orbitalių (MO) pasiskirstymu pirmojoje singletinėje sužadintoje būsenoje (B3LYP/6-31G(d, p))

2.4.5. Fotofizikinės savybės

Junginiams, turintiems fentiazino fragmentą, būdingi du konformerai pasižymi skirtingomis sužadintos būsenos savybėmis. Visų trijų junginių tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai turėjo dvi emisijos mėlynoje ir geltonoje spektro srityse (13 pav. (b)). Remiantis teoriniais skaičiavimais, didelę energiją turinčią mėlyną emisiją galima priskirti q-ax konformerui, o geltonai oranžinę – q-eq konformerui.

Eksperimentiniai UV-vis spektrai koreliuoja su teoriniais ir patvirtina dviejų molekulinę konformacijų buvimą. Visi junginiai pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ pasižymėjo solvatochrominiu efektu, kuris pasireiškia bathochrominiu PL spektrų poslinkiu didėjant tirpiklio poliškumui (toluenas ($\epsilon = 2,3$), tetrahydrofuranas ($\epsilon = 7,6$) ir CHCl_3 dichlormetanas (DCM, $\epsilon = 8,93$)) (13 pav.).



13 pav. Junginių pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ tirpalų (10^{-5}) bei sluoksnių UV-vis absorbcijos (a) ir fluorescencijos spektrai (b)

Junginių pPZPQ ir PZPQ sluoksnių emisijos spektruose matyti dvi emisijos juostos, kas patvirtina dviejų fentiazino fragmentų konformacijų buvimą, kurių emisijos smailės yra atitinkamai ties (415 nm, 515 nm) ir (427 nm, 552 nm). O *meta*-izomero mPZPQ sluoksnio emisijos spektras turi vieną emisijos smailę ties 547 nm (13 pav. (b)). Junginių pPZPQ ir PZPQ q-ax konformerų singletinių būsenų energija atitinkamai yra 3,21 ir 3,04 eV. Kadangi mPZPQ emisijos spektre pastebima viena emisijos smailė, emisijos juostos pradžia priskiriama q-eq konformero singletinei būsenai. q-eq konformero apskaičiuotas nereikšmingas singletinės-tripletinės energijų skirtumas $\Delta E_{\text{Svert-Tvert}} \sim 0,02$ eV, o q-ax konformerai turi pastebimas $\Delta E_{\text{Svert-Tvert}}$ reikšmes – 0,6–0,7 eV.

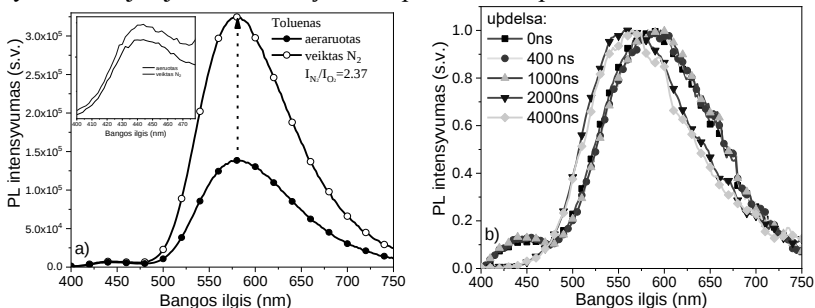
8 lentelė. Junginių fotofizikinės charakteristikos

Junginys	λ_{toluene} , nm	$\lambda_{\text{sluoksnyje}}$, nm	λ_{mCP}^b , nm	$PLQY_{\text{toluene}}$, %	$PLQY_{\text{mCP}}^b$, %	S_{exp} , eV	T_{exp} , eV
pPZPQ	417/536	415/515	571	5	15	3,21	2,59
mPZPQ	–/568	–/547	528	7	4	2,58	2,57
PZPQ	439/580	427/552	578	13	24	3,04	2,56

$\lambda_{\text{toluene}}/\lambda_{\text{sluoksnyje}}/\lambda_{\text{mCP}}$ – tirpalų toluene/sluoksnių/10% kietųjų tirpalų mCP PL smailė; $PLQY_{\text{toluene}}/PLQY_{\text{mCP}}$ – tirpalų toluene/10% kietųjų tirpalų mCP kvantiniai našumai; $S_{\text{exp}}/T_{\text{exp}}$ – pirmųjų sužadintų singletinių/tripletinių būsenų energija, apskaičiuota atsižvelgiant į fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrų pradžią (77 K).

2.4.6. Uždelstosios fluorescencijos savybės

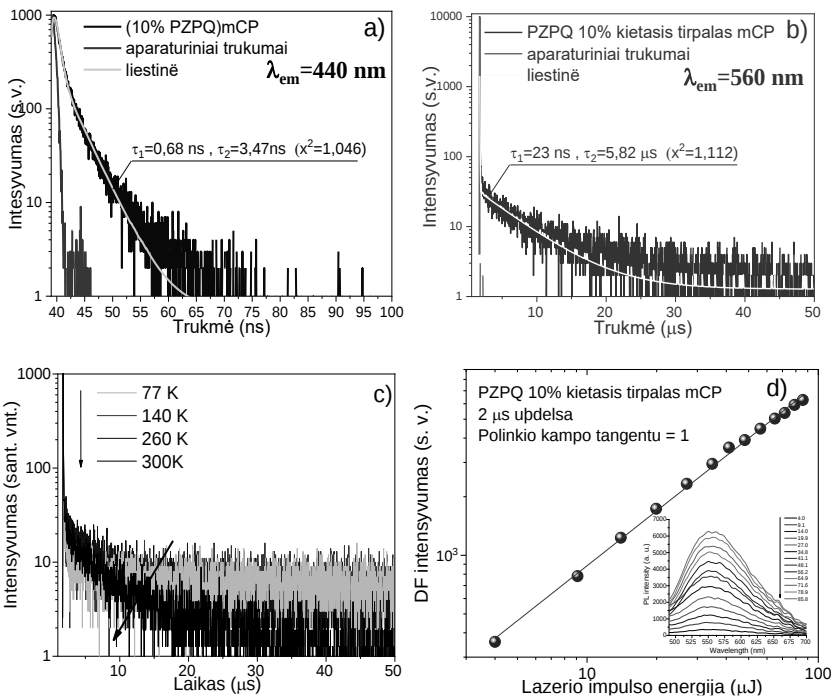
Užrašyti junginio PZPQ tolueno tirpalų PL spektrai oro aplinkoje ir bedeguonėje aplinkoje, kad būtų patikrintas tripletinių eksitonų indėlis į emisiją. Bandinio tirpalą veikiant N_2 dujomis, antrosios emisijos smailės intensyvumas padidėjo 2,37 karto (14 pav. (a)), o q-ax konformero emisijai priskiriamos mėlynos emisijos juostos intensyvumas praktiškai nepasikeitė.



