



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų asimetrinių benzofenono darinių, pasižyminčių
termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija, sintezė ir
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Aistė Šneideraitytė

Projekto autorė

Dr. Aušra Tomkevičienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų asimetrinių benzofenono darinių, pasižyminčių
termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija, sintezė ir
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija 6211CX014

Aistė Šneideraitytė

Projekto autorė

Dr. Aušra Tomkevičienė

Vadovė

Dr. Tadas Malinauskas

Recenzentas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Aistė Šneideraitytė

Naujų asimetrinių benzofenono darinių, pasižyminčių termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija, sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Aistės Šneideraitytės, baigiamasis projektas tema „Naujų asimetrinių benzofenono darinių, pasižyminčių termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija, sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

Aistė Šneideraitytė

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Šneideraitytė Aistė. Naujų asimetrinių benzofenono darinių, pasižyminčių termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija, sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė dr. Aušra Tomkevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: benzofenonas, termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija, organinis šviesos diodas

Kaunas, 2020. 52 p.

Santrauka

Šiame darbe susintetinti nauji 9,9-dimetilakridanil-, karbazolil-, fenotiazinil- ir fenoksazinilgrupės turintys asimetriniai benzofenono dariniai bei ištirtos jų savybės. Junginiai susintetinti nukleofilinės pakaitų ir paladžio dariniais katalizuojamų Buchwald-Hartwig reakcijų metu. Jų struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso bei masių spektroskopijos metodais.

Junginių terminės savybės nustatytos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais. Visi junginiai yra termiškai stabilūs, jų 5 % masės nuostolių temperatūros kinta intervale nuo 349 iki 402 °C. Didžiausiu terminiu stabilumu pasižymi benzofenono darinys turintis fenotiazinil- ir 9,9-dimetilakridanilgrupes. Visi junginiai, išskyrus fenotiazinil- ir fenoksazinilgrupes turintį benzofenono darinį, geba formuoti molekulinis stiklus. Jų stiklėjimo temperatūros reikšmės išsidėsto 48-95 °C intervale. Benzofenono dariniai turintys 9,9-dimetilakridanilgrupę pasižymi didesnėmis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis, nei fenoksazino fragmentą turintis darinys.

Elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltametrijos metodu. Esant teigiamai įtampai junginiai oksidavosi, o neigiamai įtampai – redukavosi. Donorinę karbazolilgrupę turintys dariniai pasižymi negrįžtama oksidacija dėl reaktyvių padėčių buvimo karbazolo aromatiniam žiede. Susintetinti junginių jonizacijos potencialo bei elektroninio giminingumo vertės išsidėsto atitinkamai 4,97-5,17 eV ir 2,71-2,84 eV intervaluose. Mažiausia jonizacijos potencialo bei elektroninio giminingumo vertėmis pasižymi elektronų donorines fenotiazinil- ir 9,9-dimetilakridanilgrupes turintis benzofenono darinys.

Susintetintų benzofenono darinių optinės ir fotofizikinės savybės nustatytos užrašius absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrus. Matavimai atlikti junginių praskiestų tolueno tirpalų ($c=10^{-5}$ M), grynujų sluoksnių bei molekulinų dispersijų mCP matricoje. Labiausiai ilgesniųjų bangų pusėn pasislinkęs benzofenono darinio, turinčio fenotiazinil- ir 9,9-dimetilakridanilgrupes, praskiesto tolueno tirpalo fluorescencijos spektras, emisijos maksimumas užfiksuotas oranžinėje regimojo spektro dalyje (597 nm). Ta pati tendencija stebima ir junginio gryno sluoksnio fluorescencijos spektre, tačiau šiuo atveju fluorescencija užfiksuota žalioje/geltonoje regimojo spektro dalyje. Susintetintų junginių, išskyrus karbazolil- ir 9,9-dimetilakridanilgrupes turinčio darinio, dispersijų mCP matricoje emisijos maksimumų vertės yra labai panašios (534-539 nm). Junginių dispersijų mCP matricoje fotoluminescencijos kvantinių išeių vertės yra didesnės, nei susintetintų junginių praskiestų tolueno tirpalų bei grynujų sluoksnių. Nustatyta, jog visi junginiai pasižymi termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija.

Visi susintetinti junginiai, kaip termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos spinduoliai, buvo išbandyti organinių šviesos diodų struktūrų formavimui. Suformuotų prietaisų elektroluminescencijos intensyvumo maksimumai išsidėsto 501-540 nm intervale, CIE spalvotumo koordinatės atitinka žalią ir geltonai/žalią spalvas. Geriausias prietaisas pasižymėjo 4,4 V įjungimo įtampa, didžiausia prietaiso skaisčio vertė lygi 74500 cd/m^2 , srovės efektyvumas siekė $64,2 \text{ cd/A}$, galios efektyvumas viršijo 30 lm/W , o išorinis kvantinis našumas siekė $21,9 \%$.

Šneideraitytė Aistė. Synthesis and Properties of Asymmetric Benzophenone Derivatives Showing Thermally Activated Delayed Fluorescence. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Aušra Tomkevičienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: benzophenone, thermally activated delayed fluorescence, organic light emitting diode.

Kaunas, 2020. 52 pages.

Summary

New asymmetric benzophenone derivatives containing 9,9-dimethylacridanyl, carbazolyl, phenothiazinyl and phenoxazinyl groups were synthesized and their properties were studied. The compounds were synthesized by nucleophilic substitution and Buchwald-Hartwig reactions. ^1H and ^{13}C NMR spectroscopies and mass spectrometry were employed to confirm the chemical structures of the synthesized compounds.

The thermal properties of the synthesized compounds were determined by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. All synthesized compounds are thermally stable with a 5 % weight loss temperature in the range of 349-402 °C. The benzophenone derivative having phenothiazine and 9,9-dimethylacridane fragments shows the highest thermal stability. All compounds, except phenothiazinyl and phenoxazinyl groups containing benzophenone derivative, can form molecular glasses. Their glass transition temperatures are in the range of 48-95 °C. Benzophenone derivatives containing 9,9-dimethylacridane group show higher glass transition temperature than the derivative having phenoxazine moiety.

The electrochemical properties of the synthesized compounds were estimated using cyclic voltammetry method. At positive voltages, the synthesized compounds oxidize and at negative voltage they reduce. The compounds containing donating carbazolyl group exhibit irreversible oxidation due to reactive positions in carbazole ring. The values of ionization potential and electronic affinity of the synthesized derivatives are in the range of 4,97-5,17 eV and 2,71-2,84 eV, respectively. Phenothiazine and 9,9-dimethylacridane moieties containing benzophenone derivative show the lowest values of ionization potential and electronic affinity.

The optical and photophysical properties of the synthesized benzophenone derivatives were determined by recording the absorption and photoluminescence spectra. Measurements were performed of dilute solutions ($c=10^{-5}$ M) of the synthesized compounds in toluene, doped films, and molecular mixtures of the synthesized compounds with mCP. The fluorescence spectrum of solution of benzophenone derivative containing phenothiazinyl and 9,9-dimethylacridanyl moieties is bathochromically shifted compared to the spectra of the remaining synthesized compounds. The emission maximum is recorded in the orange part of the visible spectrum (597 nm). The same trend is observed in the fluorescence spectrum of the doped film of the same compound, but in this case the fluorescence is recorded in the green/yellow part of the visible spectrum. The values of emission peaks of molecular mixtures of all synthesized derivatives with mCP, except carbazolyl and 9,9-dimethylacridanyl groups containing benzophenone compound, are close (534-539 nm). The photoluminescence quantum yields of the molecular mixtures of the synthesized compounds with

mCP are higher than those of the dilute solutions and doped films of the synthesized derivatives. All synthesized compounds show thermally activated delayed fluorescence.

All synthesized compounds were tested as thermally activated delayed fluorescence emitters in organic light emitting diodes. The electroluminescence intensities of the formed devices are in the range of 501-540 nm, the CIE color coordinates correspond to green and yellow/green. The best device shows the maximum brightness of 74500 cd/m² at 4,4 V, with the maximum of current efficiency of 64,2 cd/A, and maximum power efficiency of more than 30 lm/W. The maximum external quantum efficiency reaches 21,9 %.

Turinys

| | |
|--|-----------|
| Santrumpų sąrašas | 9 |
| Įvadas..... | 12 |
| 1. Literatūros apžvalga | 13 |
| 1.1. Organiniai puslaidininkiai | 13 |
| 1.2. Fotoluminescencija..... | 14 |
| 1.3. Terminiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija | 14 |
| 1.4. Benzofenonas ir jo dariniai..... | 22 |
| 1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas | 29 |
| 2. Tyrimo metodika ir medžiagos..... | 31 |
| 2.1. Tyrimams naudota aparatūra | 31 |
| 2.2. Tyrimams naudotos medžiagos | 33 |
| 2.3. Eksperimentų eiga | 35 |
| 3. Tyrimo rezultatai..... | 39 |
| 3.1. Sintezė | 39 |
| 3.2. Terminės savybės | 39 |
| 3.3. Elektrocheminės savybės..... | 40 |
| 3.4. Optinės ir fotofizikinės savybės | 42 |
| 3.5. Elektroluminescencinės savybės | 46 |
| Išvados | 48 |
| Literatūros sąrašas | 49 |

Santrumpų sąrašas

δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m.d.);

ΔE_{ST} – energijų skirtumas;

η_c – srovės efektyvumas;

η_{isor} – išorinis kvantinis našumas;

λ – bangos ilgis;

λ_{PL} – fotoluminescencijos spektrų maksimumas;

λ_{abs} – absorbcijos spektrų maksimumas;

μs – mikrosekundė;

Φ_{PL} – fotoluminescencijos kvantinis našumas;

1H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas;

^{13}C BMR – anglies branduolių magnetinis rezonansas;

A – 9,9-dimetilakridanas,

BP – benzofenonas;

$CHCl_3$ – chloroformas;

$CDCl_3$ – deuterintas chloroformas;

CE – srovės efektyvumas;

CV – ciklinė voltametriją;

CZ – karbazolas;

DCM – dichlormetanas;

DMF – dimetilformamidas;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetriją;

DPS – difenilsulfonas;

EA_{CV} – elektroninis giminingumas, nustatytas ciklinės voltametrijos metodu;

EA_{PE} – elektroninis giminingumas, nustatytas fotoemisijos ore metodu;

EL – elektroliuminescencija;

E_{ox} – oksidacijos energija;

E_{red} – redukcijos energija;

E_g – draustinės energijos juosta;

eV – elektronvoltas;

Fc – ferocenas

FL – fluorescencija;

HOMO – aukščiausiai užimta molekulinė orbitalė;

hv – energija;

ICT – intramolekulinė krūvininkų pernaša;

IKK – interkombinacinė konversija;

IP_{CV} – jonizacijos potencialas, nustatytas ciklinės voltametrijos metodu;

IP_{PE} – jonizacijos potencialas, nustatytas fotoemisijos ore metodu;

K – kelvinas;

LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;

MS – masių spektrometrija;

nm – nanometras;

ns – nanosekundė;

OLED – organinis šviesos diodas;

$Pd_2(dba)_3$ – tri(dibenzilidenacetono)dipaladis(0);

PE – galios efektyvumas;

PF – greitoji fluorescencija;

PL – fotoluminescencija;

PLQY – fotoluminescencijos kvantinis našumas;

PTZ – fenotiazinas;

PXZ – fenoksazinas;

RISC – atgalinė interkombinacinė konversija;

S_0 – pagrindinė elektronų būseną;
 S_1 – singletinė sužadinta būseną;
 T_1 – tripletinė būseną;
TA – tiantrenas;
 $t\text{BuOK}$ – kalio *tret*-butoksidą;
 $t\text{-BuONa}$ – natrio *tret*-butoksidą;
 $(t\text{-Bu})_3\text{P}$ – tri-*tret*-butilfosfiną;
TADF – termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija;
 $T_{\text{des } 5\%}$ - temperatūra, kuriai esant, medžiaga praranda 5% masės;
THF – tetrahidrofuranas;
TGA – termogravimetrinė analizė;
TMS – tetrametilsilanas;
 T_{kr} – kristalizacijos temperatūra;
 T_{lyd} – lydymosi temperatūra;
ToF – lėkio trukmė;
 T_s – stiklėjimo temperatūra;
 V_{on} – įsijungimo įtampa.

Įvadas

Organiniai šviesą emituojantys diodai, arba OLED, yra žinomi nuo 1987 m., kai Tang'as ir Van Slyke'as sukūrė pirmąjį organinį elektroliuminescencinį diodą [1]. Nuo to laiko atsirado nauja tyrimų sritis ne tik chemijos, bet ir technologijos srityse. Pirmosios kartos OLED yra fluorescenciniai, tačiau tokie prietaisai nesugeba panaudoti sugeneruotų tripletinių eksitonų, todėl pasižymi mažu teoriniu vidiniu kvantiniu našumu (iki 25 %) ir negali būti plačiai pritaikomi pramoninei gamybai [2]. Antrosios kartos OLED struktūrose naudojami junginiai, turintys sunkiųjų metalų, tokių kaip platina bei iridis. Tokių prietaisų veikimo principas – fosforescencija. Fosforescencijos metu galima panaudoti sugeneruotus singletinius ir tripletinius eksitonus, todėl jų teorinis vidinis kvantinis našumas siekia iki 100 % [2, 3]. Tokie OLED gana plačiai pritaikomi pramonėje. Šiuo metu yra gaminami išmaniųjų telefonų, televizorių ekranai, šviesos šaltiniai [4]. Tačiau dėl brangių metalų naudojimo bei jų neigiamos įtakos gamtai, sudėtingos sintezės, mažo fosforesuojančių medžiagų stabilumo ir trumpo mėlynos ir baltos spalvos spinduolių gyvavimo laiko, yra ieškoma būdų, kaip išspręsti šias problemas [2, 3, 5]. Trečios kartos OLED, kurių veikimo principas yra pagrįstas termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos (TADF) mechanizmu, išsprendžia daugelį antros kartos OLED problemų, taip pat pasižymi pirmos kartos OLED stabilumu bei antros kartos OLED dideliu kvantiniu našumu. Tačiau TADF pasižymintiems spinduoliams yra taikoma daug reikalavimų, tokių kaip stiprios donorinės-akceptorinės savybės, mažas singletinės ir tripletinės energijų lygmenų skirtumas, minimalus HOMO ir LUMO orbitalių persidengimas. Taip pat yra aktuali ilga gyvavimo trukmė, didelė fotoluminescencijos kvantinė išeiga, aukštas krūvininkų judris bei terminis ir morfologinis stabilumas. Šiems reikalavimams išpildyti taikomi įvairūs tobulėjantys sintezės būdai, pagal kuriuos susintetinti nauji junginiai pasižymėtų geresnėmis savybėmis ir būtų pritaikomi TADF-OLED prietaisų gamybai [6, 7].

Darbo tikslas – susintetinti ir ištirti naujus asimetrinius benzofenono darinius, pasižyminčius termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija bei ištirti jų savybes.

Darbo uždaviniai:

1. susintetinti bei chemiškai charakterizuoti naujus asimetrinius benzofenono darinius;
2. ištirti susintetintų junginių termines, elektrochemines, optines bei fotofizikines savybes;
3. susintetintus junginius pritaikyti organinių šviesos diodų struktūrose.

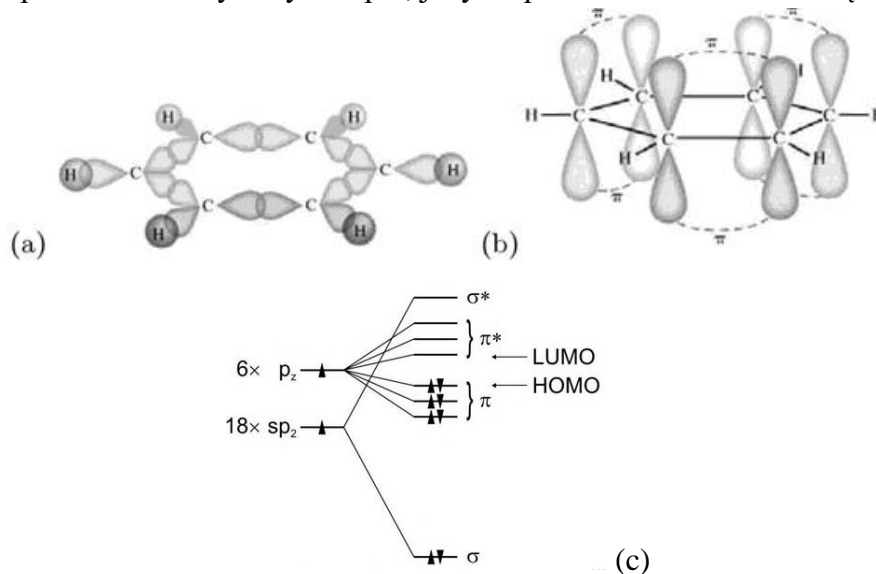
1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai puslaidininkiai

Organiniai puslaidininkiai - tai medžiagos, sudarytos iš anglies, vandenilio, sieros, deguonies bei azoto atomų ir pasižyminčios puslaidininkiams būdingomis savybėmis [8]. Pirmieji organinių medžiagų optoelektroninių savybių tyrimai yra žinomi nuo XX a. pradžios, kai buvo ištirtos ir aprašytos antraceno fotoefektinės savybės [9], tačiau organinių puslaidininkių elektrinėmis savybėmis buvo ypatingai susidomėta 1964 m., kai W. Little'as pristatė kambario temperatūros organinio superlaidininko sintezės modelį [10]. Nuo tada prasidėjo intensyvūs šių junginių tyrinėjimai.

Pagal molekulinę struktūrą organiniai puslaidininkiai yra skirstomi į polimerinius ir mažamolekulinius. Pagal tai, kokius krūvininkus perneša – į n-tipo (elektronus pernešančius), p-tipo (skyles pernešančius) ir bipolinius (pernešančius abiejų tipų krūvininkus). Visų organinių puslaidininkių puslaidininkinės savybės yra panašios, tačiau jų sužadintos būsenos bei fotofizikinės savybės skiriasi. Polimerinių organinių puslaidininkių sluoksniai dažniausiai yra formuojami tirpalo liejimo metodu, o mažamolekulinių – vakuuminio užgarinimo arba sublimacijos metodu [11, 12].

Organiniai puslaidininkiai yra sudaryti iš konjuguotų sistemų. Tai sistemos, kuriose paeiliui išsidėsto viengubieji ir dvigubieji ryšiai tarp anglies atomų. Paprasčiausias pavyzdys – benzeno žiedas (žr. 1.1 pav.), turintis šešis anglies atomus, tarp kurių yra trys viengubieji ir trys dvigubieji ryšiai. Kiekvienas anglies atomas turi sp^2 ir p_z orbitalių hibridizaciją [12]. Sp^2 orbitalės sudaro σ ryšius molekulės plokštumoje, nusakančius molekulės struktūrą. P_z orbitalės sudaro π ryšius, kurie yra delokalizuoti bei yra statmeni molekulės plokštumai. σ ryšys yra stipresnis už π ryšį dėl didesnio orbitalių persiklojimo. π ir π^* orbitalių skaičius yra tiesiogiai proporcingas anglies atomų skaičiui konjuguotoje sistemoje [13]. π ryšio energiją atitinkanti molekulinė orbitalė yra vadinama HOMO, o π^* – LUMO. Energijų skirtumas tarp E_{HOMO} ir E_{LUMO} yra vadinamas draustiniu energijų tarpu, kuris priklauso nuo junginio konjugacijos dydžio ir išplitimo. Šis energijos skirtumas yra analogiškas energijų skirtumui tarp valentinės ir laidumo juostų organiniuose puslaidininkiuose [14]. Organinių puslaidininkių tarpmolekuliniai ryšiai yra silpni, jie yra aprašomi Van der Valso sąveika [13].

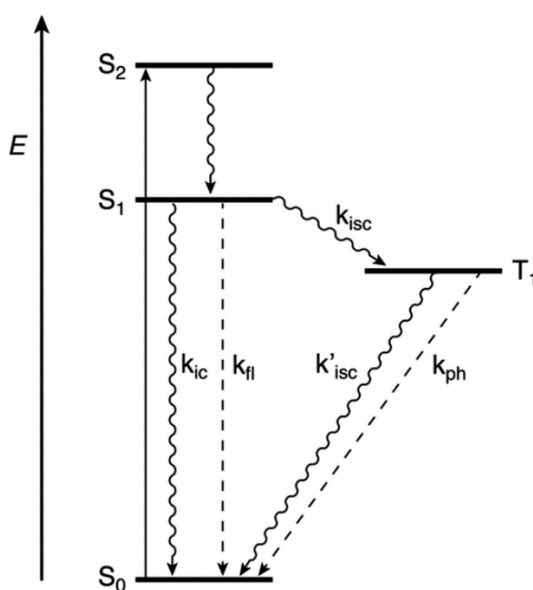


1.1 pav. Benzeno žiedo σ orbitalės (a), π orbitalės (b), energijos lygmenų sistema, pagal kurią π sistemos elektronai sudaro HOMO ir LUMO orbitales (c) [12]

Lyginant su neorganiniais puslaidininkiais, organiniai puslaidininkiai turi daug pranašumų. Jie yra pigesni, labiau tausojantys aplinką, organinių molekulių sintezė yra paprastesnė. Taip pat, keičiant junginių molekulinę struktūrą, prijungiant skirtingus fragmentus, keičiamos junginių savybės. Galimas platus jų pritaikymas organiniuose šviesos dioduose, saulės celėse, organiniuose lauko tranzistoriuose, ir kt. [13].