14 pav. PZPQ gazuotų ir negazuotų tolueno tirpalų stabilios PL spektrai (a); PZPQ 10% kietojo tirpalo mCP matricioje PL spektrai su skirtingu uždelso laiku (b)

Junginio PZPQ 10% kietajam tirpalui mCP matricioje būdinga intensyvi uždelstoji fluorescencija (toliau – DF), nustatant 1 μ s, 2 μ s ir 4 μ s uždel są (14 pav. (b)). Naudojant 2 μ s uždel są, išnyksta pirmoji mėlyva emisijos smailė, kuri įrodo, jog PZPQ q-ax konformeras nėra DF prigimties. q-ax konformero, kurio emisijos smailė ties 440 nm, fluorescencijos gyvavimo trukmė buvo nanosekundžių diapazone ($\tau_1 = 0,68$ ns, $\tau_2 = 23$ ns) (15 pav. (a, b)). Taigi PZPQ q-ax konformeras neturėjo DF savybių. Norint įvertinti q-eq konformero DF tipą, tirta PZPQ pasiskirsčiusio mCP matricioje PL gesimo kinetikos priklausomybė nuo temperatūros (15 pav. (c)). Kaip matyti iš 15 pav. (c), PZPQ ir mCP matricos mišinių fotoluminescencijos gesimo dinamika priklauso nuo temperatūros. Pastebimas DF gyvavimo trukmės sumažėjimas didėjant temperatūrai, kuri palengvina grįžtamos interkombinacinės konversijos (toliau –

rISC) procesą. Galiausiai, siekiant patvirtinti TADF fenomeną PZPQ ir atmesti galimą TTA mechanizmą, ištirta uždelstos fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio impulsų energijos funkcijos. PL intensyvumas mažėja mažėjant lazerio galiai (15 pav. (d) (įterpta)). Galios priklausomybė nuo emisijos integralo su 0,998 nuožulnumu pavaizduota 15 pav. Tiesinė priklausomybė su nuolydžio kampo tangentu, lygiu vienetui, rodo, kad TADF mechanizmas yra atsakingas už DF.



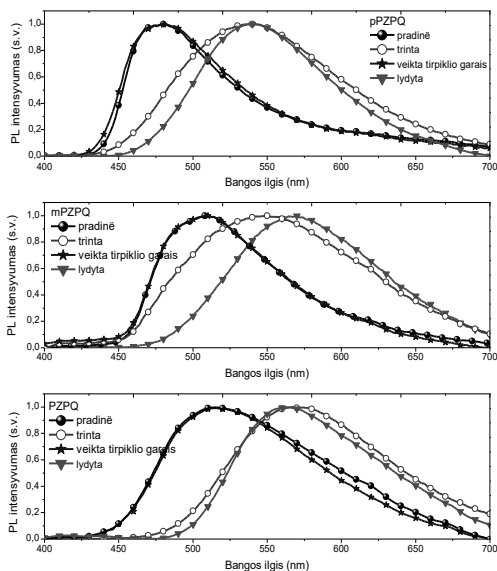
15 pav. PZPQ konformerų fotoluminescencijos gesimo kreivės (a, b); PZPQ 10% kietojo tirpalo mCP matricioje PL gesimo kreivės skirtingose temperatūrose ($\lambda_{em} = 560$ nm) (c) ir uždelstosios fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo sužadinimo galios (d)

2.4.7. Mechanoluminescencinės savybės

Mechanoluminescencinės medžiagos demonstruoja grįžtamą emisijos spalvos pasikeitimą veikiant išoriniams dirgikliams (trinant, veikiant tirpiklio garais ir lydant). Junginių įvairių būsenų PL spektrai pateikti 16 pav. Pradiniams pPZPQ, mPZPQ ir PZPQ milteliams būdinga mėlynos ar žalios spalvos emisija, su intensyvumo maksimumais ties 478, 506 ir 519 nm. Po mechaninio poveikio visų trijų junginių emisijos juostos pasislenka ilgesnių bangų pusėn apie 30–60 nm.

(16 pav.). Emisijos pokytis rodo medžiagos fazės virsmą iš stabilios pradinės į metastabilią. *Meta*-izomero mPZPQ emisijos pokytis įvyko dėl virsmo iš kristalinės į amorfinę būseną. Tai patvirtinta miltelių prieš ir po apdorojimo rentgeno spindulių difrakcijos (PXRD) matavimais. Visų trijų junginių sutrintus miltelius apdorojus CH_2Cl_2 garais, emisijos spalva atkuriamą į pradinę.

Pradinės junginių pPZPQ ir mPZPQ formos turėjo trumpas fluorescencijos gyvavimo trukmes. Pradinių stabilių pPZPQ ir mPZPQ būsenų PL gesimo kreivės gerai aprašomos monoeksponentine funkcija su gyvavimo trukmėmis atitinkamai 2,2 ir 10,4 ns (9 lentelė).



16 pav. Įvairių būsenų (pradinės, trintos, apdorotos CH_2Cl_2 garais, lydytos) junginių PL spektrai ($\lambda_{\text{exc}}=330 \text{ nm}$)

Panaši PL dinamika nanosekundžių diapazone būdinga pradinei ir apdorotai tirpiklio garais formoms. Tai patvirtina, kad metastabili būsena grįžo į stabilią pradinę. O pradinės / apdorotos tirpiklio garais PZPQ formos, kaip ir kietojo mėginio PL gesimo kreivės, turėjo „greitosios“ (4,8 ns / 8,2 ns) ir uždelstosios fluorescencijos komponentus (1,4 μs / 1,2 μs). pPZPQ ir mPZPQ miltelius sutrinus ar išlydžius, emisija pasislenka ilgesnių bangų pusėn, kartu atsirandant uždelstosios emisijos komponentui (9 lentelė). D-A molekulės PZPQ elgsena panaši: sutrinto ir išlydytos PZPQ formos PL gesimo kreivės turėjo panašius greitus ir uždelstus komponentus, kurių gyvavimo trukmės atitinkamai buvo 25–26 ns ir 1,3 μs .

9 lentelė. PPZPQ, mPPZPQ ir PZPQ PL gesimo parametrai

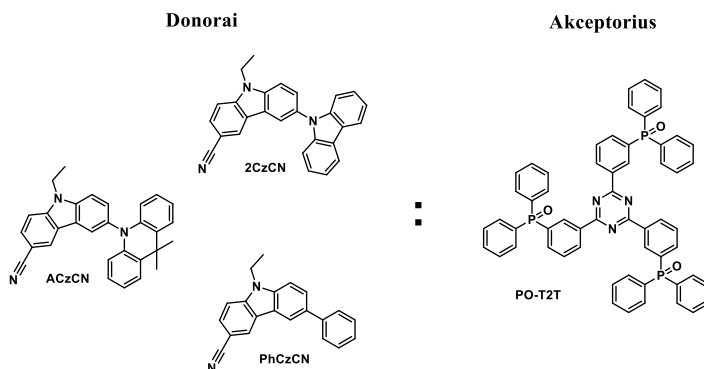
pPZPQ	τ_1 , ns	τ_2 , ns	χ^2
Pradinė	2,2 (100%)	-	1,160
Trinta	10,7 (23%)	1747,3 (77%)	1,150
Apdorota tirpalo garais	2,2(100%)	-	1,081
Lydyta	9,3 (31%)	1747,7 (69%)	1,119

mPZPQ	τ_1 , ns	τ_2 , ns	χ^2
Pradinė	10,4 (100%)	-	1,032
Trinta	33,3 (33%)	1524,1 (67%)	1,300
Apdorota tirpalo garais	10,6 (100%)	-	1,074
Lydyta	30,3 (27%)	1946,1 (73%)	1,227

PZPQ	τ_1 , ns	τ_2 , ns	χ^2
Pradinė	4,8 (78%)	1402,5 (22%)	1,097
Trinta	24,8 (54%)	1329,8 (46%)	1,231
Apdorota tirpalo garais	8,2 (55%)	1222,9 (54%)	1,006
Lydyta	26,4 (57%)	1317,5 (43%)	1,265

2.5. Eksipleksus sudarantys cianokarbazolo dariniai

Sukurta ir susintetinta nauja cianokarbazolo darinių serija. Susintetintos medžiagos pasižymi elektrondonorinėmis savybėmis ir geba formuoti eksipleksus su komerciškai prieinama elektronakceptorine medžiaga PO-T2T (5 schema).



5 schema. Eksipleksus formuojančių elektrondonorinių medžiagų (2CzCN, ACzCN, PhCzCN) ir elektronakceptorinio PO-T2T cheminės struktūros

2.5.1. Terminės savybės

Visi trys junginiai buvo termiškai stabilūs. Aukščiausia T_d pasižymėjo bikarbazolilo junginys 2CzCN, ji viršijo 350 °C. Junginių masės praradimą lemia skilimo procesai. Visų trijų serijos junginių pirmajame DSK kaitinimo cikle pastebimi endoterminiai lydymosi signalai 133–253 °C temperatūrų intervale. Junginių lydymosi temperatūros vertės labai priklauso nuo molekulių dydžio. Taigi didžiausios molekulinės masės ACzCN pasižymi aukščiausia $T_{lyd} = 253$ °C, o mažiausios molekulinės masės PhCzCN pasižymi žemiausia $T_{lyd} = 133$ °C (10 lentelė).

10 lentelė. Cianokarbazolo darinių terminės charakteristikos

Junginys	T_{st}^a °C	T_{lyds}^a °C	T_{krs}^a °C	T_d^b °C
2CzCN	101	222	-	362
ACzCN	-	253	188	325
PhCzCN	42	133	-	261

T_{st} – stiklėjimo temperatūra; T_{lyd} – lydymosi temperatūra; T_{kr} – kristalizacijos temperatūra; T_d – masės 5% nuostolio temperatūra. ^a Nustatyta DSK metodu. ^b Nustatyta TGA.

2.5.2. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginių 10⁻³ DMF tirpalų elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. ACzCN IP_{CV} vertė buvo mažiausia (5,33 e, dėl efektyvesnės π -konjugacijos ir stipresnės akridano fragmento donorinės gebos, palyginti su karbazolo ir fenilo fragmentais. O PhCzCN, pasižyminčio mažiausiai efektyvia konjugacija, IP_{CV} vertė didžiausia – 5,70 eV. Visų trijų junginių EA_{CV} vertės artimos (2,21–2,22 eV) (11 lentelė) dėl vienodos akceptorinės cianogrupės. Vakuume nusodintų junginių sluoksnių IP_{PE} nustatytas elektronų fotoemisijos metodu. IP_{PE} vertės yra palyginti aukštos ir svyruoja nuo 5,80–6,13 eV.

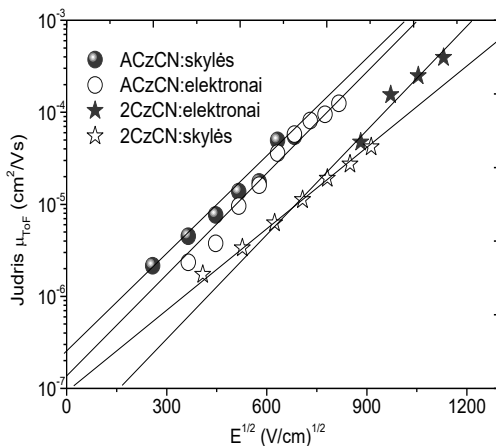
11 lentelė. Junginių 2CzCN, ACzCN, PhCzCN elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginys	$E^{ox}_{pradžios}$ V	$E^{red}_{pradžios}$ V	IP_{CV} , eV	EA_{CV} , eV	$E_{g, CV}$, eV	IP_{PE} , eV	EA_{PE} , eV	$E_{g, opt}$ eV
2CzCN	0,77	–2,58	5,58	2,22	3,36	5,80	2,42	3,38
ACzCN	0,53	–2,59	5,33	2,21	3,12	5,85	2,45	3,39
PhCzCN	0,90	–2,58	5,70	2,22	3,48	6,12	2,72	3,40

$E^{ox}_{pradžios}$ / $E^{red}_{pradžios}$ – pirmosios oksidacijos / redukcijos bangos pradžia; IP_{CV} , EA_{CV} – jonizacijos potencialai ir giminingumas elektronui, apskaičiuoti pagal $IP_{CV} = |e|(4,8 + E^{ox}_{pradžios})$ ir $EA_{CV} = |e|(4,8 + E^{red}_{pradžios})$; IP_{PE} – jonizacijos potencialas gautas elektronų fotoemisijos metodu; EA_{PE} apskaičiuota pagal $EA_{PE} = IP_{PE} - E_g$; E_g – absorbcijos mažiausios energijos juostos krašto energija ($E_g = 1240/\lambda_{abs, pradžios}$).

2.5.3. Krūvininkų pernašos savybės

Junginių 2CzCN ir ACzCN skylių ir elektronų pernašos savybės ištirtos TOF metodu.



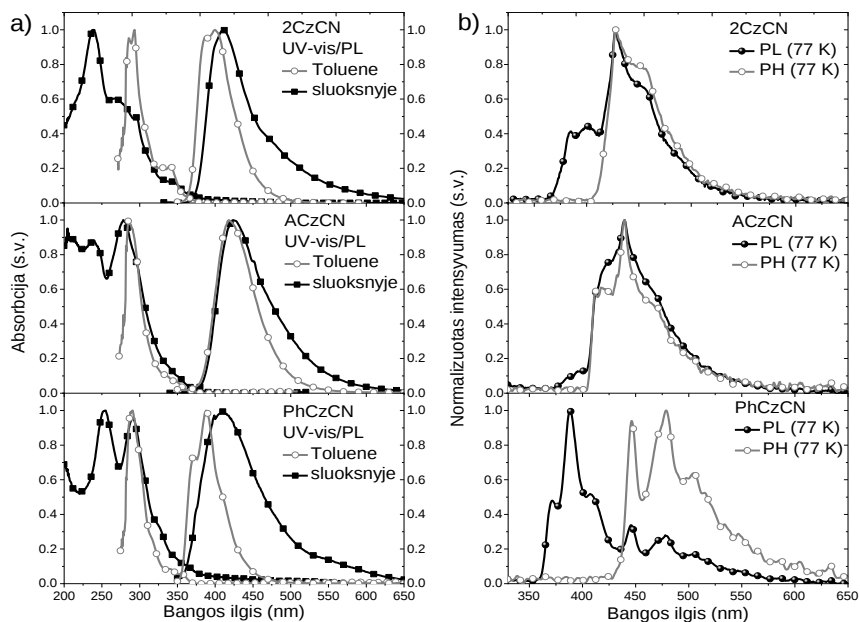
17 pav. Junginių 2CzCN ir ACzCN sluoksnių skylių ir elektronų dreifinio judrio priklausomybė elektros nuo lauko stiprio

Akridano pakaitą turintis junginys ACzCN pasižymėjo labiau subalansuota skylių ir elektronų pernaša nei junginys 2CzCN. 2CzCN pasižymėjo efektyvesne elektronų pernaša nei skylių. 2CzCN sluoksnių skylių dreifinis judris santykinai mažas, jo vertė $5,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o elektronų judris – $5,20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$, esant $6,81 \times 10^5 \text{ V/cm}$ stiprio elektriniam laukui (17 pav.). 2CzCN sluoksnių skylių ir elektronų judris atitinkamai – $1,57 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ (esant $9,66 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui) ir $1,78 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$ (esant $7,79 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui).