1.2. Fotoluminescencija

Tai viena iš liuminescencijos šakų, kurios veikimo principas yra paaiškinamas sužadintos molekulės švytėjimu absorbavus regimąją arba ultravioletinę spinduliuotę [15]. Fotoluminescencija yra skirstoma į fosforescenciją ir fluorescenciją, šie procesai vienas nuo kito skiriasi švytėjimo trukme. Jei švytėjimas nutraukus spinduliuotę trunka iki 10^{-8} s, tuomet laikoma, kad įvyko fluorescencija, jei švytėjimo laikas yra ilgesnis nei 10^{-8} s, – fosforescencija [16]. Fluorescencijos ir fosforescencijos procesus galima paaiškinti remiantis Jablonskio diagrama (žr. 1.2 pav.) [17].



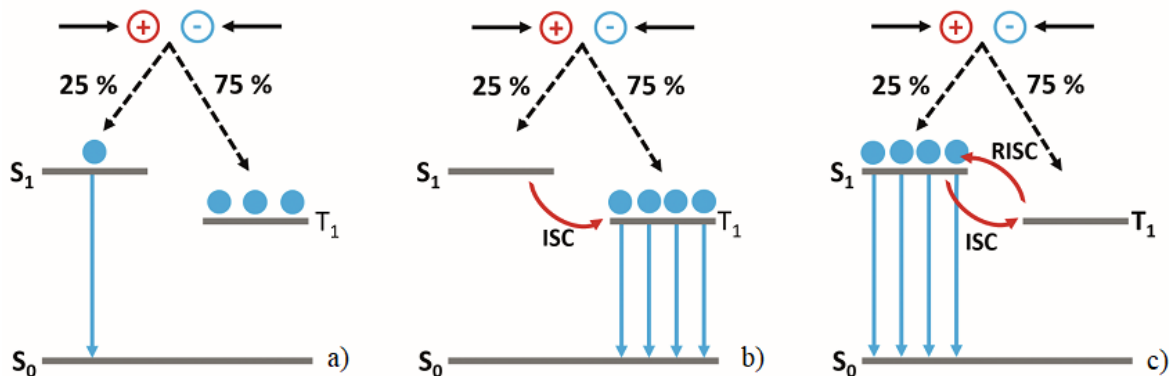
1.2 pav. Supaprastinta Jablonskio diagrama [17] Čia: S₀ – pagrindinė būseną, S₁ ir S₂, sužadintos singletinės būsenos, T₁ – tripletinė būseną, k_{fl} – fluorescencija, k_{ph} – fosforescencija, k_{ic} – vidinė konversija, k_{isc} – interkombinacinė konversija

Fotoluminescencijos metu, molekulei absorbavus fotonus, įvyksta elektronų sužadinimas bei jų perėjimas iš pagrindinės būsenos S₀ į sužadintų būsenų S₁ ar S₂ vieną aukštesnių vibracinių lygmenų. Po sužadinimo įvyksta vidinė konversija, kurios metu molekulė išspinduliuoja šiluminę energiją ir grįžta į žemiausią sužadintą būseną, šio proceso greitis yra iki 10^{-12} s [18]. Fluorescencijos atveju vyksta emisinis perėjimas iš sužadintos būsenos S₁ į pagrindinę būseną S₀. Esant fosforescencijai, įvyksta interkombinacinė konversija – ne emisinis procesas, kurio metu elektronas pereina iš singletinės būsenos į tripletinę keičiantis jo sukinių kryptims. Tuomet elektronas iš tripletinės būsenos relaksuojasi iki pagrindinės būsenos S₀. Dėl interkombinacinės konversijos fosforescencija yra lėtesnis procesas, nei fluorescencija [15].

1.3. Termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija

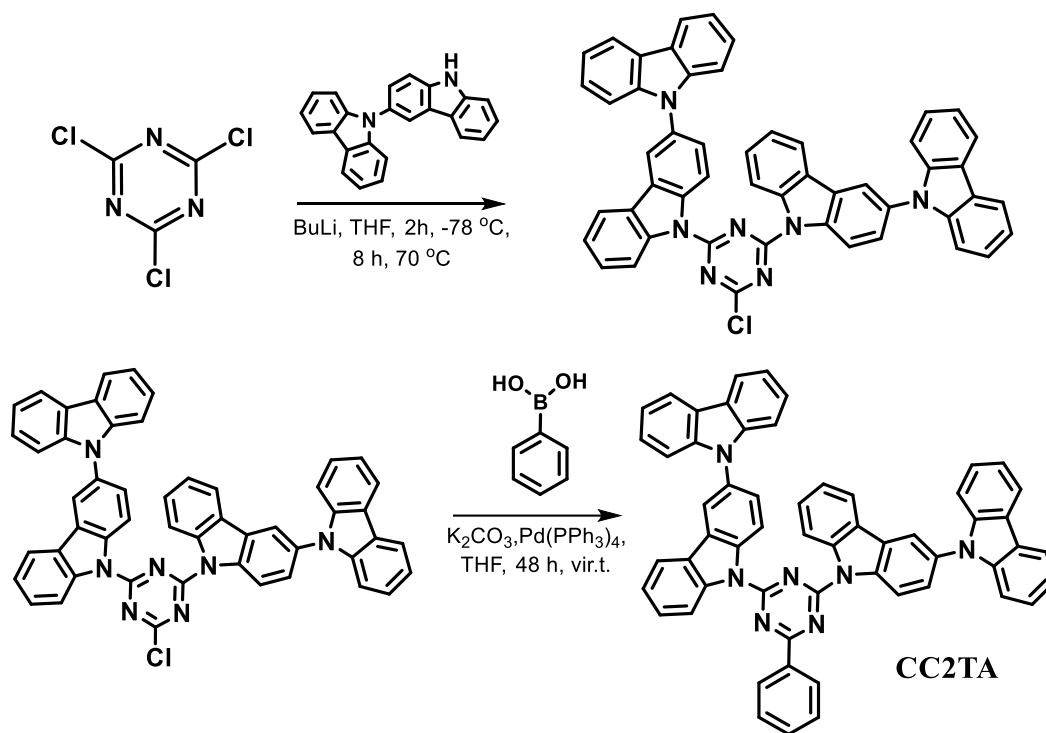
Termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos, arba TADF medžiagos, pastaruoju metu susilaukia vis didesnio susidomėjimo ir platesnio panaudojimo. Nors pats TADF mechanizmas žinomas gana

seniai, tačiau tik 2012 metais pasirodęs straipsnis sukėlė didelį susidomėjimą [19]. Naudojantis TADF mechanizmu, įmanoma pasiekti našumą, kuris prilygsta fosforesuojančioms medžiagoms, tačiau nereikia naudoti medžiagų, į kurių sudėtį įeina brangūs retieji metalai. TADF procesui vykti yra reikalingas kuo mažesnis energijų skirtumas tarp singletinio S_1 ir tripletinio T_1 lygmenų (< 100 meV) ir kuo didesnis osciliatoriaus stipris tarp singletinio S_1 ir S_0 lygmenų [20, 21]. Dėl mažo energijų skirtumo gali įvykti atgalinė interkombinacinė konversija (RISC). Tai termiškai aktyvuojamas procesas, kurio metu eksitonai iš tripletinio T_1 lygmens pereina į singletinį S_1 lygmenį. Vykstant spindulinei relaksacijai iš singletinio lygmens, dėl papildomo RISC proceso yra būdinga ilgesnė gyvavimo trukmė [22].



1.3 pav. Fluorescencijos (a), fosforescencijos (b) ir TADF (c) veikimo mechanizmai [18]

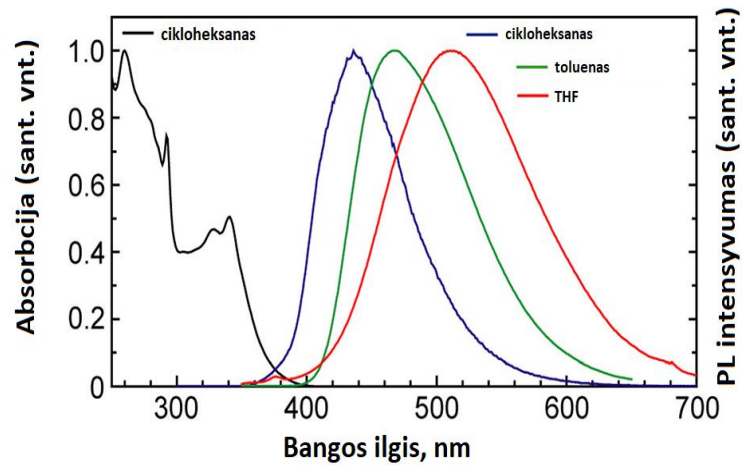
OLED spinduoliuose mažas energijų skirtumas yra pasiekiamas užtikrinant kuo mažesnę HOMO ir LUMO orbitalių persidengimą. Tai įmanoma įgyvendinti dviem būdais: orbitales atskirti pasinaudojus erdvinio išsidėstymu – pasirenkant besisukančius, spiralinius, stambiamolekulinius junginius arba naudoti donoras-akceptorius (D-A) ar donoras-akceptorius-donoras (D-A-D) sistemas. Šios molekulinės sistemos pasižymi elektronų donorių ir akceptoriumų funkcinėmis grupėmis, tarp kurių vyksta intramolekulinė krūvininkų pernaša (ICT). Tokiose sistemose LUMO orbitalės paprastai lokalizuotos akceptorinėje, o HOMO orbitalės – donorinėje junginio dalyje. Orbitalės viena nuo kitos yra atskirtos erdviškai, todėl yra užtikrinamas mažas energijų skirtumas. Tokį D-A-D sistemas junginį CC2TA susintetino ir ištyrė Ch. Adachi [19].



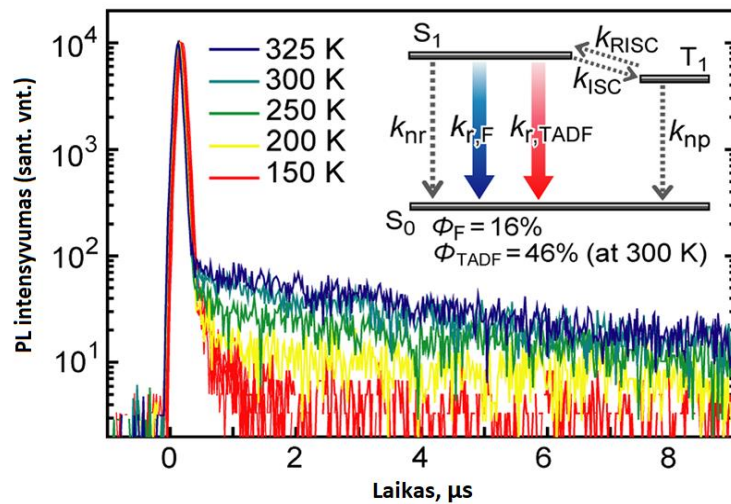
1.4 pav. Junginio CC2TA sintezės schema

Elektronų donorai šiame junginyje bikarbazolo fragmentai, esantis centre triazinas – akceptorius. Junginio sintezės schema pavaizduota 1.4 pav. Pirmosios sintezės stadijos metu, 3,9'-bi-9H-karbazolas prijungtas prie 2,4,6-trichloro-1,3,5-triazino, naudojant BuLi. Reakcija vykdoma 2 valandas, -78 °C temperatūroje, po to 8 valandas, 70 °C temperatūroje. Gauto tarpinio junginio išeiga lygi 86 %. Antrosios sintezės stadijos metu, Suzuki kopuliavimo metodu prie gautojo tarpinio junginio prijungta fenilboro rūgštis, naudojant K₂CO₃ bazę bei paladžio katalizatorių. Reakcija vyko 48 valandas, THF virimo temperatūroje. Gauto tikslinio junginio CC2TA išeiga siekė 87 % [23].

Pagal atliktus skaičiavimus nustatyta, kad junginio CC2TA būsenų persidengimas yra mažas, $\Delta E_{ST} = 0,06$ eV. Padaryta išvada, jog junginys gali pasižymėti efektyvia TADF. Taip pat užrašyti junginio UV absorbcijos ir fotoluminescencijos (PL) spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose, tokiuose kaip cikloheksanas, toluenas bei THF. Matavimai atlikti kambario temperatūroje. Pastebėtas batochrominis poslinkis didėjant tirpiklio poliškumui (1.5a pav.). Įvertintos susintetinto junginio sluoksniuose fotofizikinės savybės, užrašyti CC2TA (6 masės %) bis[2-(difenilfosfino)fenil] eterio oksido (DPEPO) matricioje PL spektrai ir ištirta PL gesimo dinamika. Pastebėtas PL intensyvumo didėjimas kylant temperatūrai patvirtina TADF reiškinių. TADF fiksuojama μ s intervale (1.5b pav.).



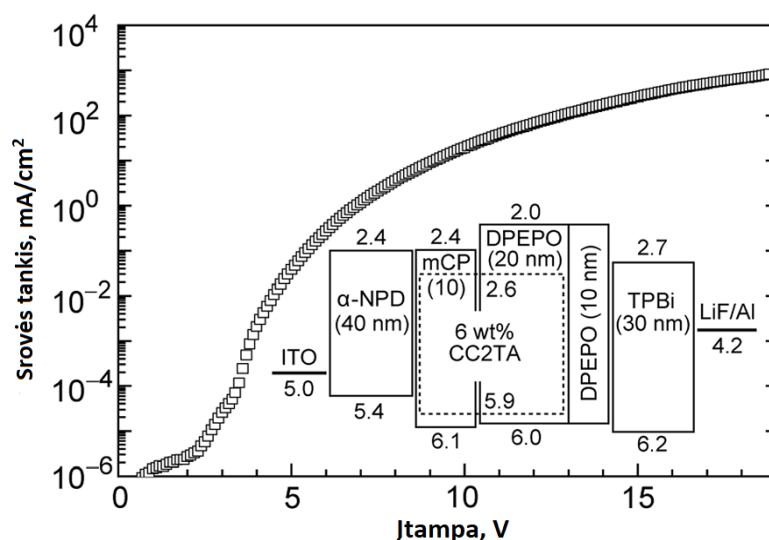
(a)



(b)

1.5 pav. (a) CC2TA UV absorbcijos ir PL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose; (b) CC2TA:DPEPO PL gesimo dinamika 150-325 K temperatūros intervale [19]

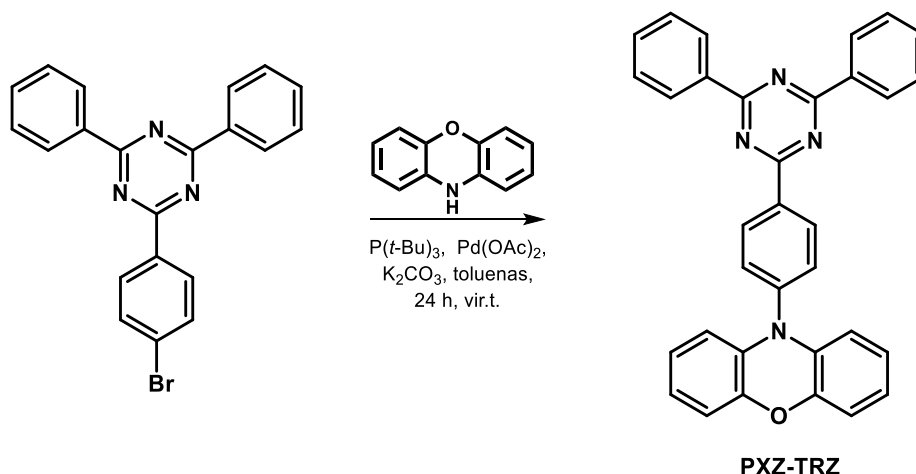
Junginys CC2TA buvo išbandytas kaip spinduolis organiniame šviesos diode (OLED), kurio struktūra pavaizduota 1.6 pav. Formuojant prietaisą, *N,N'*-bi(naftalen-1-il)-*N,N'*-bis(fenil)-2,2'-dimetilbenzidinas (α -NPD) pasirinktas kaip skyles pernešantis sluoksnis, 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas (TPBi) – elektronus pernešantis sluoksnis. 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzeno (mCP) ir bis[2-(difenilfosfino)fenil] eterio oksido (DPEPO) sluoksniai parinkti užtikrinant kuo mažesnę krūvininkų rekombinacijos tikimybę.



1.6 pav. Suformuoto OLED prietaiso schema bei srovės tankio priklausomybė nuo įtampos [19]

Suformuoto OLED prietaiso išorinė kvantinė išeiga siekė 11 %. Nustatytas elektroluminescencijos (EL) intensyvumo maksimumas ties 500 nm, prietaisas švietė šviesiai mėlyna spalva.

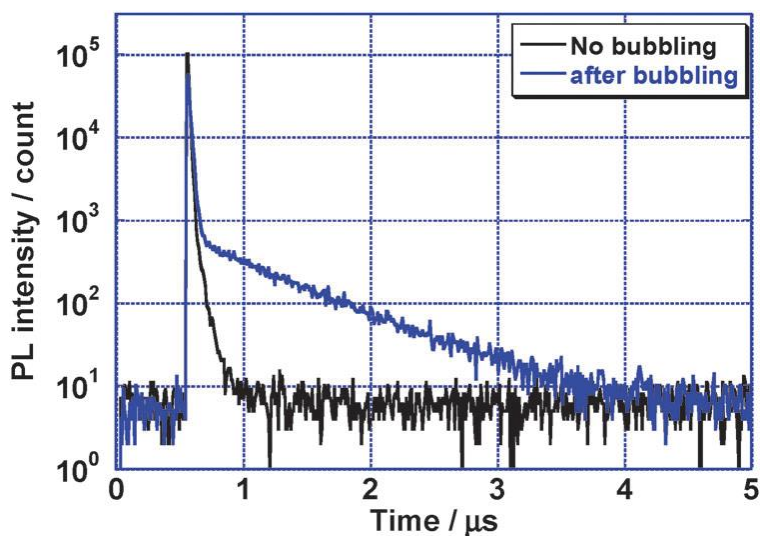
Kitas būdas užtikrinti gerą HOMO ir LUMO orbitalių erdvinį atskyrimą – pakankamai atitolinti donorinius ir akceptorinius fragmentus. Tačiau norint sukurti nedidelės molekulinės masės junginį, užtenka, kad vienas prie kito prijungti fragmentai tarpusavyje sudarytų didelį kampą, kuris lemtų mažą ΔE_{ST} . Tokį junginį susintetino ir ištyrė Tanaka kartu su bendraautoriais [24]. PXZ-TRZ sintezės schema pateikta 1.7 pav. Vykdoma 2-brom-4,6-difenil-1,3,5-triazino reakcija su 10H-fenoksazinu, naudojant K_2CO_3 bazę, $P(t-Bu)_3$ ligandą bei paladžio diacetato katalizatorių, gautas tikslinis junginys PXZ-TRZ. Produkto išeiga siekė 62 %.



1.7 pav. Junginio PXZ-TRZ sintezės schema

Nustatyta, kad junginio PXZ-TRZ donorinio fragmento pasisukimas akceptoriaus atžvilgiu yra 75° kampas. Taip yra užtikrinamas mažas ΔE_{ST} bei aukštas išorinis kvantinis našumas. Užrašyti junginio UV absorbcijos ir PL spektrai, iširta PL gesimo dinamika toluene, nustatytos spalvinės koordinatės. Išanalizavus UV spektrą pastebėta, jog junginio absorbcijos juosta yra plati, absorbcijos maksimumas 420 nm. Junginys fluorescuoja žalioje regimojo spektro dalyje, jo PL spektro fluorescencijos maksimumas užfiksuotas ties 553 nm. Remiantis PL gesimo kinetika, junginio PL intensyvumas bedegūonėje aplinkoje smarkiai išauga (1.8 pav.). Tiriant PL emisijos intensyvumo priklausomybę

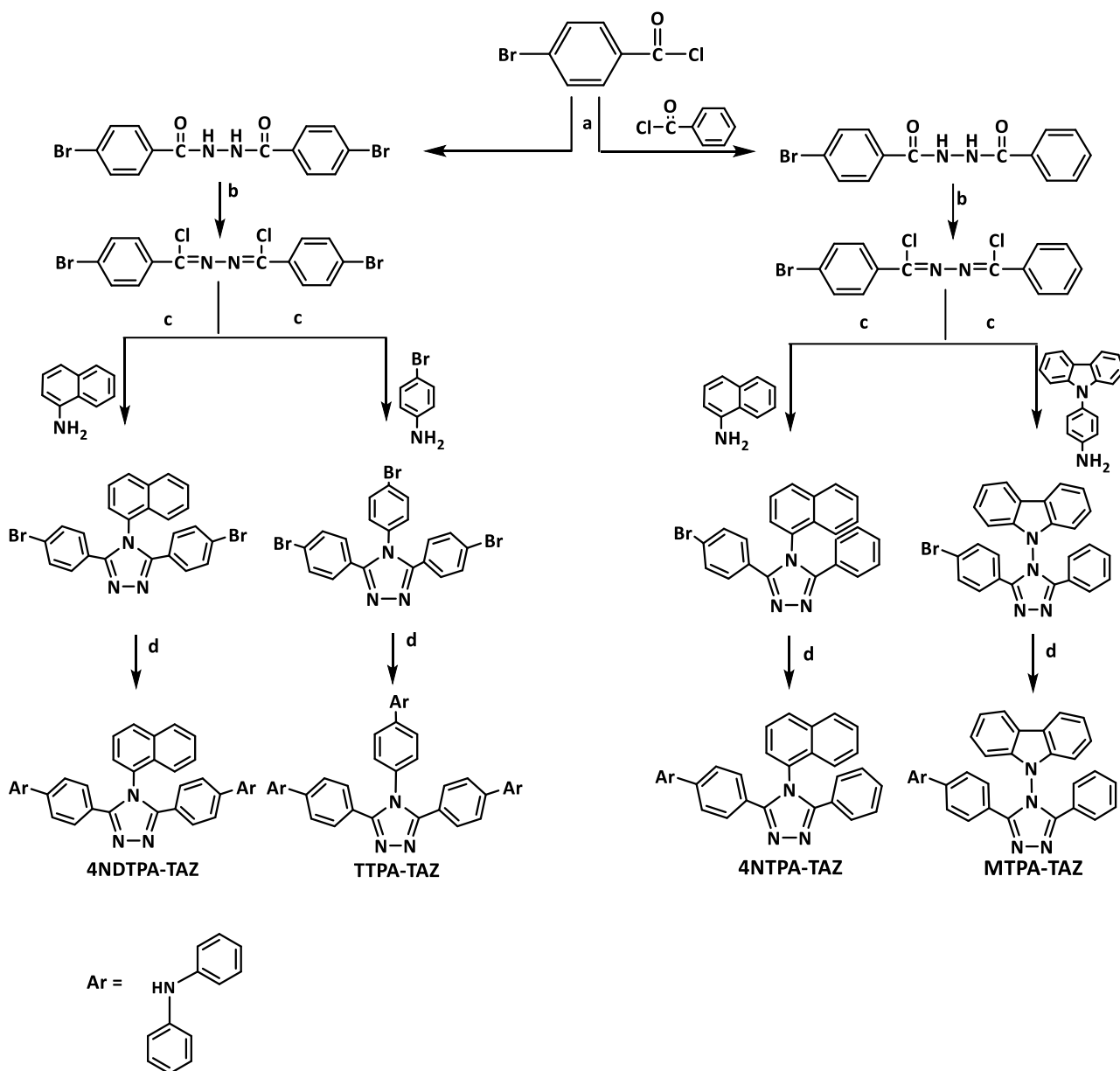
nuo temperatūros, išsiaiškinta, jog PL intensyvumas smarkiai padidėja pasiekus 300 K temperatūrą, tai įrodo TADF mechanizmo buvimą.



1.8 pav. PL gesimo kinetika

Susintetintas spinduolis panaudotas formuojant OLED'ą, kurio struktūra: ITO/ α -NPD/PXZ-TRZ:CBP/TPBi/LiF/Al. Išorinis prietaiso kvantinis našumas siekė 12,5 %. Prietaisas spinduliavo žalią šviesą, kurio EL maksimalus intensyvumas užfiksuotas ties 529 nm, CIE spalvinės koordinatės užfiksuotos (0,34;0,57). Didžiausias užfiksuotas prietaiso skaitis siekė beveik 10000 cd/m².

Donorinių–akceptorinių sistemų vienas didžiausių privalumų yra stabili ir efektyvi mėlynos spalvos fluorescencija. Tačiau tokio tipo sistemoms yra būdingas gan didelis batochrominis poslinkis emisijos metu, kuris yra nepageidaujamas kuriant tamsiai mėlynos spalvos spinduolius. Taip pat yra pastebimas ir spinduolių efektyvumo sumažėjimas didėjant srovės tankiui [25, 26]. Šias problemas sprendė Abdurahman kartu su benraautorais [26]. Buvo susintetinta ir iširta serija D-A ir D-A-D junginių, elektronų akceptoriumi pasirenkant 3,5-difenil-4H-1,2,4-triazolą, elektronų donoru – skirtingose akceptoriaus vietose prijungtus difenilamino fragmentus (1.9 pav.). Tarpinių junginių sintezė atlikta vykdant nukleofilinę pakeitimo reakciją. Tiksliniai junginiai susintetinti vykdant paladžio dariniais katalizuojamas Buchwald-Hartwig reakcijas. Tikslinių junginių išeigos siekė 61-75 %.



1.9 pav. Junginių 4NDTPA-TAZ, 4NTPA-TAZ, TTPA-TAZ, MTPA-TAZ sintezės schema. Reakcijos sąlygos: a) $\text{N}_2\text{H}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$, NMP, 5 h; b) PCl_3 , toluenas, 120 °C, 3 h, inertinėje atmosferoje; c) N,N-dimetilanilinas, 135 °C, 12 h, inertinėje atmosferoje; d) *t*-NaOBu, *t*-Bu₃P, Pd(OAc)₂, toluenas, 110 °C, 36 h, inertinėje atmosferoje [26]

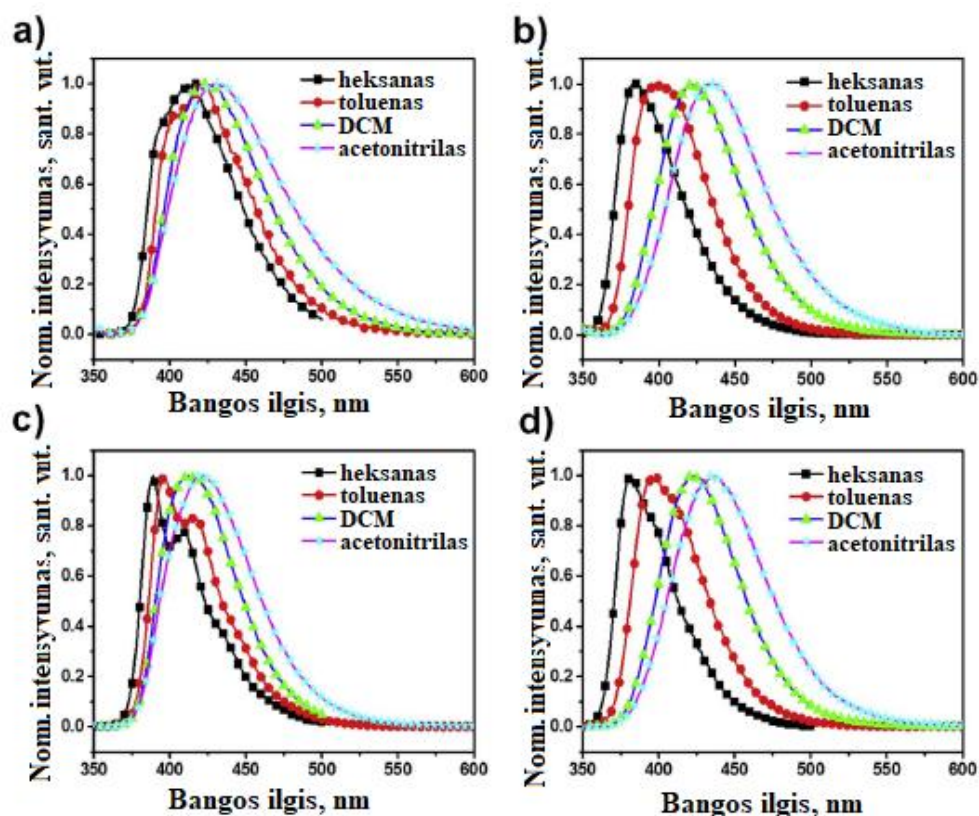
Užrašyti susintintų junginių 4NDTPA-TAZ, 4NTPA-TAZ, TTPA-TAZ, MTPA-TA PL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose, tokiuose kaip heksanas, toluenas, dichlormetanas ir acetonitrilas. Ištirti junginių praskiestų THF tirpalų ir kietųjų bandinių PL ir UV absorbcijos spektrai, matavimus atlikus kambario temperatūroje. Junginių fotofizikinės ir terminės charakteristikos pateiktos 1.1 lentelėje.

1.1 lentelė. Junginių terminės ir fotofizinės charakteristikos.

| | 4NDTPA-TAZ | 4NTPA-TAZ | TTPA-TAZ | MTPA-TAZ |
|------------------------|------------|-----------|----------|----------|
| $T_{des\ 5\ \%}$, °C | 453 | 355 | 484 | 465 |
| T_s , °C | - | 95 | 118 | - |
| T_{lyd} , °C | 277 | 256 | 285 | 335 |
| λ_{abs}^a , nm | 296, 351 | 292, 338 | 301, 345 | 291, 336 |
| λ_{abs}^b , nm | 301, 351 | 295, 341 | 308, 346 | 296, 341 |
| λ_{PL}^a , nm | 427 | 416 | 407 | 414 |
| λ_{PL}^b , nm | 430 | 429 | 438 | 443 |
| PLQY ^c , % | 40,3 | 46,8 | 24,2 | 51,6 |
| HOMO ^d , eV | 5,31 | 5,32 | 5,23 | 5,32 |
| LUMO ^e , eV | 2,23 | 2,17 | 2,09 | 2,14 |
| E_g , eV | 3,08 | 3,15 | 3,14 | 3,18 |

^a junginių praskiestų THF tirpalų, kambario temperatūroje; ^b junginių kietųjų bandinių; ^c junginių sluoksnių PL kvantinė išieiga; ^d išmatuota ciklinės voltamperometrijos metodu; ^e apskaičiuota: LUMO = HOMO + E_g .

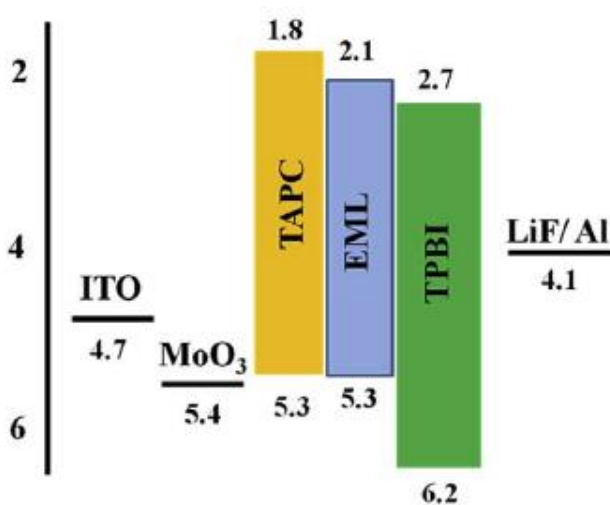
Remiantis lentelėje pateiktais duomenimis, galima teigti, jog visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, jų 5 % masės nuostolių temperatūros išsidėsto 355-484 °C intervale. Junginiai 4NTPA-TAZ ir TTPA-TAZ geba formuoti molekulinis stiklus, atitinkamai ties 95 °C ir 118 °C. Junginių lydymosi temperatūros išsidėsčiusios 256-337 °C intervale. Junginių praskiestų THF tirpalų absorbcijos maksimumai išsidėstę 291-351 nm intervale, junginių kietųjų bandinių absorbcijos maksimumai pasiskirstę panašiam 296-351 nm intervale. Susintetintų junginių PL emisijos maksimumai, tiek junginių praskiestų THF tirpalų, tiek suformuotų junginių sluoksnių, užfiksuoti violetinėje regimojo spektro dalyje, atitinkamai 407-427 nm ir 429-443 nm intervaluose. Nustatytos sluoksnių PL kvantinės išieigos (24,2-51,6 %). Užrašyti junginių PL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose (1.10 pav.).



1.10 pav. Junginių 4NDTPA-TAZ (a), 4NTPA-TAZ (b), TTPA-TAZ (c) ir MTPA-TAZ (d) PL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose

Nustatyta, jog junginių 4NTTPA-TAZ ir MTPA-TAZ PL spektruose fiksuoti didžiausi batochrominiai poslinkiai didėjant tirpiklio poliškumui. Padaryta išvada, kad D-A sistemos junginiai pasižymi labiau išreikštu salvatochromizmo efektu. Nustatytos HOMO ir LUMO reikšmės yra panašios dėl vienodų donorinių ir akceptorinių fragmentų.

Siekiant nustatyti EL charakteristikas, junginiai buvo išbandyti kaip spinduoliai formuojant OLED'us. Bendra suformuoto OLED prietaiso struktūra pavaizduota 1.11 pav. Junginiai nebuvo įterpti į matricą. ITO atliko anodo, Al – katodo funkcijas. Di-[4-(N,N'-ditolil-amino)-fenil]cikloheksanas (TAPC) buvo pasirinktas kaip skyles pernešantis, 1,3,5-tri(phenyl-2-benzimidazolil)-benzenas – elektronus pernešantis sluoksnis. MoO₃ ir LiF panaudoti krūvio injekcijai pagerinti. Prietaisų charakteristikos pateiktos 1.2 lentelėje.



1.11 pav. Suformuoto OLED prietaiso energijos lygmenų schema

1.2 lentelė. Junginių EL charakteristikos.

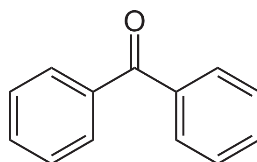
| | EL: λ_{maks} | L_{maks}^a , cd/m ² | V_{on}^b , V | EQE ^d , % | CIE _(x,y) |
|------------|-----------------------------|---|-----------------------|----------------------|----------------------|
| 4NDTPA-TAZ | 426 | 11006 | 2,8 | 6,3 | (0,158;0,038) |
| TTPA-TAZ | 420 | 4948 | 3 | 4,84 | (0,161;0,034) |
| 4DTPA-TAZ | 420 | 6812 | 3 | 3,7 | (0,162;0,036) |
| MTPA-TAZ | 419 | 4200 | 3,2 | 3,02 | (0,162;0,040) |

^a didžiausias skaištis; ^b įjungimo įtampa; ^d prietaiso išorinis kvantinis našumas.

Prietaisas su 4NDTPA-TAZ spinduoliu pasižymėjo mažiausia įjungimo įtampa, didžiausiu išoriniu kvantiniu našumu bei didžiausiu skaisčiu. Visi prietaisai, pagal spalvotumo koordinates, spinduliuoja tamsiai mėlyną šviesą. Jų EL emisijos maksimumai pasiskirstę 419-426 nm intervale.

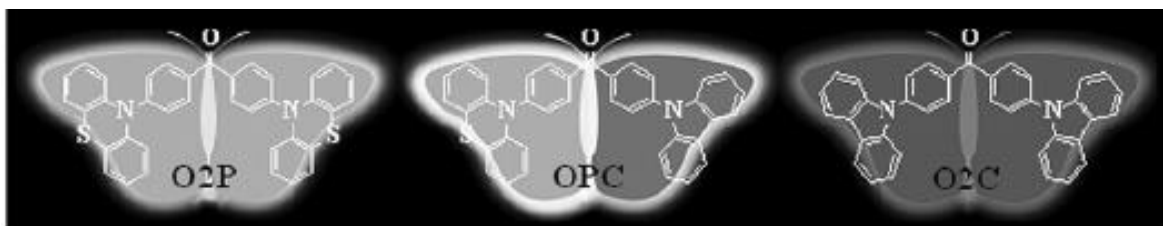
1.4. Benzofenonas ir jo dariniai

Benzofenonas (BP) – aromatinės grupės ketonas, turintis platų pritaikymą farmacijos, kosmetikos, maisto, chemijos pramonės srityse [27, 28, 29, 30]. Šiuo junginiu buvo susidomėta ir jį bandyta pritaikyti TADF spinduolių kūrimui. Buvo iširtos benzofenono fotozikinės savybės [31], tačiau gauti rezultatai parodė, kad nors benzofenonas pasižymi mažu ΔE_{ST} (0,1-0,2 eV) ir uždelstą fluorescencija, jo emisija kambario temperatūroje yra labai silpna, todėl negalima šio junginio pritaikyti OLED prietaisų gamyboje [32].



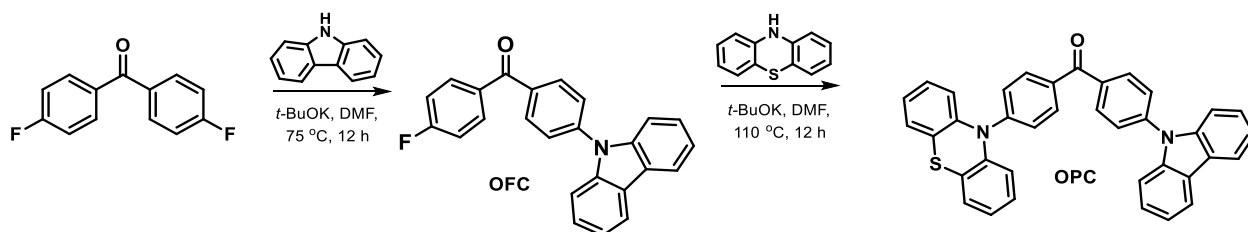
1.12. pav. Benzofenono struktūra

Norint pagerinti benzofenono savybes, buvo bandoma modifikuoti jo struktūrą, t.y. prijungiant įvairius fragmentus. Žinoma, jog benzofenonas yra stabilus akceptorius [33], todėl šį junginį galima panaudoti sudarant įvairias D-A-D ir D-A-D' sistemas, dar vadinamas drugelio formos struktūromis (angl. *butterfly-shaped structures*) [34]. Tokius junginius susintetino ir ištyrė Xie kartu su bendraautoriais [35]. Šios sintezės tikslas buvo sukurti vienkomponentį baltos spalvos OLED'ą (WOLED). Kadangi šiuo metu gaminami organiniai baltos spalvos spinduoliai yra sudaryti iš kelių, skirtingas spalvas emituojančių komponentų, vienkomponentis spinduolis ne tik pasižymėtų geresniu stabilumu, bet ir paprastesne struktūra bei gamyba [36, 37]. Junginio OPC sintezei, kurio struktūroje akceptorius yra benzofenonas, parinkti skirtingi donoriniai karbazolo ir fenotiazino fragmentai. Tokį skirtingų donorinių grupių pasirinkimą nulėmė ankstesnė autorių patirtis. Buvo žinoma, jog O2P junginys, turintis elektronų donorinių karbazolo fragmentų pasižymi mėlynos spalvos, o junginys O2C, turintis donorines fenotiazinilgrupes – geltonos spalvos emisija.



1.13 pav. Junginių O2P, OPC ir O2C molekulinės struktūros [35]

Junginių sintezė atlikta vykdant dviejų stadijų sintezę (1.14 pav.). Pirmosios sintezės stadijos metu, vykdant nukleofilinę 9H-karbazolo prijungimo reakciją prie bi(4-fluorofenil)metanono, argono atmosferoje, naudojant *t*-BuOK bazę, gautas tarpinis junginys OFC. Reakcija buvo vykdoma DMF, 12 valandų, 75 °C temperatūroje. Gautas junginio OFC išeiga siekė 32 %. Antrosios sintezės stadijos metu, tokiomis pačiomis nukleofilinės prijungimo reakcijos sąlygomis, reaguojant OFC ir 10H-fenotiazinui, 110 °C temperatūroje, gautas tikslinis junginys OPC. Gautas junginio išeiga siekė 71%.