2.5.4. Fotofizikinės savybės

Junginių sluoksnių UV-vis spektrai panašūs į jų praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5} M) spektrus. 2CzCN, PhCzCN ir ACzCN sluoksnių emisija pasireiškia violetinės ir tamsiai mėlynos spalvos srityse su maksimalios emisijos smailėmis atitinkamai ties 410 nm, 425 nm ir 407 nm (18 pav. (a)). Emisijos smailių padėtis labai priklauso nuo junginių konjugacijos efektyvumo. Junginio ACzCN, turinčio akridano fragmentą, tolueno tirpalo ir sluoksnių absorbcijos ir emisijos spektrų juostos labiausiai pasislinkusios ilgesnių bangų pusėn su maksimumais atitinkamai ties 378 ir 420 nm. Visų trijų šios serijos junginių fosforescencijos (toliau – PH) spektrų juostos yra plačios, intensyvios ir ryškios (18 pav. (b)). Jos gali būti priskiriamos karbazolo fragmento vietinio sužadavimo

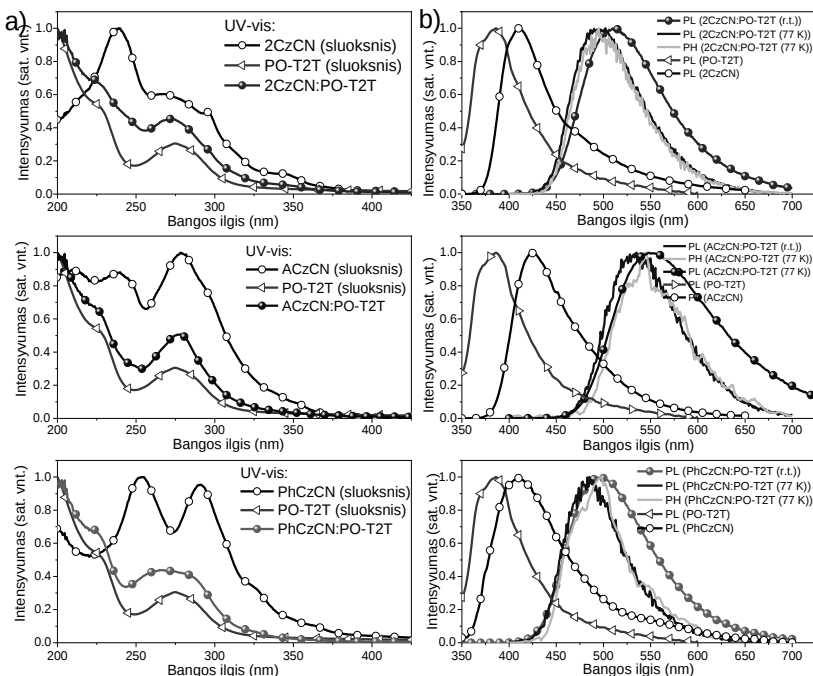
tripletinei būsenai, panašiai kaip anksčiau aprašytų karbazolo darinių (21, 22). Junginiai pasižymėjo didele tripletine energija, kuri svyravo nuo 2,90 eV (PhCzCN) iki 3,03–3,04 eV (2CzCN ir ACzCN). Junginių tolueno tirpalų PL gesimo kreivės aprašomos monoeksponentine funkcija, o sluoksnių – biekspontentine. Junginių sluoksnių fluorescencijos gyvavimo trukmės buvo nanosekundžių diapazone (4–10 ns). Junginių sluoksnių *PLQY* vertės svyravo nuo 7% akridano fragmentą turinčio ACzCN, iki 15% bikarbazolidarinio 2CzCN. Junginio, turinčio fenil fragmentą, *PLQY* vertė – 11%.



18 pav. Junginių 2CzCN, ACzCN ir PhCzCN praskiestų tolueno tirpalų ir sluoksnių absorbcijos bei fluorescencijos spektrai (a) kartu su jų THF tirpalų fotoluminescencijos (PL) ir fosforescencijos (PH) spektrais (uždelsa 50 μ s), esant 77 K (b)

2.5.5. Eksciplešų sudarymo savybės

Susintetinti bipoliniai cianokarbazolo dariniai ištirti kaip donorinės medžiagos, sudarančios sužadintus kompleksus su akceptorine komerciškai prieinama PO-T2T, darant molekulinis mišinius santykiu 1:1. Eksciplešinių mišinių absorbcijos spektrai pateikti 19 pav. (a). Individualūs donorinių (2CzCN, ACzCN ir PhCzCN) ir akceptorinės (PO-T2T) molekulių absorbcijos spektrai taip pat pateikti 19 pav. (a).



19 pav. Ekscipleksinių sistemų ir jas sudarančių molekulių UV-vis (a) ir fotoluminescencijos (PL) (k. t.) bei fosforescencijos (PH) spektrai (77 K, uždelsta 10 μ s)

Ekscipleksinių sistemų absorbcijos juostų forma ir padėtis yra atskirų donorų ir PO-T2T akceptorius absorbcijos spektrų derinys. Molekulinių ekscipleksinių mišinių PL profiliai yra pasislinkę ilgesnių bangų pusėn, palyginti su atskirų molekulių spektrais (19 pav. (b)). PhCzCN, kurio didžiausia IP_{PE} reikšmė (6,13 eV), mišinyje su PO-T2T pasižymėjo didžiausia energijos ekscipleksine emisija su maksimumu ties 494 nm. Ekscipleksinis ACzCN ir PO-T2T mišinys pasižymėjo geltonos spalvos emisija su maksimumu ties 552 nm. Bikarbazolo darinio 2CzCN ir PO-T2T mišinys skleidė žalsvą liuminescenciją (509 nm). Kiekvienos ekscipleksinės sistemos fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai pavaizduoti 19 pav. (b). Ekscipleksiniai mišiniai pasižymėjo plačiais nestruktūrizuotais vienos smailės fluorescencijos ir fosforescencijos spektrais. Sužadintų kompleksų singletinės energijos išsidėsto intervale nuo 2,62 iki 2,87 eV, o tripletinės energijos svyravo nuo 2,56 eV iki 2,86 eV. Kietieji 2CzCN ir PhCzCN mišiniai su PO-T2T pasižymėjo nereikšmingu singletinės ir tripletinės energijų skirtumu 0,01 eV, kas rodo galimą TADF mechanizmą 2CzCN:PO-T2T ir PhCzCN:PO-T2T sistemose (12 lentelė). Skirtingai nuo individualių molekulių, kurių emisija yra fluorescencinio pobūdžio, mišinių su PO-T2T PL gesimo kreivės turėjo