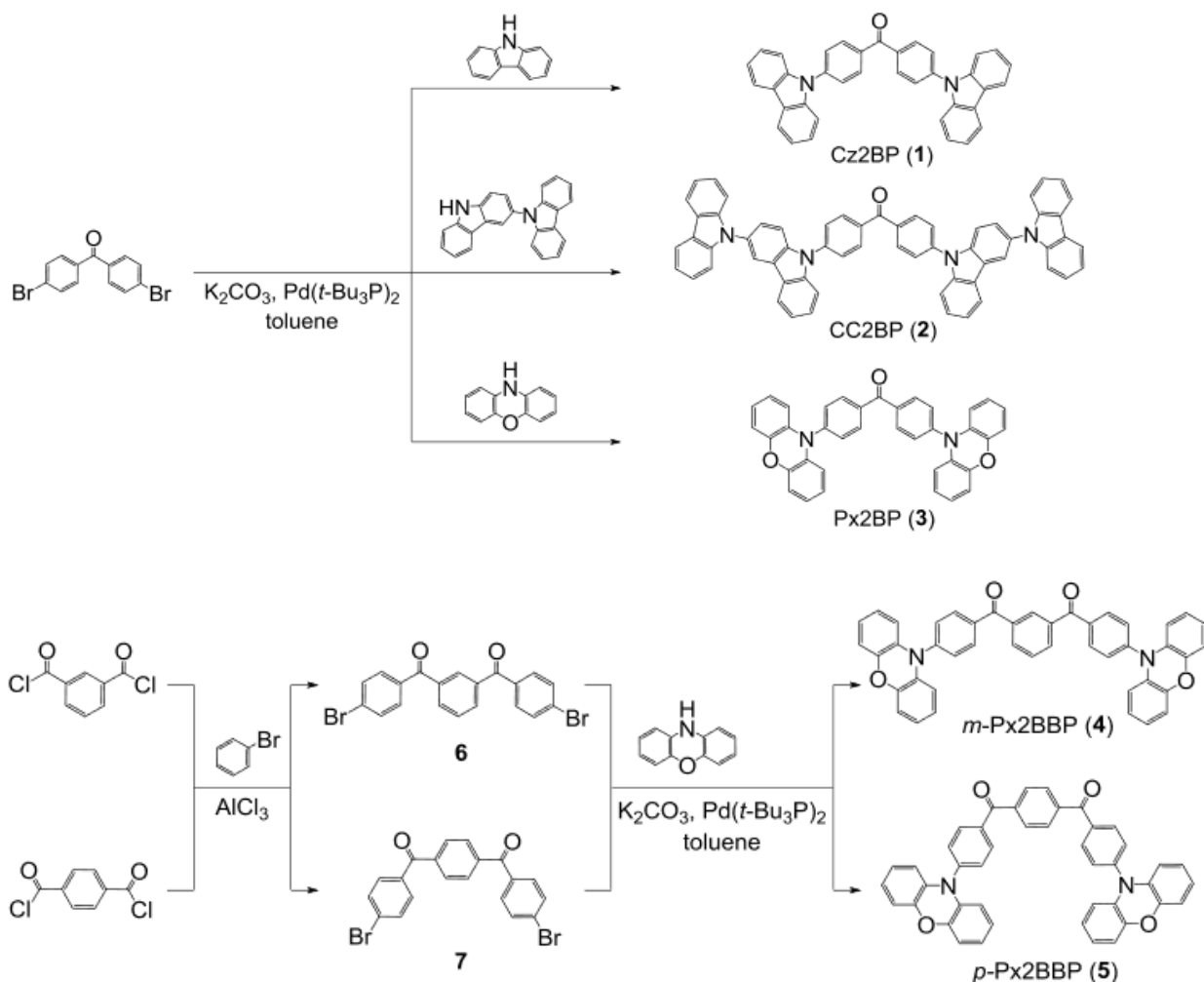


1.14 pav. Junginių OFC ir OPC sintezės schemas [35]

Gauto junginio OPC struktūra patvirtinta ¹H ir ¹³C BMR, MS bei elementinės analizės metodais. Ištirtos susintetinto junginio optinės ir fotofizinės savybės: užrašyti PL ir UV spektrai, ištirta PL gesimo dinamika toluene, nustatytos spalvotumo koordinatės. Matavimai atlikti oro aplinkoje ir bedegūonėje atmosferpje kambario temperatūroje.

Išnagrinėjus spektrus, buvo nustatyta, jog junginys OPC pasižymi dviguba emisija, tam įtakos turėjo skirtingi donoriniai fragmentai. Dėl šių fragmentų, emisijos maksimumai išsidėstę mėlynos ($\lambda_{\text{maks}} = 467 \text{ nm}$) ir geltonos ($\lambda_{\text{maks}} = 552 \text{ nm}$) spalvinio spektro srityse. Pagal PL gesimo dinamiką buvo nustatyta, jog junginys OPC pasižymi uždelstą fluorescencija, jo gyvavimo trukmė siekė 75 ns 300 K temperatūroje. Pastebėta, kad OPC pasižymi didesniu fotoluminescenciniu našumu kietojoje būsenoje, nei tirpiklyje. Junginio CIE spalvotumo koordinatės buvo išmatuotos kambario temperatūroje. Nustatyta, jog junginio CIE spalvotumo koordinatės kambario temperatūroje yra (0,35;0,35), kurios yra labai panašios į baltos šviesos koordinatės (0,33;0,33). Padaryta išvada, kad junginys OPC pasižymi baltos spalvos emisija ir gali būti pritaikomas vienkomponenčio WOLED kūrimui.

„Drugelio formos“ benzofenono dariniai taip pat tyrinėti Lee ir bendraautorių [38], kurie susintetino seriją junginių, turinčių akceptorinius benzofenono ir dibenzoilbenzeno bei donorinius karbazolo, bikarbazolo ir fenoksazino fragmentus. Junginių sintezė pavaizduota 1.15 pav. Visi junginiai susintetinti vykdant paladžiu katalizuojamą Buchwald-Hartwig reakciją. Tikslinių junginių struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR, MS bei elementinės analizės metodais.



1.15 pav. Junginių Cz2BP, CC2BP, Px2BP, m-Px2BP ir p-Px2BP sintezės schema [38]

Visi susintetinti junginiai pasižymėjo gera atskirtimi tarp HOMO ir LUMO orbitalių. Donorinio karbazolo fragmento pasisukimas benzofenono atžvilgiu yra 61° kampu, fenoksazino fragmentų

atžvilgiu – 85° kampu. Tai užtikrina minimalų ΔE_{ST} , kuris išsidėstęs 0,1-0,32 eV intervale. Karbazolo fragmentus turintys junginiai Cz2BP ir CC2BP pasižymėjo didesniu oscilatoriaus stipriu, atitinkamai 0,36 ir 0,16, nei fenoksazino fragmentus turintys Px2BP, M-PxBBP ir p-Px2BBP dariniai, kurių oscilatoriaus stipris atitinkamai yra 0,1-0,2. Susintetintų junginių praskiesti tolueno tirpalai pasižymėjo ryškia, akimi matoma fotoluminescencija, kurios metu junginių spalvos kito nuo mėlynos iki raudonos-oranžinės. Užrašyti ir išnagrinėti junginių absorbcijos ir PL spektrai. Nustatyta, kad bedeguonėje aplinkoje, junginių praskiestų tolueno tirpalų sugerties juostos plačios, PL kvantinės išieigos svyruoja 10-44 % intervale. Užrašius PL spektrus oro ir bedeguonėje aplinkoje nustatyta, kad PL emisijos intensyvumas smarkiai sumažėja atsiradus O₂.

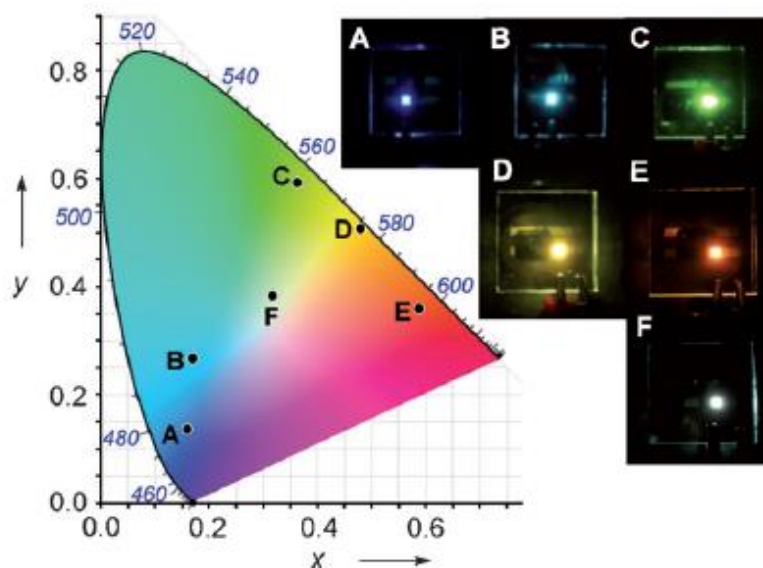
Naudojant skirtingą matricos ir spinduolio kombinaciją, suformuoti prietaisai A-F. Prietaisų A ir B emisiniame sluoksnyje naudota DPEPO matrica bei Cz2BP (prietaisas A) ir CC2BP (prietaisas B) spinduoliai. Prietaiso C emisiniame sluoksnyje parinkta mCP matrica bei Px2BP spinduolis. Prietaise D – mCBP matrica bei m-Px2BP spinduolis, prietaise E spinduolis p-Px2BP nebuvo įterptas į jokią matricą. Tuo tarpu, prietaisas F suformuotas iš CC2BP ir p-Px2BP spinduolių, siekiant gauti baltos spalvos OLED, jam pritaikytos PPF ir mCBP matricos. α -NPD sluoksnis naudotas, kaip skyles pernešantis, TPBi – elektronus pernešantis sluoksnis. Suformuotų OLED charakteristikos pateiktos 1.3 lentelėje.

1.3 lentelė. Suformuotų prietaisų A-F charakteristikos.

| | A | B | C | D | E | F |
|---------------------------------------|-------------|-------------|-------------|-------------|-------------|---------------|
| Spinduolis | Cz2BP | CC2BP | Px2BP | m-Px2BP | p-Px2BP | CC2BP/p-Px2BP |
| Matrica | DPEPO | DPEPO | mCP | mCBP | nėra | PPF/mCBP |
| EL: λ_{maks} , nm | 446 | 484 | 539 | 548 | 586 | 489/548 |
| V _{on} , V | 4,3 | 4,4 | 3,2 | 3,6 | 2,8 | 5,0 |
| L _{max} , cd m ⁻² | 510 | 3900 | 86100 | 57120 | 50820 | 9800 |
| η_c , cd A ⁻¹ | 9,3 | 25,5 | 35,9 | 20,1 | 11,1 | 16,4 |
| η_{isor} , % | 8,1 | 14,3 | 10,7 | 6,9 | 4,2 | 6,7 |
| CIE, (x;y) | (0,16;0,14) | (0,17;0,27) | (0,37;0,58) | (0,49;0,51) | (0,58;0,36) | (0,32;0,39) |

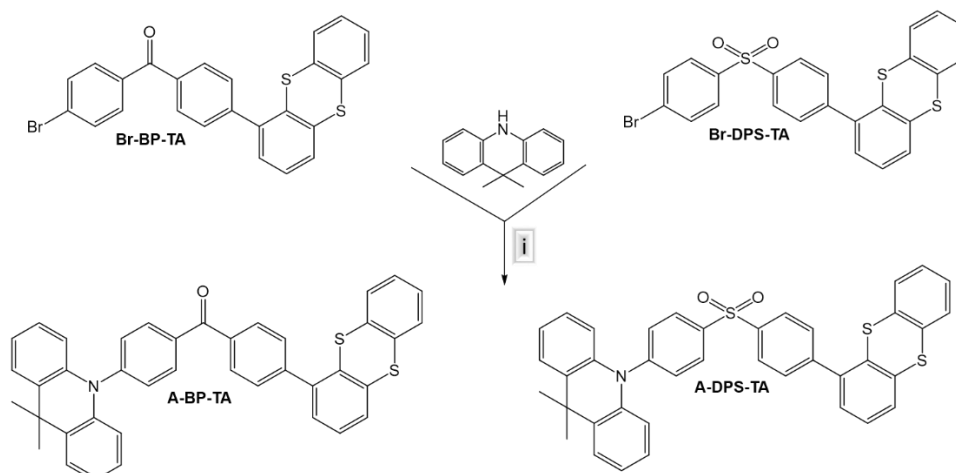
V_{on} – jungimo įtampa; L_{max} – didžiausias skaitis; η_c - srovės efektyvumas; η_{isor} – prietaiso išorinis kvantinis našumas.

Prietaisų EL bangos ilgio maksimumai išsidėstę 446 – 548 nm intervale ir pasižymi sekančių spalvų emisija: A – mėlyna, B – šviesiai mėlyna, C – žalia, D – geltona, E – oranžine-geltona. Prietaisas F pasižymi dviguba emisija, CIE spalvotumo koordinatės yra artimos baltos šviesos koordinatėms, kurios yra (0,33;0,33). Didžiausiu skaisčio bei srovės vertėmis pasižymi prietaisas C. Didžiausiu išoriniu kvantiniu našumu pasižymi prietaisas B.



1.16 pav. CIE spalvotumo koordinacių diagrama bei suformuotų prietaisų EL nuotraukos [38]

A. Tomkevičienė kartu su bendraautoriais [39] susintetino ir ištyrė junginius A-BP-TA ir A-DPS-TA, kurių akceptoriai benzofenonas ir difenilsulfonas, donorai – 9,9-dimetilakridano ir tiantreno fragmentai. Buvo iširta akceptoriaus prigimties įtaka susintetintų junginių terminėms, elektrocheminėms, optinėms ir emisinėms savybėms.



1.17 pav. Junginių sintezės schema

Abu susintetinti junginiai buvo gauti po sintezės kaip kristalinės medžiagos, tačiau tiek benzofenono (A-BP-TA), tiek difenilsulfono (A-DPS-TA) dariniai diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) tyrimų metu, atšaldžius jų lydalus gali transformuotis į stikliškąją būseną. Susintetintas difenilsulfono darinys A-DPS-TA pasižymi aukštesne stiklėjimo temperatūros (16 °C) reikšme nei jo benzofenono analogas A-BP-TA (1.4 lentelė). Susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, leidžiančiu termovakuuminio išgarinimo technologija formuoti sluoksnius. Jų 5 % masės nuostolių temperatūra siekia 416 °C (A-BP-TA) ir 382 °C (A-DPS-TA). Daugiau nei 100 °C skirtumas tarp lydymosi ir terminės destrukcijos temperatūrų garantuoja benzofenono pagrindą turinčio junginio A-BP-TA pritaikomumą prietaisuose, formuojamuose vakuuminio užgarinimo būdu.

1.4 lentelė. Terminės ir elektrocheminės charakteristikos bei junginių kietosios būsenos jonizacijos potencialai

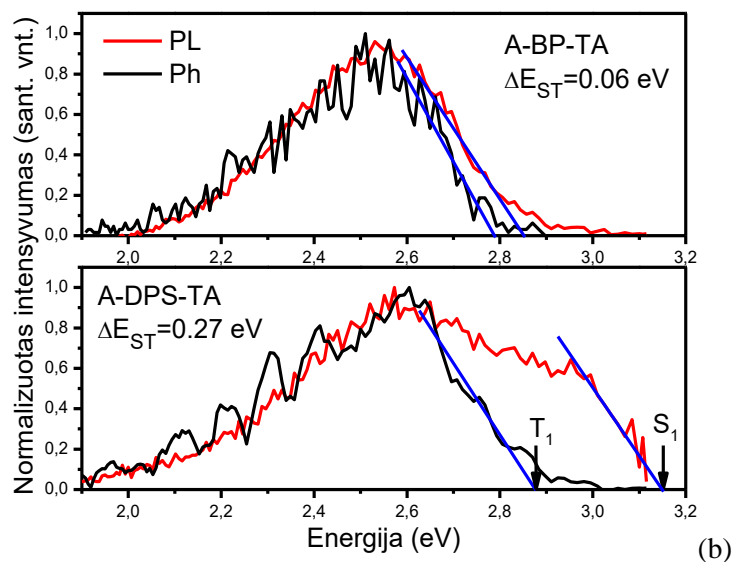
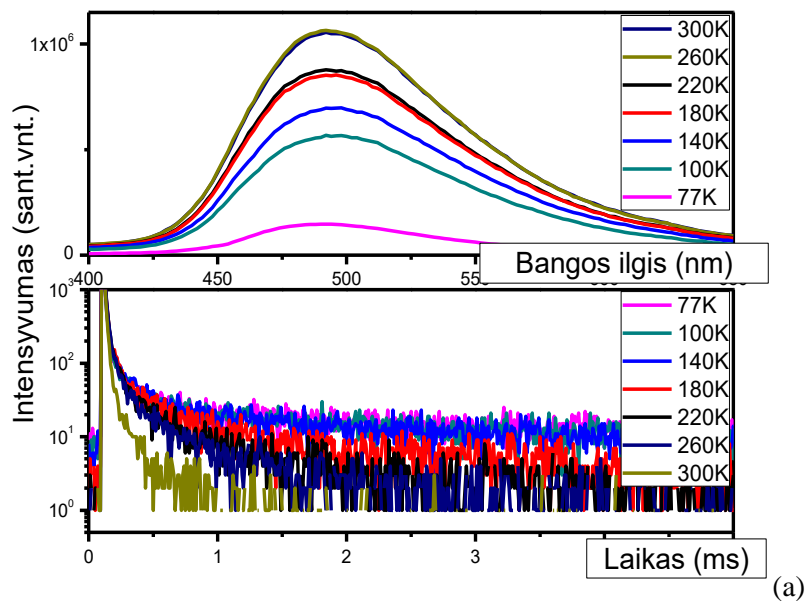
| | T_s^a (°C) | T_{lyd}^a (°C) | T_{kr}^a (°C) | T_{ID}^b (°C) | $E_{ox}^{pradžia\ c}$ (V) | $E_{red}^{pradžia\ c}$ (V) | IP_{CV}^c (eV) | EA_{CV}^c (eV) | IP_{PE}^d (eV) |
|---------|-----------------|---------------------|--------------------|--------------------|------------------------------|-------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|
| A-BP-T | 103 | 190 ^c | - | 416 | 0,45 | -2,11 | 5,25 | 2,69 | 5,92 |
| A-DPS-T | 119 | 326 | 228* | 382 | 0,41 | Neužfiksuota | 5,21 | - | 5,95 |

*Fiksuota tik pirmo DSK ciklo kaitinimo metu; ^aNustatyta DSK metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ atmosferoje); ^b5 % masės nuostolių temperatūra nustatyta TG metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ atmosferoje); ^cnustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu: $IP = E_{ox}^{pradžia} + 4.8$; $EA = E_{red}^{pradžia} + 4.8$; ^dnustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu.

Tiek elektronų fotoemisijos ore metodu, tiek CV eksperimento metu nustatyta, jog akceptorius prigimtis neturi įtakos susintetintų junginių jonizacijos potencialų (IP_{CV} ir IP_{PE}) reikšmėms. Junginių A-BP-TA ir A-DPS-TA IP_{PE} ir IP_{PE} reikšmės yra vienodos įvertinus 0,03 eV paklaidą. Susintetintų junginių elektronų giminingumo (EA_{CV}) vertės, nustatytos CV metodu, taip pat yra labai artimos (1.4 lentelė).

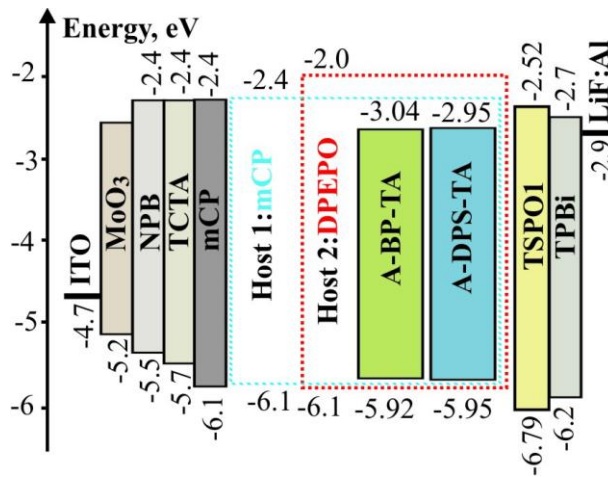
Lėkio trukmės metodu (ToF) ištirtos susintetintų junginių krūvininkų pernašos savybės. Bipolinė subalansuota krūvio pernaša būdinga junginiui A-BP-TA. Jo sluoksnyje pavyko užfiksuoti tiek elektronų, tiek skylių dreifinius judrius, kurie atitinkamai lygūs $\mu_s=9.2\times 10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ ir $\mu_e=1.2\times 10^{-4} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ prie stiprių elektros laukų. Tai rodo, jog D ir A fragmentai yra panašaus stiprumo. Dėl per stiprios krūvininkų dispersijos, junginio A-DPS-TA sluoksnyje nepavyko užfiksuoti nei elektronų, nei skylių dreifinių judrių.

Visų susintetintų junginių tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose PL spektrų analizė atskleidė junginių intramolekulinės krūvio pernašos būsenos jautrumą aplinkos poliškumui. Susintetintų junginių spektruose fiksuojami batochrominiai PL juostų poslinkiai didėjant tirpalų poliškumui. Junginys A-BP-TA pasižymi labiau išreikštu solvatochromizmu nei A-DPS-TA. Siekiant įvertinti susintetintų junginių sluoksniuose fotofizikines savybes, užrašyti susintetintų spinduolių A-BP-TA ir A-DPS-TA (10 masės %) molekulinę disperiją mCP matricoje PL spektrai bei ištirta PL gesimo dinamika. Nėpolinė mCP matrica pasirinkta dėl gero matricos ir tiriamų spinduolių HOMO ir LUMO lygmenų suderinamumo [40]. Molekulinę dispersiją A-BP-TA:mCP PL spektrai bei PL gesimo kinetika pateikti 1.18a pav. Santykinis PL intensyvumo didėjimas keliant temperatūrą susijęs su TADF reiškiniu, kuris fiksuojamas net ir ms režime kambario temperatūroje (1.18a pav.). Šį teiginį taip pat patvirtina junginio A-BP-TA ΔE_{ST} reikšmė lygi 0,06 eV (1.18b pav.). Dėl didesnės ΔE_{ST} reikšmės (0,27 eV), sluoksnis A-DPS-TA:mCP pasižymėjo mažesniu TADF efektyvumu nei A-BP-TA:mCP. Atlikti tyrimai parodė pasirinktų akceptoriumų įtaką TADF savybėms. Taigi, spinduoelis A-DPS-TA turintis stiprų elektronų akceptoriumų DPS, nepasižymi geresnėmis TADF savybėmis nei spinduoelis A-BP-TA, turintis silpnesnį elektronų akceptoriumų BP.



1.18 pav. (a) Molekulinių dispersijų A-BP-TA:mCP PL spektrai ir PL gesimo kinetikos kreivės prie skirtingų temperatūrų; (b) A-BP-TA:mCP ir A-DPS-TA:mCP PL ir fosforescencijos spektrai prie 77 K temperatūros

Abu susintetinti junginiai, kaip spinduoliai, buvo išbandyti OLED'ų struktūrų formavimui. Prietaisų energijos diagrama pavaizduota 1.19 pav.



1.19 pav. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama.

Remiantis susintetintų spinduolių A-BP-TA ir A-DPS-TA gautomis jonizacijos potencialo (IP_{EP}) ir elektroninio giminingumo (EA_{PE}) reikšmėmis, prietaisų formavimui buvo pasirinkti skyles pernešantis mCP ir elektronus pernešantis DPEPO. Be to, mCP ir DPEPO yra atitinkamai charakterizuojami kaip mažo poliškumo ($\epsilon=2,81$) ir didelio poliškumo ($\epsilon=6,12$) matricos [40]. Prietaisai I-IV suformuoti naudojant neoptimizuotą 7 % TADF spinduolio koncentraciją emisiniame sluoksnyje. Gautas EL charakteristikos pateiktos 1.5 lentelėje.

1.5 lentelė. Prietaisų charakteristikos.

| | Emisinis sluoksnis | λ_{EL} , nm | V_{ON} , V | Skaisčiai prie 10V, cd/m^2 | EQE, % | PE, lm/W | CE, cd/A | EQE, % | PE, lm/W | CE, cd/A | CIE 1931 UCS koordinatės prie 7V (x, y) |
|----|--------------------|---------------------|--------------|------------------------------|--------------------|----------|----------|--------|----------|----------|---|
| | | | | | prie 1000 cd/m^2 | | | Maks. | | | |
| I | mCP:A-BP-TA | 495 | 4,2 | 15600 | 14,8 | 16,5 | 23,5 | 22,2 | 38,8 | 57,8 | 0,182; 0,406 |
| II | DPEPO:A-BP-TA | 503 | 4,5 | 9840 | 8,0 | 11,0 | 22,9 | 8,4 | 11,4 | 23,6 | 0,209; 0,469 |
| II | mCP:A-DPS-TA | 451 | 4,6 | 1810 | 1,0 | 0,5 | 1,2 | 1,4 | 0,8 | 1,6 | 0,157; 0,144 |
| IV | DPEPO:A-DPS-TA | 461 | 4,7 | 1000 | 1,1 | 0,6 | 1,7 | 2,6 | 1,8 | 4,0 | 0,150; 0,174 |

λ_{EL} – EL bangos ilgis; V_{ON} – įjungimo įtampa; EQE – prietaiso išorinė kvantinė išeiga; PE – galios efektyvumas; CE – srovės efektyvumas.

Prietaisai I-IV spinduliuoja mėlyną ir žaliai/mėlyną šviesą su labai artimais prietaisų EL intensyvumo maksimumais išsidėsčiusiais 451 – 503 nm intervale. Aukščiausiomis maksimalaus skaisčio, srovės (CE), galios (PE) ir išorinio kvantinio našumo (EQE) vertėmis pasižymėjo prietaisai I, kuris parodė, jog labiausiai efektyvi koreliacija tarp krūvio balanso ir TADF efektyvumo yra sistemoje mCP:A-BP-TA (7 %). Neoptimizuoto prietaiso I gauta maksimalaus EQE reikšmė (22,2 %), prilygsta tarptautinėje spaudoje paskelbtiems rezultatams [2]. Šiuos A-BP-TA ir A-DPS-TA spinduolių pagrindu veikiančių prietaisų charakteristikų skirtumus iš esmės galima būtų paaiškinti tuo, jog A-BP-TA junginys pasižymi geresnėmis TADF ir krūvio pernašos savybėmis nei junginys A-DPS-TA. Aukšta junginio A-DPS-TA ΔE_{ST} reikšmė ir stipri dispersinė krūvio perneša sąlygojo blogesnes spinduolio A-DPS-TA pagrindu sukonstruotų prietaisų III ir IV charakteristikas (1.5 lentelė).

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Remiantis literatūra, buvo išnagrinėtas fotoluminescencijos veikimo principas, pagrindiniai skirtumai tarp fluorescencijos ir fosforescencijos bei interkombinacinės konversijos mechanizmas.

Išsiaiškinta, kad termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos veikimas priklauso nuo energijų skirtumo tarp singletinio ir tripletinio lygmenų bei osciliatoriaus stiprio. Našiam termiškai aktyvintos fluorescencijos veikimui organiniuose spinduoliuose reikalingas kuo mažesnis HOMO ir LUMO orbitalių persidengimas, kuris yra pasiekiamas atsižvelgiant į erdvinį molekulių išsidėstymą, taip pat pasirenkant įvairias junginių D-A, D-A-D, D-A-D' sistemas ir pakankamai atitolinant orbitales ir užtikrinant kuo didesnę kampą tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų. Junginiai, susidedantys iš akceptorius ir dviejų prie jo prijungtų donorinių fragmentų, pasižymi savybėmis, kurios yra patrauklios gaminant tamsiai mėlynos spalvos spinduolius. Galiausiai apžvelgtos benzofenono savybės ir jo, kaip akceptorius, pritaikymas „drugelio formos“ junginių sintezėje. Išnagrinėta įvairių benzofenono darinių sintezė bei gauti rezultatai. Išsiaiškinta, jog benzofenono darinius, kaip efektyvius TADF spinduolius, galima pritaikyti formuojant vienkomponenčius baltos spalvos OLED'us.

2. Tyrimo metodika ir medžiagos

2.1. Tyrimams naudota aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso spektrai buvo užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C)) spektrofotometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.), vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS). Junginių spektrinė analizė atlikta naudojant deuterintą chloroformą (CDCl_3).

Masių spektrometrija (MS)

Susintetintų junginių masių spektrai užrašyti naudojant masių spektrometrą *Water ZQ 2000*. Bandinių paėmimo konuso įtampa – 25 V.

Lydimosi temperatūros nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK) ir termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių DSK kreivės užrašytos naudojantis *Q100 TA DSC* aparatu, medžiagas kaitinant/šaldant 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu, azoto aplinkoje.

Junginių TGA atlikta naudojantis *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* aparatu. Bandiniai tirti azoto aplinkoje, medžiagas kaitinant 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Ciklinė voltametriją (CV)

Junginių elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltametrijos metodu naudojant elektrocheminės varžos analizatorių $\mu\text{AUTOLAB TYPE III}$. Matavimai atlikti trijų elektrodų celėje su sidabro, anglies bei platinos elektrodais. Tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniame chloroforme naudotas kaip elektrolitas. Kalibravimas atliktas pagal standartinę redokso sistemą: ferocenas/ferocenas+ (Fc/Fc^+).

Fotoemisijos metodas

Junginių jonizacijos potencialai (IP_{PE}) nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Bandiniai buvo paruošti tirpalų liejimo būdu, bandinius ištirpinus THF ir tirpalus užliejus ant stiklo plokštelės su laidžiu indžio-alavo oksido sluoksniu. IP_{PE} vidutinė standartinė paklaida su 95% patikimumu yra 0,04 eV.

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV / RŠ)

Junginių praskiestų tirpalų (10^{-4} M) ir kietųjų bandinių sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti naudojantis *Perkin Elmer Lambda 35* spektrofotometru. Spektų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm, bangos ilgis λ (nm).

Fluorescencinė spektroskopija

Junginių praskiestų tirpalų (10^{-5} M) ir kietųjų bandinių fotoluminescencijos (PL) spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru. Bangos ilgis – λ (nm), gauti spektrai buvo normalizuoti. PL gesimo kinetikai registruoti naudotas „PicoQuant LDH-DC-375“ lazeris (bangos

ilgis 374 nm), pritaikytas FLS980 kaip sužadavimo šaltinis, ir kintamos temperatūros skysto azoto kriostatas (Optistat DN2). Deguonies pašalinimas iš junginių praskiestų tirpalų toluene atliktas šaldymo-siurbimo-atšildymo metodu.

OLED formavimas

Organinių šviesos diodų struktūra: ITO/Mo₂O₃(0,4 nm)/NPB(44 nm)/TCTA(4 nm)/mCP(4 nm)/**TADF spinduolis:mCP matrica**(24 nm)/TSPO1(4 nm)/TPBi(4 nm)/LiF (0,4 nm).

Organiniai šviesos diodai pagaminti vakuuminio (2×10^{-6} mBar) užgarinimo metodu vakuuminėje spintoje, ant indžio alavo oksidu (ITO) dengto stiklo plokštelės (anodo). Molibdeno trioksidas (MoO₃) buvo naudotas kaip skylių injekcijos sluoksnis; 4,4'-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]bifenil-4,4'-diaminas (NPB) – kaip skyles transportuojantis sluoksnis; tris(4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil)aminas (TCTA) – kaip skyles transportuojantis ir elektronus blokuojantis sluoksnis; 1,3-bis(N-karbazolil)benzenas (mCP) – kaip skyles blokuojantis sluoksnis; TADF spinduolis:mCP matrica – kaip emisinis sluoksnis; difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas (TSPO1) – kaip skyles blokuojantis sluoksnis; 2,2',2''-(1,3,5-benzintriil)tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas) (TPBi) – kaip elektronus pernešantis sluoksnis; LiF – kaip elektronų injekcijos sluoksnis; Al – katodas.

Prietaisų AM1-AM4 emisinio sluoksnio formavimui buvo naudota neoptimizuota 10 masės % TADF spinduolio koncentracija mCP matricoje.

Organinių diodų charakteristikos: srovės įtampa buvo išmatuota naudojant *Keithley* šaltinio matuoklį; srovės tankis–skaistis išmatuoti naudojant kalibruojamą silicio fotodiodą. Fotodiodas sudarytas iš *6517B Keithley* elektrometro, efektyvumui išmatuoti. Išorinis kvantinis efektyvumas apskaičiuotas iš srovės tankio–skaisčio duomenų.

2.2. Tyrimams naudotos medžiagos

4-Brom-4'-fluorbenzofenonas (Fluorochem), $C_{13}H_8BrFO$, 97 %;

9*H*-Karbazolas (Aldrich), $C_{12}H_9N$, ≥ 95 %;

9,9-Dimetil-10*H*-akridanas (Aldrich), $C_{13}H_9N$, 97 %;

Natrio *tret*-butoksidas (Aldrich), C_4H_9NaO , 97 %;

Dimetilformamidas (Aldrich), $(CH_3)_2NC(O)H$, 99 %;

10*H*-Fenotiazinas (Acros), $C_{12}H_9NS$, 99 %;

10*H*-Fenoksazinas (Aldrich), $C_{12}H_9NO$, 97 %;

Kalio *tret*-butoksidas (Aldrich), C_4H_9KO , 99 %;

Tris(dibenzilidenaceton)dipaladis (0) (Fluorochem), $C_{51}H_{42}O_3Pd_2$, 99 %;

Toluenas (Merck Millipore), $C_6H_5CH_3$, 99,9 %;

Deuterintas chloroformas (Aldrich), $CHCl_3$, 97 %;

Tetrahidrofuranas (Merck Millipore), C_4H_8O , 99,9 %;

Heksanas (Eurochemicals), C_6H_{14} , 99 %;

Dichlormetanas (Aldrich), CH_2Cl_2 , 99,9 %;

Natrio sulfatas (Aldrich), Na_2SO_4 , 98 %;

Etilacetatas (Eurochemicals), $CH_3COOHCH_2CH_3$, 99,8 %;

Tri-*tret*-butilfosfinas (Aldrich), $C_{12}H_{27}P$, 98 %;

Ferocenas (Aldrich), $(C_5H_5)_2Fe$, 98 %;

Indžio alavo oksidas, (Aldrich), In_2O_5Sn , 90 %;

Molibdeno trioksidas, (Aldrich), MoO_3 , 99,97 %;

4,4'-Bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino]bifenil-4,4'-diaminas, (Aldrich), $C_{44}H_{32}N_2$, 98,5 %;

Tris(4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil)aminas, (Aldrich), $C_{54}H_{36}N_4$, 97 %;

1,3-Bis(N-karbazolil)benzenas, (Aldrich), $C_{30}H_{20}N_2$, 96,5 %;

Difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas, (Aldrich), $C_{36}H_{29}OPSi$, 97,5 %;

2,2',2''-(1,3,5-Benzintriil)tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas), (Aldrich), $C_{45}H_{30}N_6$, 99,5 %;

Ličio fluoridas, (Aldrich), LiF, 99,99 %;

Aliuminis, (Aldrich), Al, 98,5 %.

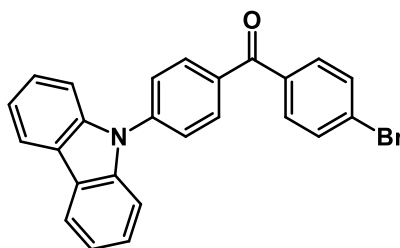
Visos medžiagos naudotos be papildomo gryninimo.

2.3. Eksperimentų eiga

Eksperimentų eiga bei junginių grynumas buvo tikrinami plonasluoksnės chromatografijos metodu, naudojant silikagelio aliuminio plokštes, kurios buvo stebimos UV šviesoje.

4-Brom-4'-karbazol-9-il-benzofenono (CZ-BP-Br) sintezė aprašyta literatūroje [41]

Sausoje 100 ml triaklėje kolboje, argono atmosferoje, 0,77 g (47 mmol) 9*H*-karbazolo ištirpinama 10 ml sauso dimetilformamido (DMF). Tuomet į reakcijos mišinį lėtai suberiama 0,8 g (7 mmol) kalio *tert*-butoksido (*t*-BuOK) ir paliekama maišytis. Po 15 min. į reakcijos mišinį suberiama 1,00 g (0,036 mol) 4-brom-4'-fluorbenzofenono. Reakcija vykdoma 24 val., 110 °C temperatūroje, argono atmosferoje. Reakcijos mišinys praplaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas dichlormetanu. Reakcijos produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:THF (20:1)). Gauti baltos spalvos kristalai.



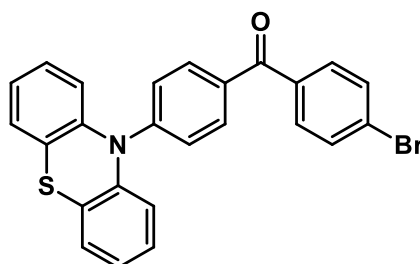
Išiga: 0,7 g (70 %), M = 425 g/mol, (C₂₅H₁₆BrNO).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,08 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar); 7,97 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar); 7,71 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H, Ar); 7,67 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Ar); 7,62 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar); 7,45 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H, Ar); 7,37 (t, *J* = 7,7 Hz, 2H, Ar); 7,26 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H, Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 194,5 (C=O); 142,0; 140,2; 136,2; 135,5; 131,8; 131,8; 131,5; 126,4; 126,3; 123,9; 122,2; 120,7; 120,5; 109,8.

MS (ES⁺, 25 V), m/z (%): 426 ([M+H]⁺, 100%).

4-Brom-4'-fenotiazin-10-il-benzofenonas (PTZ-BP-Br) susintetintas vykdant nukleofilinę substitucijos reakciją, kaip ir junginys CZ-BP-Br, vietoj 9*H*-karbazolo naudotas 10*H*-fenotiazinas. Reakcijai vykdyti naudota 0,46 g (23 mmol) 10*H*-fenotiazino, 0,40 g (36 mmol) *t*-BuOK ir 0,5 g (18 mmol) 4-brom-4'-fluorbenzofenono. Reakcija vykdoma 24 val., 110 °C temperatūroje, argono atmosferoje. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas, (10:1)). Gauti baltos spalvos kristalai.



Išiga: 0,78 g (78 %), M = 457 g/mol (C₂₅H₁₆BrNOS).

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,69 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar); 7,57 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, Ar); 7,52 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H, Ar); 7,26 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, Ar); 7,12 - 7,00 (m, 8H, Ar).

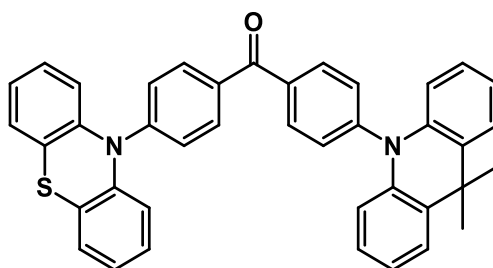
^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 194,1 (C=O); 148,4; 141,8; 136,8; 132,2; 131,5; 131,5; 131,3; 130,4; 128,4; 127,2; 127,0; 125,4; 123,8; 119,2.

MS (ES^+ , 25 V), m/z (%): 458 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%).

Galutinių junginių sintezei naudotas Buchwald–Hartwig kopuliavimo reakcijos metodas [42], kurio bendras aprašymas pateiktas žemiau.

100 ml sausoje triakslėje kolboje, argono atmosferoje tri-*tret*-butilfosfinas ($(t\text{-Bu})_3\text{P}$, 4 mol %) ir tri(dibenzilidenacetono)dipaladis ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 4 mol %) maišomi 5 ml sauso tolueno. Po 10 min įdedama 1 ekv. halogeninto darinio (PTZ-BP-Br ar CZ-BP-Br), 1,2 ekv. antrinio amino (A ar PXZ), 6 ekv. natrio *tret*-butoksido ($t\text{-BuONa}$) bei įpilama 10 ml sauso tolueno. Reakcija vykdoma 95 °C temperatūroje, 24 val. Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu (DCM) ir plaunamas distiliuotu vandeniu. DCM tirpalas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, filtruojamas ir tirpiklis nudistiliuojamas. Gauti junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu.

4-(9,9-Dimetilakridan-10-il)-4'-fenotiazin-10-il-benzofenono (PTZ-BP-A) sintezė atlikta pagal aukščiau aprašytą Buchwald-Hartwig reakcijos metodą. Reakcijai vykdyti naudota 5 mg (0,3 mmol) $(t\text{-Bu})_3\text{P}$, 0,024 g (0,03 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0,30 g (0,65 mmol) 4-brom-4'-fenotiazin-10-il-benzofenono (PTZ-BP-Br), 0,16 g (0,8 mmol) 9,9-dimetil-10*H*-akridano (A) ir 0,38 (4 mmol) $t\text{-BuONa}$. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas, (10:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.



Išeiga: 0,16 g (54 %), $M = 586$ g/mol, ($\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{OS}$), $T_{\text{lyd}} = 223$ °C.

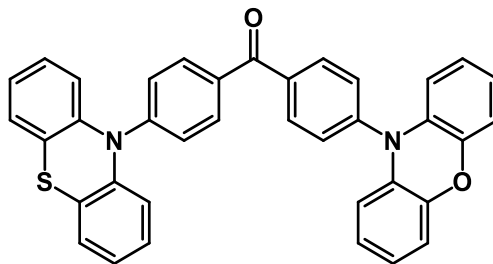
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 7,96 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar); 7,84 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H, Ar); 7,39 (t, $J = 6,5$ Hz, 4H, Ar); 7,30 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H, Ar); 7,18 (d, $J = 6,8$ Hz, 4H, Ar); 7,07 (d, $J = 7,4$ Hz, 4H, Ar); 6,97 – 6,84 (m, 4H, Ar); 6,24 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H, Ar); 1,62 (s, 6H, CH_3).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 194,5 (C=O); 148,5; 144,9; 141,8; 140,5; 137,6; 132,4; 132,3; 131,6; 130,9; 130,5; 128,4; 127,2; 126,4; 125,4; 125,3; 124,0; 121,0; 119,0; 114,3; 36,1 (C- CH_3); 31,1 (C- CH_3).

MS (ES^+ , 25 V), m/z (%): 587 ($[\text{M}+\text{H}]^+$, 100%).

4-(Fenoksazin-10-il)-4'-fenotiazin-10-il-benzofenono (PTZ-BP-PXZ) sintezė atlikta pagal aukščiau aprašytą Buchwald-Hartwig reakcijos metodą. Reakcijai vykdyti naudota 5 mg (0,3 mmol) $(t\text{-Bu})_3\text{P}$, 0,024 g (0,03 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0,30 g (0,65 mmol) 4-brom-4'-fenotiazin-10-il-

benzofenono (PTZ-BP-Br), 0,14 g (0,8 mmol) 10H-fenoksazino (PXZ) ir 0,38 g (4 mmol) *t*-BuONa. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas, (10:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.



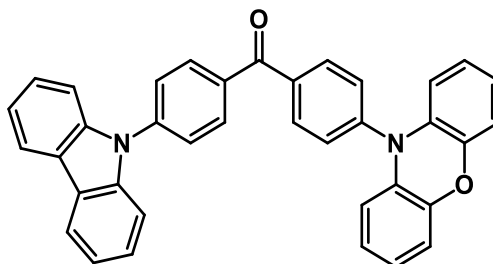
Išeiga: 0,13 g (43 %), M = 560 g/mol, (C₃₇H₂₁N₂O₂S), T_{lyd} = 272 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 7,92 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 7,79 (d, J = 8,7 Hz, 2H, Ar); 7,39 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 7,31 (d, J = 8,2 Hz, 2H, Ar); 7,22 – 7,12 (m, 4H, Ar); 7,12 – 7,03 (m, 4H, Ar); 6,68 – 6,49 (m, 6H, Ar); 5,90 (d, J = 7,7 Hz, 2H, Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 193,2 (C=O); 137,0; 131,4; 131,3; 130,2; 129,9; 127,5; 126,2; 124,5; 123,3; 123,2; 122,3 117,6 114,6; 112,3.