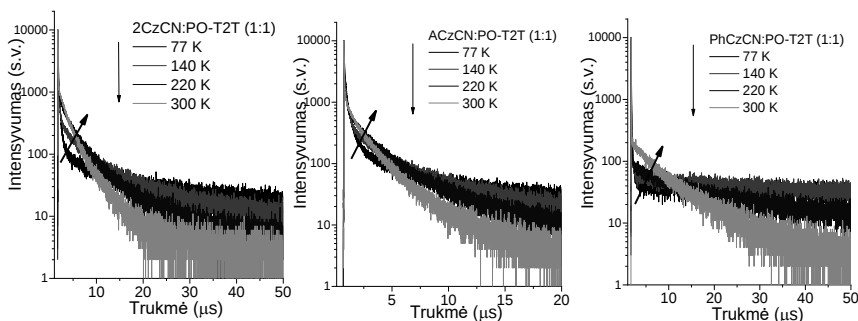
greitosios fluorescencijos ir uždelstuosius komponentus. Ekscipleksiniai mišiniai rodė kompleksinę PL gesimo dinamiką, aprašomą daugiaekspONENTINE funkcija.

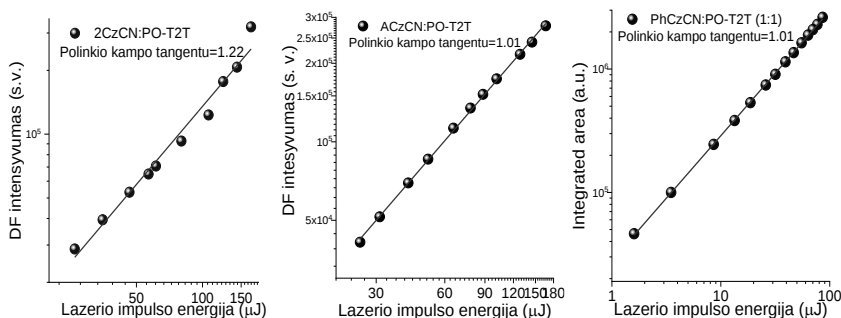
12 lentelė. Ekscipleksinių mišinių fotofizikinės savybės

Ekscipleksinis mišinys	$\lambda_{PL, max}$, nm	PLQY, %	E_S , eV	E_T , eV	$\tau_1/\tau_2/\tau_3$ (χ^2), ns
2CzCN:PO-T2T	509	15	2,83	2,82	27,8 (13 %)/901,5 (23 %)/3044,7 (64 %) (1,272)
ACzCN:PO-T2T	552	14	2,62	2,56	41,9 (9 %)/1113,3 (44 %)/2864,8 (47 %) (1,232)
PhCzCN:PO-T2T	494	37	2,87	2,86	38,5 (6 %)/4288,2(94 %)/- (1,104)

$\lambda_{PL, max}$ – emisijos maksimumas; PLQY įvertinamas naudojant integruojančią sferą; E_S/E_T – pirmųjų sužadintų singletinių ir tripletinių būsenų energija, apskaičiuota iš luminescencijos ir fosforescencijos spektrų; ΔE_{S-T} – singletinės ir tripletinės energijų skirtumas; τ_1/τ_2 – PL gyvavimo trukmės.

Trumpos gyvavimo trukmės (27–42 ns) komponentai priskiriami greitajai fluorescencijai, o antrasis ir trečiasis komponentai, esantys μ s diapazone (1–4 μ s), – uždelstajai fluorescencijai. Ekscipleksų emisijos gyvavimo trukmės pateiktos 12 lentelėje. DaugiaekspONENTINIUS gesimus galima paaiškinti skirtingais ekscipleksų pasiskirstymais molekulinuose mišiniuose, turinčiuose skirtingą molekulinę geometriją ir išdėstymą. Ilgai gyvuojantis komponentas žemoje temperatūroje priskiriamas intensyviai tripletinei emisijai – fosforescencijai. Gesimo kreivės yra panašios 77–140 K temperatūrų intervale. Vyrauja PH procesas (20 pav. (kairėje)). Keliant temperatūrą, ilgai gyvuojančio komponento dalis pamažu mažėja ir suintensyvėja TADF. DF, pastebima aukštesnėje temperatūroje (180–300 K), susijusi su TADF. Šią prielaidą patvirtina mažas ekscipleksinių sistemų singletinės-tripletinės energijų skirtumas $\sim 0,01$ eV ir tokiu būdu aktyvuotas rISC procesas. DF mechanizmą patvirtina DF intensyvumo priklausomybė nuo sužadinimo galios (20 pav. (dešinėje)). Linijinė priklausomybė su polinkio kampo tangentu, lygiu vienetui, patvirtina, kad TADF procesas, o ne TTA procesas atsakingas už tiriamų ekscipleksų DF.





20 pav. Ekscipleksinių mišinių PL gesimo kreivės esant skirtingoms temperatūroms ir DF intensyvumo priklausomybė nuo sužadinimo galios ($\lambda_{exc}=330$ nm)

3. IŠVADOS

1. Susintetinti keturi nauji monomerai ir polimerai, turintys akceptorinį tetrafluorbenzeno fragmentą ir įvairius donorinius fragmentus, tokius kaip karbazolo, di-*tret*-butilkarbazolo, 9,9-dimetilakridano ir fentiazino. Nustatyta, kad donorinio fragmento prigimtis turi įtakos junginių terminėms, elektrocheminėms bei fotofizikinėms savybėms. Polimerų terminės ir fotofizikinės savybės skyrėsi nuo monomerų atitinkamų savybių:

1.1. Polimerų, gautų atlikus vinilmonomerų radikalinę polimerizaciją, vidutinė skaitinė molekulinė masė išsidėstė režyje nuo 8500 iki 114 000. Donorinių fragmentų prigimtis ir dydis turėjo įtakos polimerų polidispersiškumo rodikliams: nuo 1,2 polimerams, turintiems di-*tret*-butil karbazolo ir akridano fragmentus, iki 1,8 polimerui, turinčiam karbazolo fragmentą;

1.2. Monomerų ir polimerų energetinių lygmenų tarpai ir emisijos spalva, kintanti nuo violetinės iki geltonos, gali būti reguliuojama manipuliuojant įvairaus stiprumo elektrondonoriniais fragmentais;

1.3. Stipresnė tarpmolekulinė sąveika ir padidėjęs monomerų grandžių standumas nulėmė didesnį polimerų terminį stabilumą, palyginti su atitinkamų monomerų terminiu stabilumu; polimerų 5% masių nuostolių temperatūros išsidėstė režyje nuo 366 iki 411 °C, o monomerų – nuo 194 iki 237 °C;

1.4. Suvaržyti monomerų fragmentų rotaciniai judesiai agreguotoje būsenoje nulėmė karbazolo, di-*tret*-butilkarbazolo ir akridano fragmentus turintiems monomerams būdingą agregacijos sukkelto emisijos suintensyvėjimo reiškinį.