MS (ES⁺, 25 V), m/z (%): 561 ([M+H]⁺, 100%).

4-(Fenoksazin-10-il)-4'-karbazol-9-il-benzofenono (CZ-BP-PXZ) sintezė atlikta pagal aukščiau aprašytą Buchwald-Hartwig reakcijos metodą. Reakcijai vykdyti naudota 5 mg (0,3 mmol) (*t*-Bu)₃P, 0,03 g (0,03 mmol) Pd₂(dba)₃, 0,30 g (0,7 mmol) 4-brom-4'-karbazol-9-il-benzofenono (CZ-BP-Br), 0,15 g (0,8 mmol) 10H-fenoksazino (PXZ) ir 0,41 g (4 mmol) *t*-BuONa. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:etilacetatas, (10:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.



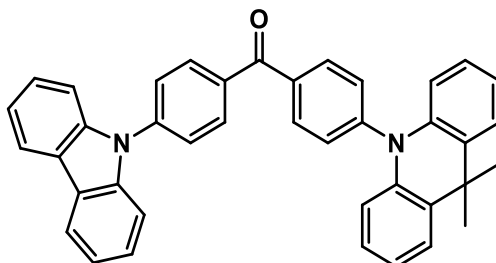
Išeiga: 0,13 g (43 %), M = 528 g/mol (C₃₇H₂₄N₂O₂), T_{lyd} = 201 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 8,12 – 8,04 (m, 6H, Ar); 7,72 (d, J = 8,1 Hz, 2H, Ar); 7,48 (d, J = 8,1 Hz, 4H, Ar); 7,38 (t, J = 7,6 Hz, 2H, Ar); 7,27 (t, J = 7,4 Hz, 2H, Ar); 6,67 (t, J = 7,9 Hz, 2H, Ar); 6,63 (t, J = 7,6 Hz, 2H, Ar); 6,57 (t, J = 7,6 Hz, 2H, Ar); 5,96 (d, J = 7,9 Hz, 2H, Ar).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃, δ, ppm): 193,5(C=O); 143,0; 142,2; 141,0; 139,2; 136,2; 134,4; 132,7; 131,7; 130,9; 129,9; 125,4; 125,2; 122,9; 122,3; 120,9; 119,7; 119,5; 114,7; 112,3; 108,8.

MS (ES⁺, 25 V), m/z (%): 529 ([M+H]⁺, 100%).

4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-4'-karbazol-9-il-benzofenono (CZ-BP-A) sintezė atlikta pagal aukščiau aprašytą Buchwald-Hartwig reakcijos metodą. Reakcijai vykdyti naudota 5 mg (0,3 mmol) $(t\text{-Bu})_3\text{P}$, 0,25 g (0,3 mmol) $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, 0,30 g (0,7 mmol) 4-brom-4'-karbazol-9-il-benzofenono (CZ-BP-Br), 0,17 g (0,8 mmol) 9,9-dimetil-10H-akridano (A) ir 0,41 g (4, mmol) $t\text{-BuONa}$. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas – heksanas:THF, (20:1)). Gauti geltonos spalvos kristalai.



Išeiga: 0,14 g (47 %), $M = 554 \text{ g/mol}$ ($\text{C}_{40}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}$), $T_{\text{lyd}} = 247 \text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 8,11 – 8,08 (m, 6H, Ar); 7,73 (d, $J = 8,3 \text{ Hz}$, 2H, Ar); 7,47 (t, $J = 8,1 \text{ Hz}$, 4H, Ar); 7,44 – 7,34 (m, 4H, Ar); 7,26 (t, $J = 7,4 \text{ Hz}$, 2H, Ar); 6,97 – 6,88 (m, 4H, Ar); 6,30 (d, $J = 7,9 \text{ Hz}$, 2H, Ar); 1,63 (s, 6H, CH_3).

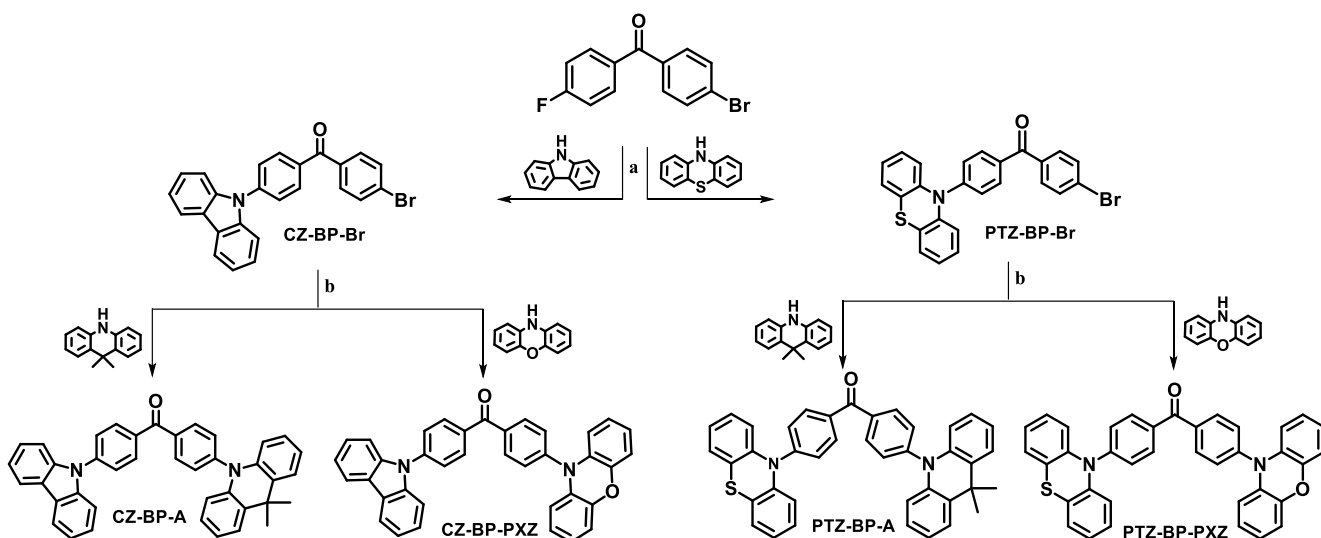
$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3 , δ , ppm): 194,8 (C=O); 145,7; 142,0; 140,5; 140,3; 136,8; 135,7; 132,7; 131,9; 131,0; 130,9; 126,5; 126,4; 126,3; 125,4; 123,9; 121,2; 120,7; 120,5; 114,5; 109,8; 36,1 (C- CH_3); 31,1 (C- CH_3).

MS (ES⁺, 25 V), m/z (%): 555 ([M+H]⁺, 100%).

3. Tyrimo rezultatai

3.1. Sintezė

Susintetinti nauji asimetriniai D–A–D' struktūros junginiai, turintys benzofenono akceptoriaus pagrindą ir įvairias elektronų donorines grupes, tokias kaip karbazolil-, fenotiazinil-, 9,9-dimetilakridanil- ir fenoksazinilgrupės (3.1 pav.). Naudojant 4-brom-4'-fluorbenzofenoną, kaip pradinę medžiagą nukleofilinėje pakaitų reakcijoje su antriniais aminorais 9*H*-karbazolu (CZ) ar 10*H*-fenotiazinu (PTZ), dalyvaujant *t*-BuOK bazei 110 °C temperatūroje, inertinėje atmosferoje, susintetinti 4-brom-4'-karbazol-9-il-benzofenonas (CZ-BP-Br) ir 4-brom-4'-fenotiazin-10-il-benzofenonas (PTZ-BP-Br). Pastariesiems dalyvaujant paladžiu katalizuojamoje Buchwald-Hartwig kopuliavimo reakcijoje su antriniais aminorais, t.y. 9,9-dimetilakridanu (A) bei 10*H*-fenoksazinu (PXZ), naudojant *t*-BuONa bazę ir (*t*-Bu)₃P ligandą, inertinėje atmosferoje, gauti galutiniai junginiai 4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-4'-karbazol-9-il-benzofenonas (CZ-BP-A), 4-(fenoksazin-10-il)-4'-karbazol-9-il-benzofenonas (CZ-BP-PXZ), 4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-4'-fenotiazin-10-il-benzofenonas (PTZ-BP-A) ir 4-(fenoksazin-10-il)-4'-fenotiazin-10-il-benzofenonas (PTZ-BP-PXZ). Susintetinti junginiai buvo išgryninti kolonėlinės chromatografijos metodu ir perkristalinti iš eliuento mišinio. Junginių struktūros buvo patvirtintos ¹H ir ¹³C BMR bei MS analizės metodais. Susintetinti junginiai yra gerai tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas, tetrahidrofuranas, toluenas ir kituose.

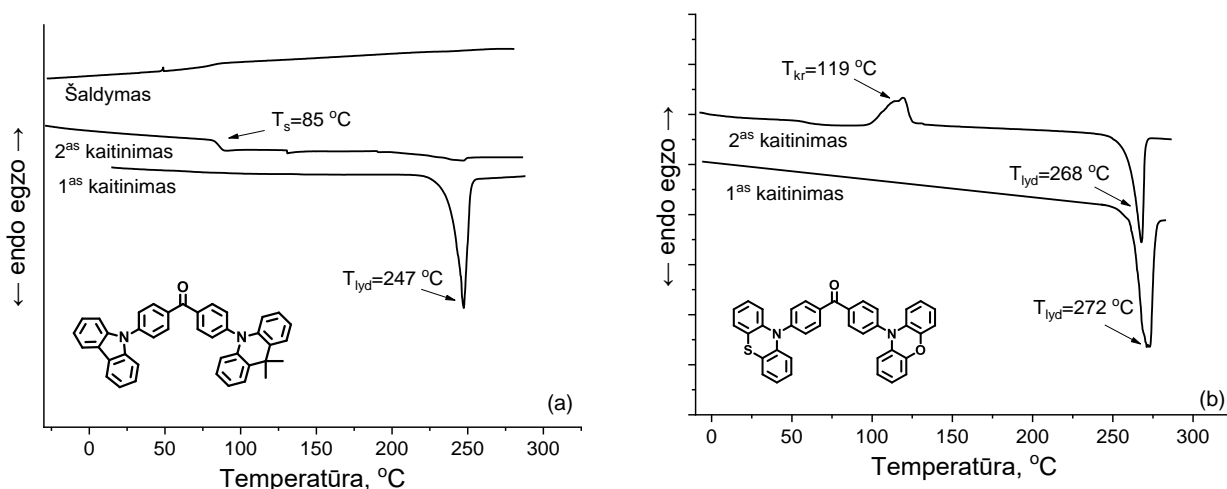


3.1 pav. Junginių sintezės schema. Reagentai ir sąlygos: (a) *t*-BuOK, DMF, 110 °C, 24 h, inertinėje atmosferoje; (b) (*t*-Bu)₃P, Pd₂(dba)₃, *t*-BuONa, toluenas, 95 °C, 24 h, inertinėje atmosferoje.

3.2. Terminės savybės

Susintetintų tikslinių junginių terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Gauti rezultatai pateikti 3.2.1 lentelėje. Po sintezės visi junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, jų pirmojo kaitinimo metu DSK kreivėje fiksuota endoterminė lydymosi smailė (3.2a pav.). Atšaldant bandinius, išskyrus PTZ-BP-PXZ bandinį, jie neišsikristalino ir kaitinant antrą kartą pastebėtas susintetintų junginių virsmo „stiklas-kystis“ endoterminis signalas. Tai rodo, jog visi susintetinti junginiai, išskyrus PTZ-BP-PXZ, gali egzistuoti ir kristalinėje, ir amorfinėje būsenose. Tuo tarpu, junginys PTZ-BP-PXZ gali egzistuoti tik kristalinėje būsenoje. Jo pirmojo kaitinimo DSK ciklo metu fiksuotas endoterminis lydymosi signalas

ties 272 °C temperatūra (3.2b pav.). Atšaldant bandinį užfiksuota egzoterminė kristalizacijos smailė ties 119 °C temperatūra. Kaitinant antrą kartą stebimas endoterminis lydymosi signalas ties 268 °C temperatūra.



3.2 pav. Junginių CZ-BP-A (a) ir PTZ-BP-PXZ (b) DSK kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/ min, N₂ atmosferoje)

Iš pateiktų rezultatų matyti, jog susintetinti junginiai, išskyrus PTZ-BP-PXZ, tiek kaitinant, tiek atšaldžius jų lydalus, gali formuoti molekulinis stiklus. Susintetintų junginių stiklėjimo temperatūra priklauso nuo pakaitų prigimties ir išsidėsto 58-95 °C intervale. Pagal 3.2.1 lentelėje pateiktus duomenis matyti, jog benzofenono dariniai su 9,9-dimetilakridanilgrupe (CZ-BP-A ir PTZ-BP-A) pasižymi aukštesne (> 30 °C) stiklėjimo temperatūros reikšme, nei fenoksazino fragmentą turintis darinys (CZ-BP-PXZ).

3.2.1 lentelė. Junginių terminės charakteristikos.

| Junginys | T _s ,* °C | T _{lyd} , °C | T _{kr} , °C | T _{des-5%} , °C |
|------------|----------------------|-----------------------|----------------------|--------------------------|
| CZ-BP-A | 85 | 247 | - | 380 |
| CZ-BP-PXZ | 48 | 201 | - | 349 |
| PTZ-BP-A | 95 | 223 | - | 402 |
| PTZ-BP-PXZ | - | 272 | 119 | 353 |

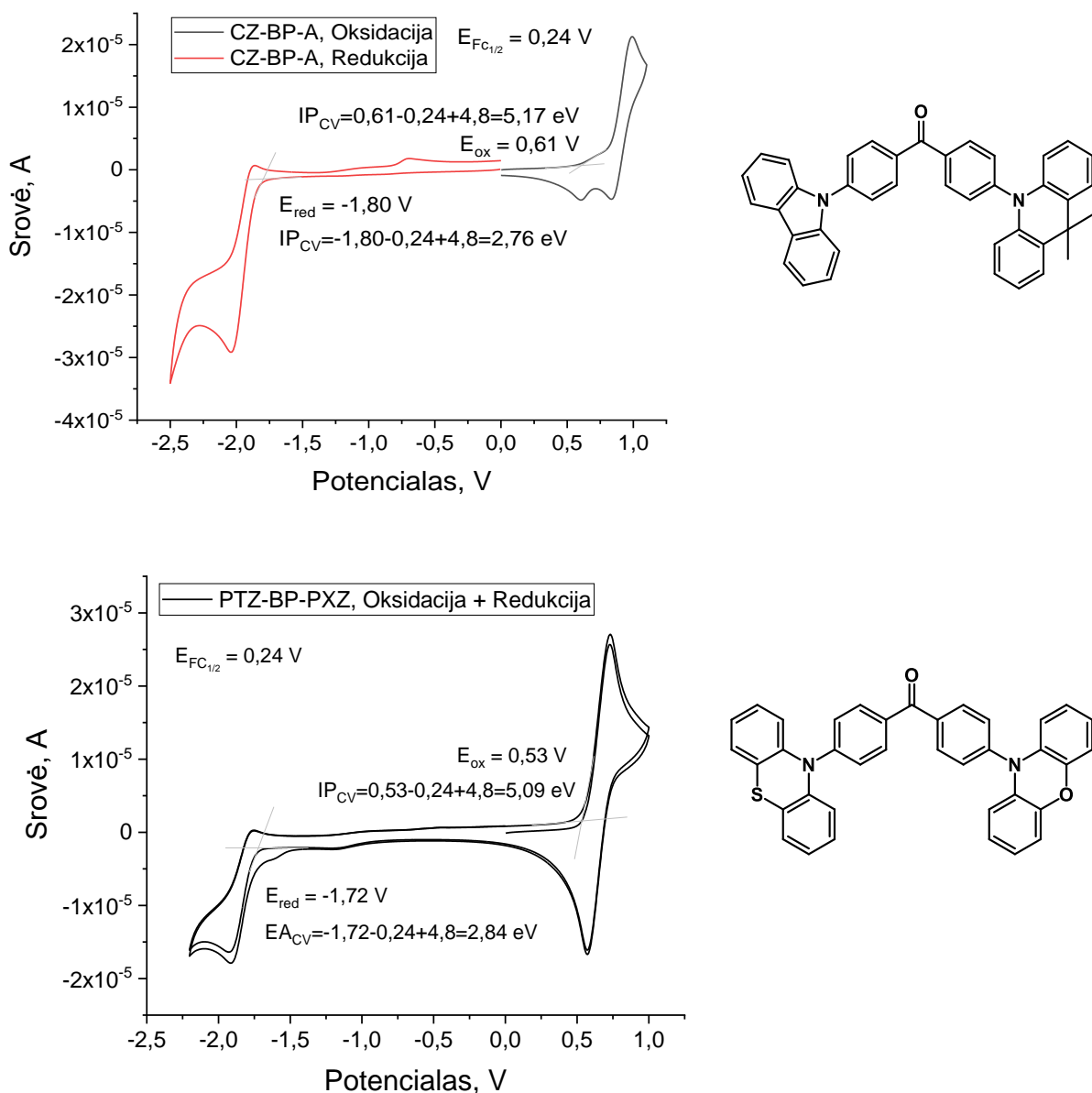
T_s – stiklėjimo temperatūra; T_{lyd} – lydymosi temperatūra; T_{kr} – kristalizacijos temperatūra; T_{des-5%} - 5% masės nuostolių temperatūra; * reikšmė nustatyta iš antro DSK ciklo kaitinimo.

Termogravimetrinės analizės metu nustatyta, kad junginiai yra termiškai stabilūs, jų 5 % masės nuostolių temperatūros išsidėsčiusios 349-402 °C intervale (3.2.1 lentelė). Junginių su donorine 9,9-dimetilakridanilgrupe (CZ-BP-A ir PTZ-BP-A) terminis stabilumas yra didesnis, nei junginių, turinčių fenoksazino fragmentą (CZ-BP-PXZ ir PTZ-BP-PXZ). Didžiausiu terminiu stabilumu pasižymi junginys PTZ-BP-A. Daugiau nei 100 °C skirtumas tarp lydymosi ir terminės destrukcijos temperatūrų garantuoja susintetintų junginių pritaikomumą prietaisuose, formuojamuose vakuuminio užgarinimo būdu.

3.3. Elektrocheminės savybės

Susintetintų junginių elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltametrijos (CV) metodu, remiantis literatūroje aprašyta metodika [43]. Jonizacijos potencialai išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu, gauti rezultatai pateikti 3.3.1 lentelėje. CV eksperimento metu visi susintetinti junginiai parodė bipolines savybes dėl esančių akceptorinių ir donorinių grupių junginių struktūrose. Esant

teigiamai įtampai junginiai oksidavosi, o neigiamai įtampai – redukavosi. Donorinę karbazolilgrupę turintys dariniai CZ-BP-A ir CZ-BP-PXZ pasižymėjo negrįžtama oksidacija. Šių junginių elektrocheminis nestabilumas paaiškinamas reaktyvių C-3 bei C-6 padėčių karbazolo aromatiniam žiede buvimu [44]. 3.3 Pav. pateiktos junginio CZ-BP-A praskiesto dichlormetano tirpalo CV kreivės. Negrįžtama oksidacija yra stebima atitinkamai esant 0,84 V ir 0,60 V įtampai. Tuo tarpu, junginiuose, neturinčiuose karbazolo fragmento, pasireiškė grįžtama oksidacija (3.3 pav., PTZ-BP-PZX CV kreivės).



3.3 pav. Junginių CZ-BP-A ir PTZ-BP-PZX 1 $\mu\text{g/ml}$ dichlormetano tirpalų CV kreivės (skenavimo greitis 0.05 V/s)

Jonizacijos potencialai (IP_{CV}) buvo apskaičiuoti, naudojant susintetintų junginių oksidacijos pradžios potencialą. Junginių IP_{CV} vertės išsidėsto 4,97-5,17 eV intervale (3.3.1 lentelė). Mažiausia IP_{CV} vertė pasižymėjo elektronų donorines fenotiazinil- ir 9,9-dimetilakridinilgrupes turintis benzofenono darinys PTZ-BP-A, jo $IP_{CV} = 4,97 \text{ eV}$. Elektroninio giminingumo (EA_{CV}) vertės buvo apskaičiuotos, naudojant susintetintų junginių redukcijos pradžios potencialą. Junginių EA_{CV} vertės išsidėsto 2,71 –

2,84 eV intervale. Mažiausia E_{ACV} verte pasižymėjo taip pat junginys PTZ-BP-A, jo $E_{ACV} = 2,71$ eV.

3.3.1 lentelė. Junginių elektrocheminės charakteristikos.