2. Susintetinti 4-karbazolilpakeisto tetrafluorstireno ir tri/tetrafeniletileno dariniai, pasižymintys tiek agregacijos sustiprinta emisija, tiek bipoline krūvininkų pernaša:

2.1. Kietos būsenos fotoluminescencijos kvantinės išeigos buvo smarkiai padidintos inkorporavus multifeniletileno fragmentus, atsakingus už agregacijos sukeltą emisijos suintensyvėjimą. Junginio, kuriam būdinga susukta konfigūracija bei išplėsta π -konjuguota sistema, kietasis bandinys pasižymėjo dukart didesne fotoluminescencijos kvantine išeiga (57%) negu junginio, turinčio trifeniletileno fragmentus, kietasis bandinys (27%);

2.2. Tri/tetrafeniletienilpakeisti dariniai pasižymi dideliu terminiu stabilumu (jų 5% masės nuostolių temperatūros – 314 ir 361 °C) ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis (80 ir 112 °C);

2.3. Tetrafeniletienilpakeistas junginys pasižymėjo santykinai subalansuota bipoline krūvio pernaša su skylių dreifiniu judriu $2,33 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir elektronų judriu $1,55 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant $6,67 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui. Geriausio nelegiruoto organinio šviesos diodo, turinčio tetrafeniletienilpakeistą spinduolį, įsijungimo įtampa buvo 9,1 V, maksimalus skaisčius – 11800 cd/m^2 , maksimalus srovės efektyvumas – $4,5 \text{ cd/A}$, o išorinis kvantinis efektyvumas – 1,7 %. Prietaisas, turintis eksipleksą sudarančią matricą ir tetrafeniletienilpakeistą turintį spinduolį, pasižymėjo 9,1 V įsijungimo įtampa, 16300 cd/m^2 maksimaliu skaisčiu, $7,3 \text{ cd/A}$ maksimaliu srovės efektyvumu bei = 2,6% išoriniu kvantiniu efektyvumu.

3. Sintetinti du izomeriniai chinolino ir 9-fenilkarbazolio dariniai su skirtinga chromoforų sujungimo topologija, kaip universalios eksipleksus sudarančios medžiagos:

3.1. Pakaitų padėtis turėjo įtakos junginių terminėms, elektrocheminėms bei fotofizikinėms savybėms. Abiejų izomerų tirpalams ir kietiems bandiniams būdinga violetinė fluorescencija su intensyvumo maksimumais ties 395 ir 415 nm. Junginiams būdingos vidutinio dydžio tripletinės energijos (2,57 ir 2,64 eV) bei aukšti jonizacijos potencialai (6,12 ir 6,21 eV);

3.2. Junginiai pasižymėjo bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis; jų sluoksnių skylių ir elektronų judris viršijo $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant didesniam nei 10^5 V/cm elektros lauko stipriui.

3.3. Dėl savo bipolinės prigimties junginiai sudarė dviejų rūšių eksipleksus: mėlyna emisija pasižyminčius eksipleksus su akceptoriumi 2,4,6-tris[3-(difenylfosfinil) fenil]-1,3,5-triazinu ir oranžine emisija pasižyminčius eksipleksus su 4,4',4''-tris[3-metilfenil(fenil)amino]trifenilaminu;

3.4. Trijų sluoksnių organinių šviesos diodų balta elektroliuminescencija pasiekta derinant dviejų sandūros paviršių eksipleksų emisiją. Geriausias optimizuotas nelegiruotas prietaisas skleidė baltą elektroliuminescenciją su dideliu spalvų perteikimo indeksu (76), 8400 K spalvos temperatūra bei 3,15% maksimaliu išoriniu kvantiniu efektyvumu.

4. Susintetinti trys nauji mechanochrominė luminescencija pasižymintys junginiai, turintys chinolino ir di-*tret*-butilfentiazino fragmentus, sudaryti donoro-akceptoriaus ir donoro- π -akceptoriaus principu, bei ištirtos jų savybės:

4.1. π -Konjugacijos tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų mastas turi įtakos terminėms ir fotofizikinėms junginių savybėms; jų 5% masės nuostolių temperatūros išsidėsčiusios intervale 348–385 °C. Labiau simetriškas *para*-izomeras pasižymėjo didesnėmis 5% masės nuostolių ir lydymosi temperatūromis negu *meta*-izomeras;

4.2. Konformacinė fentiazino fragmentų įvairovė (kvaziašiniai ir kvaziekvatoriniai konformerai) nulėmė dvigubą šių junginių kietų bandinių, kietų bei skystų tirpalų emisiją. Remiantis teoriniais tyrimais, mažesnės energijos emisijos juostos priskirtos kvaziašiniams konformerams, o didesnės energijos krūvio pernašos emisijos juostos – kvaziekvatoriniams konformerams;

4.3. Kvaziekvatorinis donorinio-akceptorinio fentiazino darinio neturinčio fenilteltelio konformerai pasižymėjo termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija;

4.4. Junginių emisijai įtakos turėjo išoriniai dirgikliai (trynimas, veikimas tirpiklio garais, lydymas). Sutrinti ir išlydyti bandiniai pasižymėjo biekspontentiniu fluorescencijos gesimu su ilgesne fluorescencijos gyvavimo trukme, palyginti su pradiniu bandiniu ir bandiniu, paveiktu tirpiklio garais.

5. Susintetinti ir apibūdinti trys nauji eksipleksai sudarantys cianokarbazolo dariniai:

5.1. Nustatyta, kad šių junginių fotofizikinės, elektrocheminės bei terminės savybės priklauso nuo pakaitų, esančių cianokarbazolo C-3 padėtyje, prigimties. Junginiai pasižymėjo dideliu terminiu stabilumu, jų 5% masės nuostolių

temperatūra siekė 362 °C. Junginiai sudarė molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros siekė 101 °C.

5.2. Junginiai pasižymėjo bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Akridano fragmentą turintis junginys pasižymėjo labiau subalansuota skylių ir elektronų perneša nei bikarbazolo darinys. Bikarbazolo darinio sluoksnio skylių dreifinis judris siekė $5,41 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o jo elektronų judris – $5,20 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$, esant $6,81 \times 10^5 \text{ V/cm}$ elektros lauko stipriui.

5.3. Junginiams būdinga violetinės ir tamsiai mėlynos spalvos emisija ir didelė tripletinė energija (2,90–3,04 eV).

5.4. Junginių molekuliniai mišiniai su 2,4,6-tris[3-(difenilfosfinil)fenil]-1,3,5-triazinu pasižymėjo eksipleksinės prigimties termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija. Eksipleksinės emisijos spalva, priklausomai nuo donorinių fragmentų prigimties, kito nuo žydros su intensyvumo maksimumu ties 494 nm iki žalios su intensyvumo maksimumu ties 552 nm.