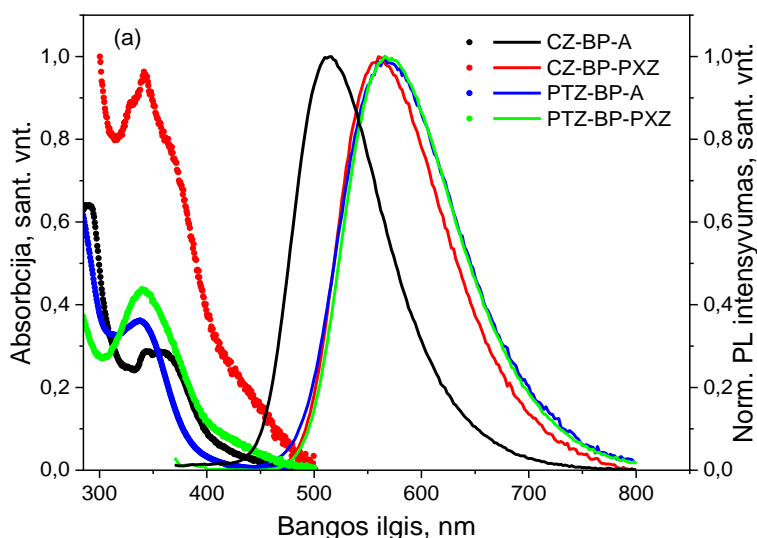
| Junginys | $E_{ox}^{pradžia}$, V | $E_{red}^{pradžia}$, V | IP_{CV} , eV | E_{ACV} , eV | E_g , eV | IP_{PE} , eV | EA_{PE} , eV |
|------------|------------------------|-------------------------|----------------|----------------|------------|----------------|----------------|
| CZ-BP-A | 0,37 | -2,04 | 5,17 | 2,76 | 2,57 | 5,86 | 3,29 |
| CZ-BP-PXZ | 0,24 | -1,99 | 5,04 | 2,81 | 2,38 | - | - |
| PTZ-BP-A | 0,17 | -2,09 | 4,97 | 2,71 | 2,50 | 5,83 | 3,33 |
| PTZ-BP-PXZ | 0,29 | -1,96 | 5,09 | 2,84 | 2,41 | - | - |

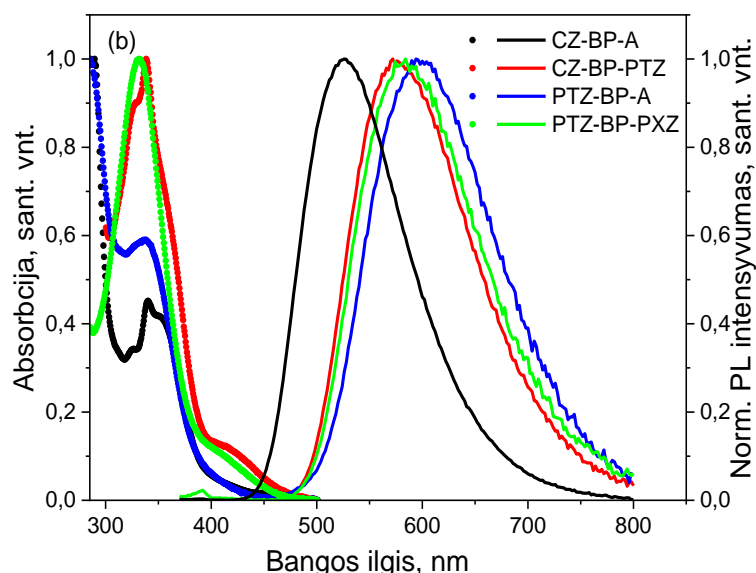
$E_{ox}^{pradžia}$ – oksidacijos pradžios potencialas; $E_{red}^{pradžia}$ – redukcijos pradžios potencialas; IP_{CV} – jonizacijos potencialas, apskaičiuotas pagal formulę: $IP_{CV} = E_{ox}^{pradžia} + 4,8$; E_{ACV} – elektroninis giminingumas, apskaičiuotas pagal formulę: $E_{ACV} = E_{red}^{pradžia} + 4,8$; IP_{PE} – jonizacijos potencialas, nustatytas fotoemisijos ore metodu; EA_{PE} – elektroninis giminingumas, apskaičiuotas pagal formulę: $EA_{PE} = IP_{PE} - E_g$.

Naudojant fotoemisijos ore metodą buvo nustatyti 9,9-dimetilakridinilgrupę turinčių junginių kietosios būsenos sluoksnių jonizacijos potencialai (IP_{PE}) bei apskaičiuotos elektroninio giminingumo (EA_{PE}) reikšmės. Gauti rezultatai pateikti 3.3.1 lentelėje. Junginių CZ-BP-A ir PTZ-BP-A kietosios būsenos sluoksnių IP_{PE} ir EA_{PE} reikšmės yra labai panašios, atitinkamai 5,8 eV ir 3,3 eV. Tuo tarpu, likusių junginių, turinčių fenoksazino fragmentą CZ-BP-PXZ ir PTZ-BP-PXZ, IP_{PE} ir EA_{PE} nustatyti nepavyko.

3.4. Optinės ir fotofizikinės savybės

Susintetintų benzofenono darinių optinės ir fotofizikinės savybės ištirtos užrašius UV/Vis absorbcijos ir fotoluminescencijos (PL) spektrus. Gauti rezultatai pateikti 3.4.1 lentelėje. Matavimai atlikti benzofenono darinių praskiestų tolueno tirpalų ($c=10^{-5}$ M), gryųjų sluoksnių bei molekulinė dispersijų mCP (1 masės %) matricoje. Nepolinė mCP matrica pasirinkta dėl gero matricos ir tiriamų spinduolių HOMO ir LUMO lygmenų suderinamumo [40]. Bandinių praskiestų tolueno tirpalų ir gryųjų sluoksnių UV/Vis absorbcijos bei PL spektrai pavaizduoti 3.4 pav.





3.4 pav. Susintetintų junginių UV/Vis absorbcijos ir PL spektrai: (a) gryųjų sluoksnių; (b) praskiestų tolueno tirpalų

3.4.1 lentelė. Junginių optinės ir fotofizikinės charakteristikos.

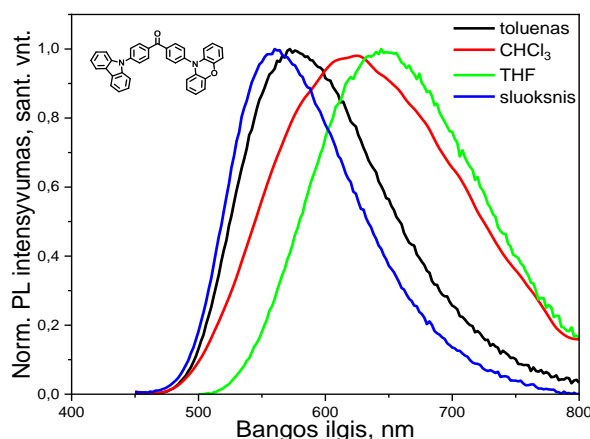
| Junginys | Absorbancija: $\lambda_{maks.}$, nm | | FL: $\lambda_{maks.}$, nm | | | Φ_{PL} , % | | |
|------------|--------------------------------------|-----------|----------------------------|-----------|-----|--------------------|-----------|-----|
| | toluene | sluoksniu | toluene | sluoksniu | mCP | toluene | sluoksniu | mCP |
| CZ-BP-A | 337 | 342 | 526 | 515 | 501 | $12^{02}/32^{-02}$ | 13 | 41 |
| CZ-BP-PXZ | 337 | 341 | 574 | 562 | 534 | $9^{02}/12^{-02}$ | 19 | 26 |
| PTZ-BP-A | 340 | 352 | 597 | 568 | 535 | $5^{02}/9^{-02}$ | 19 | 20 |
| PTZ-BP-PXZ | 331 | 339 | 584 | 566 | 539 | $6^{02}/10^{-02}$ | 17 | 30 |

Visų susintetintų junginių singletinės emisijos spektrai yra panašios formos, skiriasi padėtis. Lyginant junginių praskiestų tolueno tirpalų fluorescencijos (FL) spektrus, matyti, jog labiausiai į ilgesnių bangų pusę pasislinkęs junginio PTZ-BP-A praskiesto tolueno tirpalo FL spektras, emisijos maksimumas užfiksuotas oranžinėje regimojo spektro dalyje ($\lambda_{maks.} = 597$ nm). Ta pati tendencija stebima ir junginio PTZ-BP-A gryno sluoksniu FL spektre, tačiau fluorescencija užfiksuota žalioje/geltonoje regimojo spektro dalyje. Tuo tarpu, visų susintetintų darinių dispersijų mCP matricioje FL $\lambda_{maks.}$ vertės yra labai panašios (534-539 nm), išskyrus CZ-BP-A:mCP sluoksniu, kurio $\lambda_{maks.} = 501$ nm.

Nustatytos susintetintų junginių PL kvantinės išeigos (Φ_{PL}), gauti rezultatai pateikti 3.4.1 lentelėje. Junginių praskiestų tolueno tirpalų PL kvantiniai našumai išmatuoti ore ir bedeguonėje atmosferoje. Pašalinus deguonį, registruotas susintetintų junginių Φ_{PL} padidėjimas (3 – 20 %). Junginio CZ-BP-A atveju, fiksuotas didžiausias (20 %) skirtumas tarp Φ_{PL} nustatytos ore ir Φ_{PL} bedeguonėje atmosferoje. Šis rezultatas parodo, jog CZ-BP-A emisijoje tripletinei būsenai tenka kur kas svarbesnis vaidmuo negu likusių susintetintų junginių emisijoje. Junginių dispersijų mCP PL kvantinių išeigų vertės yra didesnės, nei susintetintų junginių praskiestų tolueno tirpalų bei gryųjų sluoksnių. Didžiausias PL kvantinis našumas taip pat užfiksuotas CZ-BP-A:mCP sluoksnyje.

Tirpalų skirtingo poliškumo tirpikliuose fluorescencijos spektrų analizė atskleidė kai kurių susintetintų junginių krūvio pernašos būsenos jautrumą aplinkos poliškumui (3.4.2 lentelė). Junginys

CZ-BP-PXZ pasižymėjo jautriausia krūvio pernašos būseną (3.5 pav.). Šio junginio spektruose fiksuoti didžiausi batocrominiai poslinkiai kylant aplinkos poliškumui (toluenas < CHCl₃ < THF).



3.5 pav. Junginio CZ-BP-PXZ PL spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose bei sluoksnyje

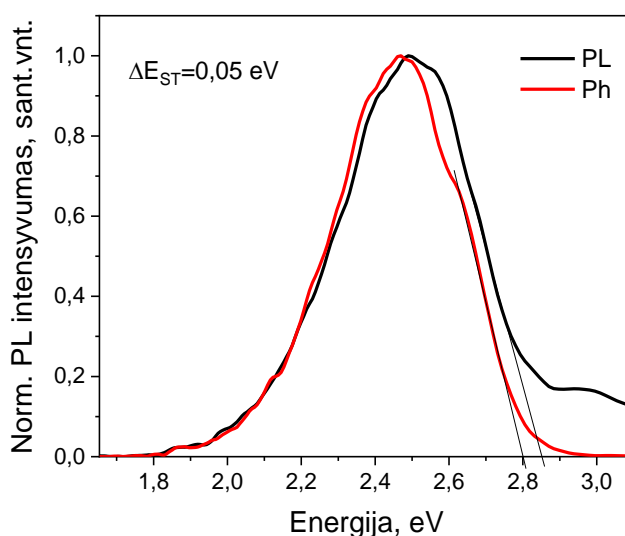
3.4.2 lentelė. Junginių fotofizikinės charakteristikos

| Junginys | PL: $\lambda_{maks.}$ nm | | |
|------------|--------------------------------|---|---------------------------|
| | Toluenas ($\epsilon=2,4$) | CHCl ₃ ($\epsilon=4,7$) | THF ($\epsilon=7,4$) |
| CZ-BP-A | 526 | 572 | 580 |
| CZ-BP-PXZ | 572 | 626 | 644 |
| PTZ-BP-A | 594 | 630 | 594 |
| PTZ-BP-PXZ | 574 | 602 | 574 |

Vienas iš TADF spinduliams keliamų reikalavimų yra mažas singletinės ir tripletinės energijų lygmenų skirtumas (ΔE_{ST}). Šis parametras buvo nustatytas užrašius susintetintų junginių molekulinį dispersijų mCP matricoje PL ir fosforescencijos spektrus 77 K temperatūroje. Kaip pavyzdys, 3.6 pav. pateikti CZ-BP-A:mCP sluoksnio PL ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje bei apskaičiuotos ΔE_{ST} vertės. Iš 3.4.3 lentelėje pateiktų duomenų matyti, jog žemiausia ΔE_{ST} vertė pasižymi CZ-BP-PXZ:mCP, jo $\Delta E_{ST} = 0,02$ eV.

3.4.3 lentelė. Susintetintų junginių molekulinį dispersijų mCP matricoje ΔE_{ST} vertės

| Junginys | CZ-BP-A:mCP | CZ-BP-PXZ:mCP | PTZ-BP-A:mCP | PTZ-BP-PXZ:mCP |
|----------------------|-------------|---------------|--------------|----------------|
| ΔE_{ST} , eV | 0,05 | 0,02 | 0,04 | 0,03 |

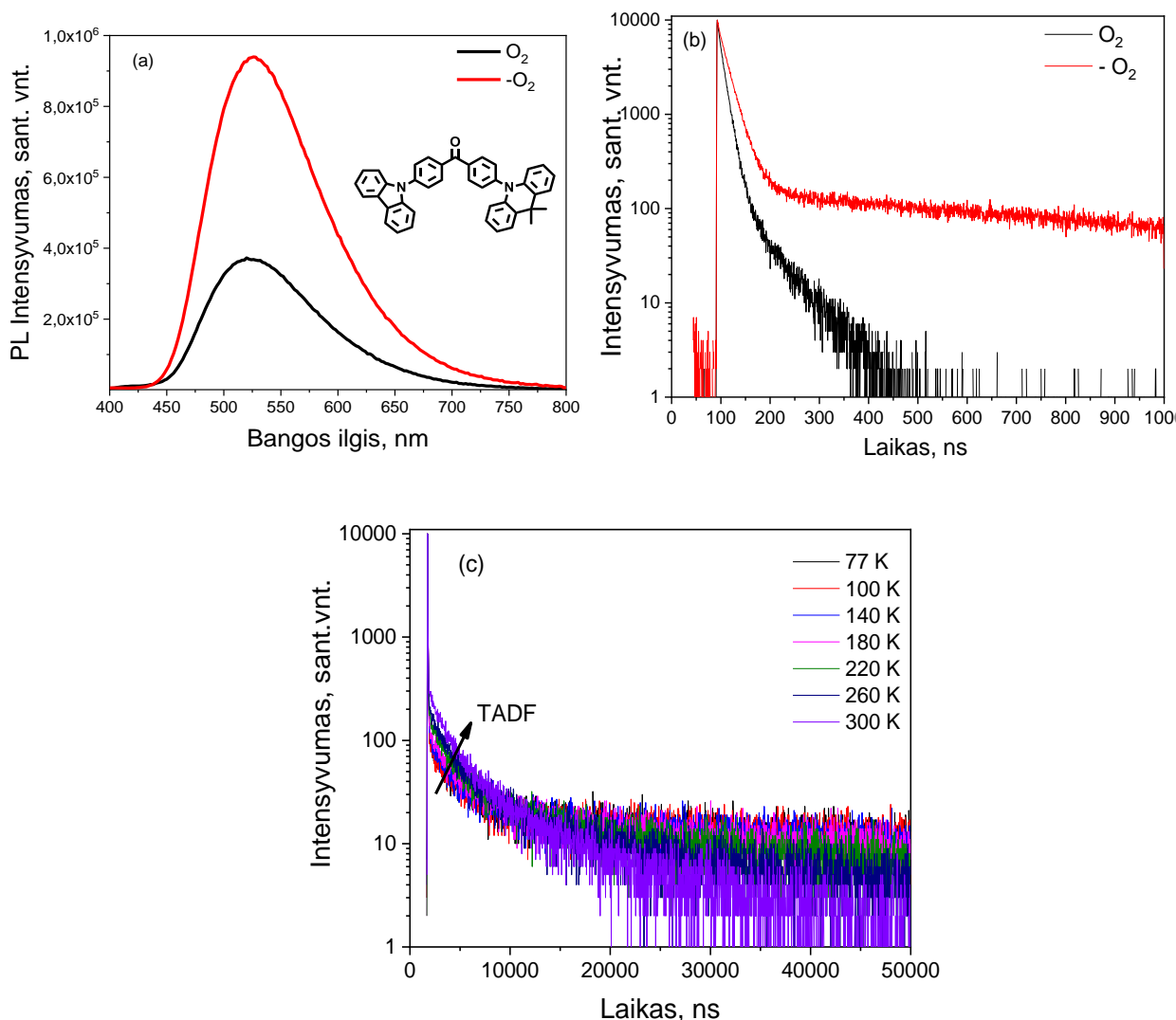


3.6 pav. CZ-BP-A:mCP sluoksnio PL ir fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje

Kadangi maža ΔE_{ST} vertė dar neįrodo TADF reiškinio, siekiant nustatyti, ar susintetintiems junginiams būdingas uždelstosios fluorescencijos reiškinys, buvo registruojami nuostoviosios

būsenos fotoluminescencijos (PL) spektrai normaliomis atmosferos sąlygomis ir pašalinus deguonį, nekeičiant instrumento parametrų. Kadangi deguonis gesina tripletinę emisiją, PL spektrai, gauti normaliomis atmosferos sąlygomis, atitinka greitąją fluorescenciją (PF), o PL spektrai registruoti bedeguonėje atmosferoje, atitinka emisiją, susidedančią iš PF ir uždelstosios fluorescencijos. 3.7a Pav. pateikta junginio CZ-BP-A praskiestų tolueno tirpalų PL spektrai oro ir bedeguonėje aplinkoje. Iš pateiktų PL spektrų matyti, jog junginio CZ-BP-A praskiestų tolueno tirpalų PL intensyvumas išauga pašalinus iš aplinkos deguonį, gesinantį tripletinę būseną. Šis reiškinys taip pat stebimas ir kitų susintetintų junginių praskiestų tolueno tirpalų PL spektruose. Tai leidžia daryti išvadą, jog visi susintetinti junginiai pasižymi uždelstąja fluorescencija.

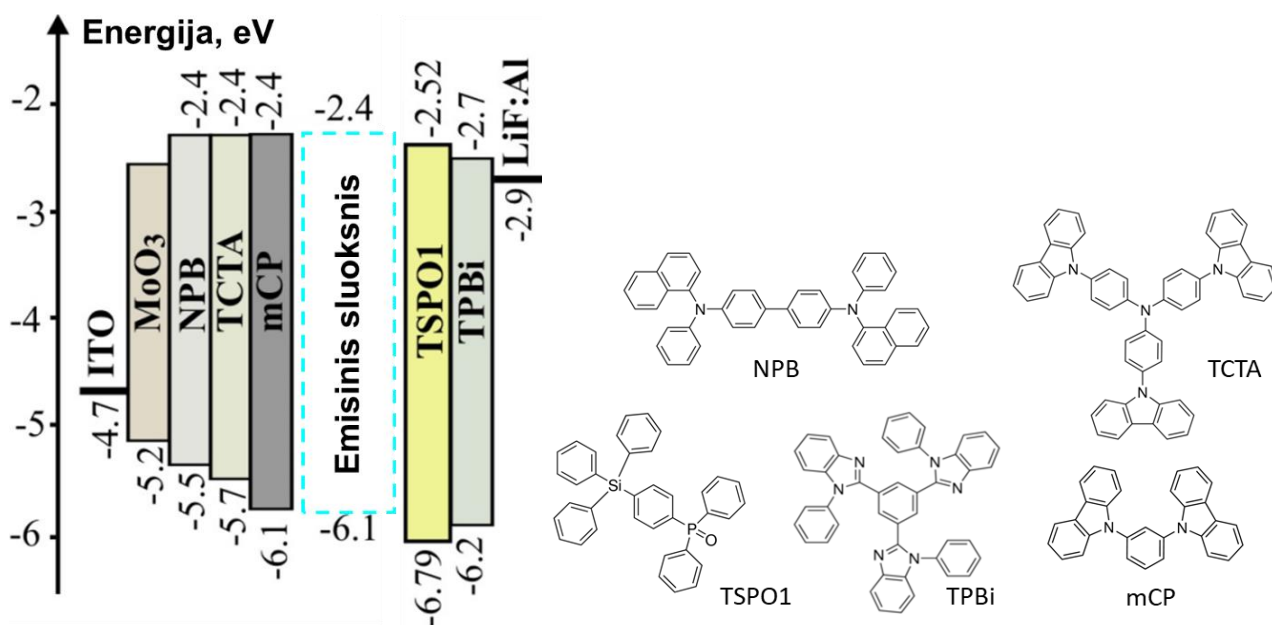
Tiriant junginių praskiestų tolueno tirpalų fluorescencijos gesimo kinetiką (3.7b pav.), nustatyta, kad šį procesą galima adekvačiai aprašyti dviejų eksponenčių suma. Padaryta prielaida, jog komponento su ilga gyvavimo trukme prigimtis yra termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija. Be to, CZ-BP-A:mCP sluoksnio PL gesimo kinetikų kreivės parodė, jog keliant temperatūrą, komponentės su ilga gyvavimo trukme intensyvumas didėja (3.7c pav.), kas dar kartą patvirtina TADF reiškinį. Šis reiškinys būdingas visiems susintetintiems junginiams.