4. LITERATŪRA

1. LAKOWICZ, J.R. principles of fluorescence spectroscopy. *Boston, MA: Springer US*. [interactive]. 1–954 pp. ISBN 978-0-387-31278-1. Access via the Internet: <<https://link.springer.com/book/10.1007/978-0-387-46312-4>>
2. EINSTEIN, A. Zur elektrodynamik bewegter körper. *Annals of Physics* [interactive]. 1905, Vol. 322 (10), 891–921. Access via the Internet: <[dx.doi.org/10.1002/andp.19053221004](https://doi.org/10.1002/andp.19053221004)>
3. EINSTEIN, A. Über einen die erzeugung und verwandlung des liches betreffenden heuristischen gesichtspunkt. *Annals of Physics* [interactive]. 1905, Vol. 322 (6), 132–148. Access via the Internet: <[dx.doi.org/10.1002/andp.19053220607](https://doi.org/10.1002/andp.19053220607)>
4. OSTROVERKHOVA, O. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. *Chemical Reviews* [interactive]. 2016, Vol. 116 (22), 13279–13412. Access via the Internet: <[dx.doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127](https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00127)>
5. MUCCINI, M. A bright future for organic field-effect transistors. *Nature Materials* [interactive]. 2006, Vol. 5, 605–613. Access via the Internet: <[dx.doi.org/10.1038/nmat1699](https://doi.org/10.1038/nmat1699)>
6. LIU, Y., et. al. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature reviews* [interactive]. Vol. 3, 18020 (1–20). Access via the Internet: <[dx.doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20](https://doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20)>

7. ADACHI, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics* [interactive]. 2014, Vol. 53, 060101 (1–11). Access via the Internet: <dx.doi.org/10.7567/JJAP.53.060101>
8. IM, Y., et. al. Molecular design strategy of organic thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemistry of Materials* [interactive]. 2017, Vol. 29 (5), 1946–1963. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b05324>>
9. VELDMAN, D., et. al. The energy of charge-transfer states in electron donor–acceptor blends: insight into the energy losses in organic solar cells. *Advanced Functional Materials* [interactive]. 2009, Vol. 19 (12), 1939–1948. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200900090>>
10. DUAN, L., et. al. Strategies to design bipolar small molecules for oleds: donor-acceptor structure and non-donor-acceptor structure. *Advanced Materials* [interactive]. 2011, Vol. 23 (9), 1137–1144. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.201003816>>
11. JIANG, J. X., et. al. High-efficiency white-light-emitting devices from a single polymer by mixing singlet and triplet emission. *Advanced Materials* [interactive]. 2006, Vol. 18 (13), 1769–1773. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200502740>>
12. THOMPSON, J., et. al. White light emission from blends of blue-emitting organic molecules: A general route to the white organic light-emitting diode? *Applied Physics Letters* [interactive]. 2001, 79, 560–562. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1388875>>
13. ZHANG, Z., et. al. High efficiency fluorescent white organic light-emitting diodes with red, green and blue separately monochromatic emission layers. *Organic Electronics* [interactive]. 2009, Vol. 10 (3), 491–495. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2009.02.006>>
14. CHERPAK, V., et. al. Efficient “Warm-White” OLEDs based on the phosphorescent bis-cyclometalated iridium(III) complex. *The Journal of Physical Chemistry C* [interactive]. 2014, Vol. 118 (21), 11271–11278. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/jp503437b>>
15. D'ANDRADE, B. W. and FORREST S. R. White organic light-emitting devices for solid-state lighting. *Advanced Materials* [interactive]. 2004, Vol. 16 (18), 1585–1595. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200400684>>
16. KALINOWSKI, J., et. al. Mixing of Excimer and Exciplex Emission: A New Way to Improve White Light Emitting Organic Electrophosphorescent Diodes. *Advanced Materials* [interactive]. 2007, Vol. 19 (22), 4000–4005. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1002/adma.200700655>>

17. LI, G. and SHINAR, J. Combinatorial fabrication and studies of bright white organic light-emitting devices based on emission from rubrene-doped 4,4'-bis(2,2'-diphenylvinyl)-1,1'-biphenyl. *Applied Physics Letters* [interactive]. 2003, Vol. 83 (26), 5359–5361. Access via the Internet: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1635658>>
18. BROWN, R. J. C. and BROWN R. F. C. Melting point and molecular symmetry. *Journal of Chemical Education* [interactive]. 2000, Vol. 77 (6) 724–731. Access via internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/ed077p724>>
19. CAO, X., et. al. Simple phenyl bridge between cyano and pyridine units to weaken the electron-withdrawing property for blue-shifted emission in efficient blue TADF OLEDs. *Organic Electronics* [interactive]. 2018, Vol. 57, 247–254. Access via internet: <<http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2018.03.027>>
20. XIE, Z., et. al. White-light emission strategy of a single organic compound with aggregation-induced emission and delayed fluorescence properties. *Angewandte Chemie International Edition* [interactive]. 2015, Vol. 54 (24), 7181–7184. Access via doi: 10.1002/anie.201502180
21. BRUNNER, K. Carbazole compounds as host materials for triplet emitters in organic light-emitting diodes: tuning the HOMO level without influencing the triplet energy in small molecules. *Journal of the American Chemical Society* [interactive]. 2004, Vol. 126 (19), 6035–6042. Access via internet: <<http://dx.doi.org/10.1021/ja049883a>>
22. HOLMES, R. J. and FORREST, S. R. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host–guest energy transfer. *Applied Physics Letters* [interactive]. 2003, Vol. 82 (15), 2422–2424. Access via internet: <<http://dx.doi.org/10.1063/1.1568146>>

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

1. Sych, Galyna; Simokaitiene, Jurate; Bezvikonnyi, Oleksandr; Tsiko, Uliana; Volyniuk, Dmytro; Gudeika, Dalius; Grazulevicius, Juozas Vidas. Exciplex-enhanced singlet emission efficiency of nondoped organic light emitting diodes based on derivatives of tetrafluorophenylcarbazole and tri/tetraphenylethylene exhibiting aggregation-induced emission enhancement // *Journal of Physical Chemistry C*. 2018, Vol. 122, p. 14827–14837.
2. Sych, Galyna; Volyniuk, Dmytro; Bezvikonnyi, Oleksandr; Lytvyn, Roman; Grazulevicius, Juozas Vidas. Dual interface exciplex emission of quinoline and carbazole derivatives for simplified nondoped white OLEDs // *Journal of Physical Chemistry C*. 2019, Vol. 123, 2386–2397.
3. Sych, Galyna; Simokaitiene, Jurate; Lygaitis, Ramunas; Jatautiene, Egle; Pashazadeh, Ramin; Buika, Gintaras; Grazulevicius, Juozas Vidas. = Structure-properties relationship of tetrafluorostyrene-based monomers and polymers containing different donor moieties // *Reactive and Functional Polymers*. 2019, 104323.

PUBLIKACIJOS TARPTAUTINIŲ KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ MEDŽIAGOJE

1. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Grazulevicius, J. V. Quasiplanar-triphenylamine derivatives as precursors for the synthesis of electroactive materials // ICEPOM–10: Electronic processes in organic and inorganic materials / 23rd –27th May, 2016, Ternopil, Ukraine.
2. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Lytvyn, R.; Volynyuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Grazulevicius, J. V. Synthesis and properties of fluorostyrene-based monomers for optoelectronics // BPS-2016: Baltic Polymer Symposium-2016 / 21st -23rd September, 2016, Klaipeda, Lithuania.
3. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Volynyuk, D.; Grazulevicius, J. V. Synthesis and characterisation of tetrafluoro- phenyl carbazole containing tetra(tri)-phenylethylene AIE luminogens' BPS-2017: Baltic Polymer Symposium-2017 20th-22nd September, 2017, Tallinn, Estonia.
4. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Volynyuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Kublickas, R. H., Grazulevicius, J. V. Investigation of fluorostyrene-based monomers and polymers for optoelectronics // Chemistry and Chemical Technology-2017, 28th April, 2017, Kaunas, Lithuania.
5. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Volynyuk, D.; Bezvikonnyi, O.; Grazulevicius, J. V. Synthesis and characterization of fluorobenzene-containing bipolar monomers and polymers // XXIIInd International Krutyn Summer School / 20th -27th May, 2017, Krutyn, Poland.

6. Sych, G.; Simokaitiene, J.; Volynyuk, D.; Grazulevicius, J. V. Bipolar donor-acceptor quinoline and carbazole based molecules for white exciplex-based OLEDs // WOREN: 5th Workshop on Organic Electronics and Nanophotonics / 11th-15th February, 2018, Wisla, Poland.
7. Sych, G.; Pashazadeh, R.; Volynyuk, D.; Grazulevicius, J. V. New mechanochromic quinoline based donor-acceptor and donor- π -acceptor solid emitters for optoelectronic application // f π 14: 14th International Symposium on Functional π -Electron Systems / 2nd – 7th June, 2019, Berlin, Germany.

PADĖKA

Pirmiausia esu labai dėkinga savo vadovui prof. habil. Dr Juozui Vidui Gražulevičiui (Kauno technologijos universitetas Polimerų chemijos ir technologijos katedra) už malonų palaikymą, naujas idėjas ir vertingus patarimus doktorantūros studijų metu.

Taip pat norėčiau padėkoti savo tėvams ir visai mano šeimai už padrąšinimus, nepaliaujamą paramą ir meilę.

Dėkoju visai mūsų organinių chemikų ir fizikų grupei, savo laboratorijos draugams, kolegoms ir bendradarbiams už praktinius patarimus, naudingus pasiūlymus ir draugišką atmosferą per šiuos ketverius metus.

INFORMACIJA APIE AUTORE

Vardas, pavardė: Galyna Sych
Gimimo data: 1993 03 26
El. pašto adresas: sych.galyna@gmail.com

Išsilavinimas:

2010–2015 Chemijos magistro studijos Ivan Franko nacionaliniame Lvovo universitete, Lvovas, Ukraina
2015–2019 Medžiagų inžinerijos krypties doktorantūros studijos Kauno technologijos universitete

Darbo patirtis:

2015-11 – 2015-12 Lviv Polytechnic National University, Ukraine. FP7-PEOPLE-2013-IRSES project “Multicoloured ambipolar conducting polymers for single polymer optoelectronic devices” (AmbiPOD).
2016-05 – 2016-05 The European Community’s 7th Framework Programme project “Centre of Excellence in Organic Semiconductors Research” (CEOSer). Project junior researcher. Kaunas University of Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology.
2018-08 – 2019 Projekto „Baltų šviesos diodų kūrimas, naudojant multi-eksipleksinius emitterius (OWEX)“ mokslo darbuotojas, Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

ABSTRACT

Light is essential for everybody from microorganisms to human beings. Light reaches the deepest parts of our planet. Even in absolute darkness, light can appear by energy metabolism of bioluminescent creatures themselves. Luminescence (lat. *lumen* – light and *essentia* – the substance of) is defined as light emission or electromagnetic waves caused by chemical reactions, electrical energy, subatomic motions, etc (1). Considering the nature of light as a particle or a wave, it has always been one of the greatest mysteries since the early times: starting from the corpuscular theory supported by Isaac Newton up to the original concept of light as a particle – photon – developed by Albert Einstein (2, 3). Thus, the smallest unit of light named photon is the discrete amount of electromagnetic radiation.

Humanity in general and scientists in particular always seek new knowledge and improvement of life, starting from the first artificial light source – fire – and up to the present century of advanced sciences and technologies. We can note the step-by-step scientific progress and improvement along with the world market demands to develop new effective, reliable and sustainable solid-state lighting technologies. Thus, the breakthroughs in electronic and optoelectronic devices, such as organic thin film transistors, solar cells, organic light emitting diodes (OLEDs), etc. contributed to achieving remarkable device efficiencies (4, 5). Particularly, the relatively new concept of OLED leading to consumption of less energy was developed in the late 1980s and became a major leap in display technology. This strategy is already commercially applied in smartphones and TV displays (8). The usage of organic electroactive molecules as the main components of OLEDs made them an attractive alternative to devices containing toxic or rare metals (iridium, platinum, etc.). Third generation OLEDs exploiting highly luminescent organic materials exhibiting thermally activated delayed fluorescence (TADF) (6, 7) offers a combination of high efficiency and low cost. OLEDs based on organic TADF molecules allowed to activate triplet excitons by up-conversion to the singlet state. Nevertheless, OLEDs are still denoted by a variety of drawbacks, such as short lifetimes and lower stability of blue devices, susceptibility to water, and relatively high cost. Meanwhile, careful design of organic materials for OLEDs can highly improve the stability and efficiency of the devices.

The aim of this work is the design and investigation of the properties of new bipolar compounds for effective donor-acceptor systems with intramolecular and intermolecular charge-transfer for OLEDs. Comparative analysis of the properties of compounds supported by theoretical calculations is also an urgent task. To achieve the set goals of the thesis, the following objectives were defined:

- Design, synthesis, and comparative investigation of a new series of monomers and corresponding polymers containing an electron-deficient tetrafluorobenzene moiety.
- Synthesis and estimation of applicability in organic light-emitting diodes of new derivatives of tetrafluorophenylcarbazole and tri/tetraphenylethylene displaying aggregation-induced emission enhancement.
- Design and characterization of new isomeric bipolar compounds forming versatile exciplexes comprised of quinoline and phenylcarbazolyl moieties with meta- and para- linking topology.
- Synthesis and investigation of donor-acceptor and donor- π -acceptor compounds with mechanochromic and thermally activated delayed fluorescence properties.
- Design, synthesis and investigation of series of cyanocarbazolyl-based exciplex-forming materials.

Novelty of the work:

- A series of new donor-acceptor monomers and polymers were synthesized. The donor strength and polymerization of vinyl monomers highly affect the photophysical, electrochemical and thermal properties of tetrafluorobenzene-based monomers and the corresponding polymers.
- New highly luminescent and thermally stable AIEE-active derivatives of tetrafluorophenylcarbazole and tri/tetraphenylethylene were synthesized and investigated. Exciplex-host-based OLEDs containing one or two emitting layers of tetraphenylethenyl were fabricated and showed more than 50% higher external quantum efficiency as compared to that of the corresponding non-doped device.
- New bipolar thermally stable carbazolyl and quinoline-based compounds were synthesized and characterized. The compounds formed versatile exciplexes and were applied in white OLEDs.
- New mechanoresponsive quinoline and di-*tert*-butyl phenothiazine derivatives with D-A and D- π -A architecture were obtained and investigated. It was established that a D-A compound without a phenyl linker showed the TADF feature.
- Three new exciplex-forming cyano-carbazolyl-based compounds with high triplet state energies were synthesized and characterized. It was established that compounds form efficient TADF exciplex systems in pair with the acceptor. The influence of side-substituents on the properties of compounds and exciplexes was studied.

UDK 547.7 + 621.383.52](043.3)

SL344. 2020-01-30. 2,625 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