3.7 pav. Junginio CZ-BP-A praskiesto tolueno tirpalo (a) PL spektrai, (b) PL gesimo kinetikos kreivės oro ir bedeguonėje aplinkoje; (c) molekulinė dispersija CZ-BP-A:mCP PL gesimo kinetikos kreivės prie skirtingų temperatūrų

3.5. Elektroluminescencinės savybės

Visi nauji susintetinti junginiai, kaip TADF spinduoliai, buvo išbandyti OLED'ų struktūrų formavimui. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama pateikta 3.8 pav. Remiantis visų susintetintų spinduolių gautomis I_{PEP} ir E_{APE} reikšmėmis, prietaisų formavimui buvo pasirinkta skyles pernešanti matrica mCP. Prietaisai AM1-AM4 suformuoti naudojant neoptimizuotą 10 % TADF spinduolio koncentraciją emisiniame sluoksnyje. Gautos prietaisų elektroluminescencinės (EL) charakteristikos pateiktos 3.5.1 lentelėje.



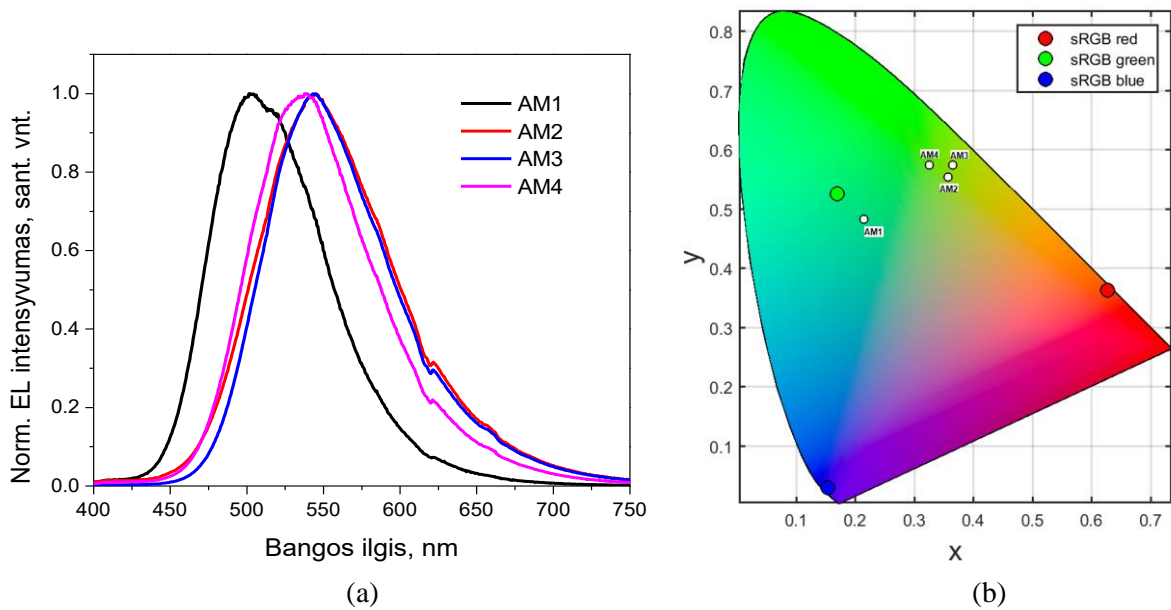
3.8 pav. Suformuotų prietaisų energijos lygmenų diagrama bei naudotų medžiagų struktūros

3.5.1 lentelė. Prietaisų charakteristikos.

| | Emisinis sluoksnis | λ_{EL} , nm | V_{ON} , ^a V | Skaistis, ^b cd/m ² | CE, ^c cd/A | PE, ^d lm/W | EQE, ^e % | CIE 1931 UCS koordinatės x; y |
|-----|--------------------|---------------------|---------------------------|--|-----------------------|-----------------------|---------------------|-------------------------------|
| | | | | Maks. | | | | |
| AM1 | mCP:CZ-BP-A | 501 | 6,7 | 63800 | 26,9 | 10,2 | 9,3 | 0,22; 0,48 |
| AM2 | mCP:PTZ-BP-A | 543 | 6,9 | 62300 | 42,8 | 16,4 | 13,8 | 0,36; 0,56 |
| AM3 | mCP:PTZ-BP-PXZ | 545 | 7,3 | 37800 | 24,3 | 9,4 | 7,8 | 0,37; 0,58 |
| AM4 | mCP:CZ-BP-PXZ | 535 | 4,4 | 74500 | 64,2 | 30,2 | 21,9 | 0,33; 0,57 |

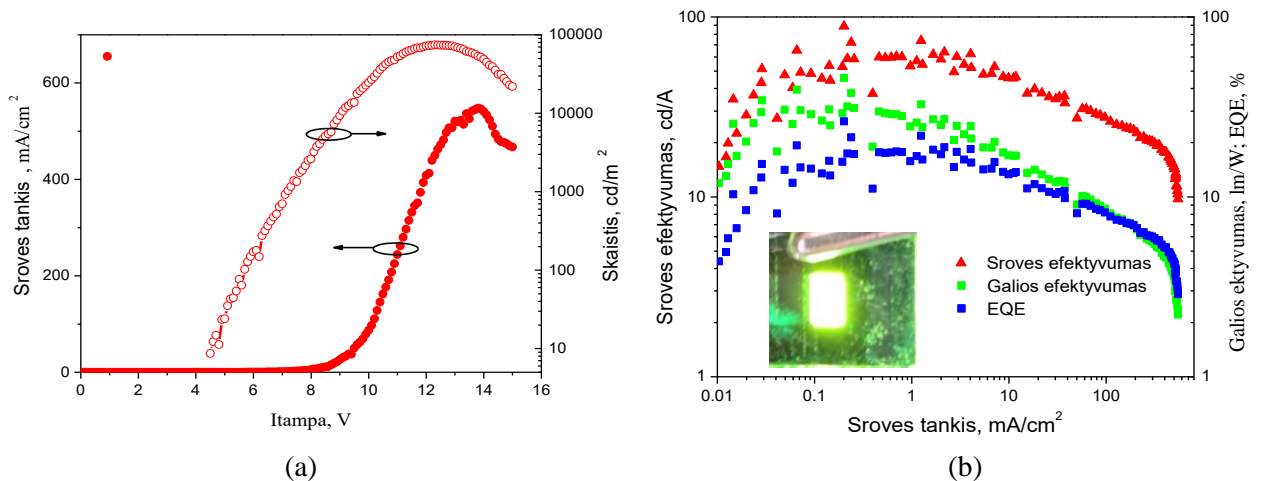
^a Įjungimo įtampa; ^b maksimalus skaistis; ^c maksimalus galios efektyvumas; ^d maksimalus srovės efektyvumas; ^e maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas

Suformuotų prietaisų AM1-AM4 EL intensyvumo maksimumai išsidėsto 501 – 540 nm intervale, CIE spalvotumo koordinatės atitinka žalią ir geltonai/žalią spalvas (3.9a ir 3.9b pav.) Prietaisų EL spektrai yra panašūs į atitinkamų spinduolių PL spektrus, o tai leidžia daryti išvadą, jog EL yra generuojama per tuos pačius radiacinius procesus, kaip ir PL.



3.9 pav. (a) Prietaisų AM1-AM-4 EL spektrai bei (b) CIE spalvotumo koordinacių diagrama

Žemiausia įjungimo įtampa ir didžiausiomis skaisčio, srovės, galios ir išorinio kvantinio efektyvumo vertėmis pasižymi prietaisas AM4, kuris parodo, jog labiausiai efektyvi koreliacija tarp krūvio balanso ir TADF efektyvumo yra sistemoje mCP:CZ-BP-PXZ (10 %). Prietaiso AM4 įsijungimo įtampa fiksuota esant 4,4 V įtampai. Tuo tarpu didžiausia prietaiso skaisčio vertė lygi 74500 cd/m², srovės efektyvumas siekia 64,2 cd/A, o galios efektyvumas viršija 30 lm/W (3.10. pav, 3.5.1 lentelė). Neoptimizuoto prietaiso AM4 gauta maksimalaus EQE reikšmė (21,9 %), prilygsta tarptautinėje spaudoje paskelbtiems rezultatams [2].



3.10 pav. (a) Srovės tankio, skaisčio priklausomybės nuo įtampos bei (b) srovės, galios ir išorinio kvantinio efektyvumo priklausomybės nuo srovės tankio

Išvados

Susintetinti nauji asimetrinės struktūros benzofenono dariniai su karbazolil-, 9,9-dimetilakridanil-, fenotiazinil-, ar fenoksazinilgrupėmis. Ištirtos junginių terminės, elektrocheminės, optinės, fotofizikinės ir elektroliuminescencinės savybės. Nustatyta, kad:

- Susintetinti junginiai, išskyrus PTZ-BP-PXZ, geba formuoti molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto 48-95 °C intervale. Asimetriniai benzofenono junginiai, turintys 9,9-dimetilakridanilgrupę, pasižymi aukštesnėmis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis bei didesniu terminiu stabilumu.
- Junginiai parodė bipolines savybes. Esant teigiamai įtampai junginiai oksidavosi, o neigiamai įtampai – redukavosi.
- Skirtingų donorinių grupių sujungimas su stipriu elektronų akceptoriumi benzofenono fragmentu lemia intramolekulinės krūvio pernašos pasireiškimą. Ją patvirtinti leidžia solvatochromizmo efektas;
- Junginiai pasižymi mažais singletinių ir tripletinių energijų skirtumais (<100 meV) ir termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija.
- Junginiai, kaip spinduoliai, išbandyti organiniuose šviesos dioduose, paruoštuose vakuuminio išgarinimo būdu. Prietaisas, kuriame panaudotas CZ-BP-PXZ spinduolis, pasižymi geltonai/žalią elektroliuminescencija, kurios didžiausias skaitis 74500 cd/m². Didžiausias srovės efektyvumas siekia 64,2 cd/A, didžiausias galios efektyvumas viršija 30 lm/W. Prietaiso maksimalaus išorinio kvantinio našumo reikšmė lygi 21,9 %.

Literatūros sąrašas

1. TANG, C.W., VANSLYKE, S.A. Organic Electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 1987, vol. **51**(12), 913-915 [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per: doi.org/10.1063/1.98799
2. LIU, Y., et. al. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials* [interaktyvus] Springer Nature, 2018, vol. **3**(4) [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per: doi.org/10.1038/natrevmats.2018.20
3. WONG, M.Y., ZYSMAN-COLMAN, E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials* [interaktyvus]. Wiley Online Library, 2017, vol. **29** (22) [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per: doi.org/10.1002/adma.201605444
4. MERTENS, Ron. *The OLED Handbook* (2018 Edition). Lulu.com, 2018. ISBN 9781387656455
5. VOLYNIUK, D., et. al. Organic light-emitting diodes exploiting aggregation-induced exciton and exciplex emissions. *Journal of Luminescence* [interaktyvus]. Elsevier, 2017, vol. **192**, 534-540 [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.jlumin.2017.07.040
6. ARJON-ESTEBAN, A., et. al. TADF Technology for Efficient Blue OLEDs: Status and Challenges from an Industrial Point of View. *Luminescence - OLED Technology and Applications. Intechopen* [interaktyvus]. 2019 [žiūrėta 2020-02-29]. Prieiga per: doi.org/10.5772/intechopen.86534
7. YERSIN, Hartmut. *Highly efficient OLEDs: materials based on thermally activated delayed fluorescence*. Willey-VCH, 2019. ISBN 9783527339006
8. KÖHLER, Anna, BASSLER, Heinz. *Electronic Processes in Organic Semiconductors – An Introduction, First Edition*. Global Research, 2015. ISBN 9783527332922
9. POCHETINO, A. The photo-electrical behavior of Anthracene. *Accademia Rendiconti Lincei*. 1906, vol. **15** 355-363. [žiūrėta 2020-03-01]
10. LITTLE, W.A. Possibility of Synthesizing an Organic Superconductor. *Physical Review*, [interaktyvus]. Springer, 1964, vol. **134**(6A), A1416-A1424 [žiūrėta 2020-03-01] Prieiga per: <https://link.aps.org/doi/10.1103/PhysRev.134.A1416>
11. GRUNDMANN, Marius. *The Physics of Semiconductors– An Introduction Including Devices and Nanophysics (Second Edition)*. Berlin:Springer, 2010. ISBN 9783642138836
12. BRÜTTING, Wolfgang. *Physics of Organic Semiconductors*. Willey, 2005. ISBN 9783527405503

-
13. MOORTHY, S. B. Krishna. *Thin Film Structures in Energy Applications*. Springer, 2015. ISBN 9783319147741
14. JURŠĖNAS, Saulius. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius, Vilniaus universiteto biblioteka, 2008. ISBN 9789955888031
15. DRAMIĆANIN, Miroslav. *Luminescence Thermometry – Methods, Materials, and Applications*. Woodhead Publishing, 2018. ISBN 9780081020296
16. VOSPER, Martin, Donald GRAHAM, Paul CLOKE. *Principles and Applications of Radiological Physics 6th Edition E-Book*. Elsevier Health Sciences, 2011. ISBN 9780702046148
17. BARONCINI, M., et. al. Rigidification or interaction-induced phosphorescence of organic molecules. *Chemical Communications* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2017, vol. **53**, 2081-2093 [žiūrėta 2020-03-03] Prieiga per: doi.org/10.1039/C6CC09288H
18. KITAI, Adrian. *Luminescent Materials and Applications*. John Wiley & Sons, 2008. ISBN 9780470058183
19. ADACHI, Ch. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 2014, vol. **53**(6), 061010 [žiūrėta 2020-03-03]. Prieiga per: doi.org/10.7567/JJAP.53.060101
20. BHATTACHARJEE, I., et.al. Thermally activated delayed fluorescence and room-temperature phosphorescence in naphthyl appended carbazole–quinoline conjugates, and their mechanical regulation. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2019, vol. **55**(13) 1899-1902 [žiūrėta 2020-03-03]. Prieiga per: doi.org/10.1039/c8cc09220f
21. SAGARA, Y. Highly Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with a Small Singlet-Triplet Energy Gap and Large Oscillator Strength. *Chemistry Letters* [interaktyvus]. CSJ Journals, 2015, vol. 44(3) 360-362 [žiūrėta 2020-03-05]. Prieiga per: doi.org/10.1246/cl.141054
22. <https://www.edinst.com/blog/tadf-thermally-activated-delayed-fluorescence/> [interaktyvus] [žiūrėta 2020-03-03]
23. KYUSHU UNIVERSITY, NATIONAL UNIVERSITY CORPORATION. Organic light emitting device and delayed fluorescent material and compound used therein. Inventors: Chihaya ADACHI, Takuma YASUDA, Saeyoun LEE, Hiroko NOMURA, Tetsuya NAGAKAMA. European patent EP 2787549A1. 2014-10-08. European Patent Application [žiūrėta 2020-03-03].
24. TANAKA, H., et. al. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative. *Chemical Communications* [interaktyvus].

Royal Society of Chemistry, 2012, vol. **48**, 11392-11394 [žiūrēta 2020-03-05]. Prieiga per: doi.org/10.1039/C2CC36237F

25. LEE, J. Sae, et. al. X-shaped benzoylbenzophenone derivatives with crossed donors and acceptors for highly efficient thermally activated delayed fluorescence. *Dalton Transactions* [interaktyvus]. Royal Society of Chemistry, 2015, vol. **44**, 8356 [žiūrēta 2020-03-08]. Prieiga per: doi.org/10.1039/c4dt03608e

26. ABDURAHMAN, A., et. al. Efficient deep blue fluorescent OLEDs with ultra-low efficiency roll-off based on 4H-1,2,4-triazole cored D-A and D-A-D type emitters. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. **153**, 10-17 [žiūrēta 2020-03-06]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.02.002

27. YUAN, H., et. al. Benzophenone glycosides from the flower buds of *Aquilaria sinensis*. *Fitoterapia* [interaktyvus]. Elsevier, 2017, vol. **121**, 170-174 [žiūrēta 2020-03-06]. Prieiga per: https://doi.org/10.1016/j.fitote.2017.07.013

28. WANG, Q. S., et. al. Photoprotection: a Review of the Current and Future Technologies. *Dermatologic Therapy* [interaktyvus]. 2010, vol. **23**(1), 37-41 [žiūrēta 2020-03-07]. Prieiga per: doi.org/10.1111/j.1529-8019.2009.01289.x

29. KOIVIKKO, R., et. al. Rapid multi-analyte quantification of benzophenone, 4-methylbenzophenone and related derivatives from paperboard food packaging. *Food Additives & Contaminants: Part A* [interaktyvus]. Taylor & Francis, 2010, vol. **10**, 1478-1486 [žiūrēta 2020-03-07]. Prieiga per: doi.org/10.1080/19440049.2010.502130

30. DMITRIENKO, A., et. al. Adduct of NacNacAl with Benzophenone and Its Coupling Chemistry. *Chemistry—A European Journal* [interaktyvus]. *Chemistry Europe*, 2019, vol. **26**(1), 206-211 [žiūrēta 2020-03-07]. Prieiga per: doi.org/10.1002/chem.201903719

31. RAYNER, D. M., et. al. Phosphorescence spectra of benzophenone in aqueous acetate solutions at 77 K. Relevance to the determination of pK (T1) of benzophenone. *The Journal of Physical Chemistry* [interaktyvus]. ACS Publications, 1978, vol. **82**(1), 86-89 [žiūrēta 2020-03-08]. Prieiga per: doi.org/10.1021/j100490a021

32. SALTIEL, J, et.al. Delayed fluorescence and phosphorescence of aromatic ketones in solution. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. ACS Publications, 1970, vol. **92**(2), 410-411 [žiūrēta 2020-03-08]. Prieiga per: doi.org/10.1021/ja00705a617

33. KERUCKIENĖ, R., et. al. Meta-Substituted benzophenones as multifunctional electroactive materials for OLEDs. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. **174**, 108058 [žiūrēta 2020-03-09]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108058

-
34. ŠENERA, Ī., et. al. A combined experimental and computational study of electrochemical and photophysical properties of new benzophenone derivatives functionalized with Nsubstituted- phenyl-1,3,4-thiadiazole-2-amine. *Journal of Molecular Structure* [interaktyvus]. Elsevier, 2020, vol. **1203**, 127475 [žiūrėta 2020-03-12]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.molstruc.2019.127475
35. XIE, Z., et. al. White-Light Emission Strategy of a Single Organic Compound with Aggregation-Induced Emission and Delayed Fluorescence Properties. *Angewandte Chemie* [interaktyvus]. 2015, vol. **54**(24), 7181-7184 [žiūrėta 2020-03-12]. Prieiga per: doi.org/10.1002/anie.201502180
36. SHENG, R., et. al. High-efficiency and low efficiency roll-off in white organic light-emitting diodes employing a novel blue emitter. *Organic Electronics* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. **75**, 105375 [žiūrėta 2020-03-12]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.orgel.2019.105375
37. LI, B., et. al. Realizing Efficient Single Organic Molecular White Light-EmittingDiodes from Conformational Isomerization of Quinazoline-BasedEmitters. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. ACS Publications, 2020, vol. **12**, 14233-14243 [žiūrėta 2020-03-14]. Prieiga per: doi.org/10.1021/acsami.9b20162
38. LEE, Y. Sae, et. al. Luminous Butterflies: Efficient Exciton Harvesting by Benzophenone Derivatives for Full-Color Delayed Fluorescence OLEDs. *Angewandte Chemie* [interaktyvus]. 2014, vol. **126**(25), 6520-6524 [žiūrėta 2020-03-14]. Prieiga per: doi.org/10.1002/anie.201402992
39. TOMKEVIČIENĖ, Aušra, et. al. Thianthrene and acridan-substituted benzophenone or diphenylsulfone: Effect of triplet harvesting via TADF and phosphorescence on efficiency of all-organic OLEDs. *Organic Electronics* [interaktyvus]. Elsevier, 2019, vol. **70**, 227-239 [žiūrėta 2020-03-17]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.orgel.2019.04.025
40. SKUODIS, Eigirdas, et. al. Aggregation, thermal annealing, and hosting effects on performances of an acridan-based TADF emitter. *Organic Electronics* [interaktyvus]. Elsevier, 2018, vol. **63**, 29-40 [žiūrėta 2020-03-17]. Prieiga per: doi.org/10.1016/j.orgel.2018.09.002
41. YANG, Z., et. al. Intermolecular Electronic Coupling of Organic Units for Efficient Persistent Room-Temperature Phosphorescence. *Angewandte Chemie, International Edition* [interaktyvus]. 2016, vol. **55**, 2181-2185 [žiūrėta 2020-04-02]. Prieiga per: doi.org/10.1002/anie.201509224
42. BACHER, E., et. al. Photopatterning of Crosslinkable Hole-Conducting Materials for Application in Organic Light-Emitting Devices. *Macromolecular Rapid Communications*, [interaktyvus]. 2004, vol. **25**, 1191-1196 [žiūrėta 2020-04-02]. Prieiga per: doi:10.1002/marc.200400107
43. ZILINSKAITE, V. et al. Derivatives of indandione and differently substituted triphenylamine with charge-transporting and NLO properties. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2015, vol. **113**, 38–46. [žiūrėta 2020-05-20] Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2014.07.028
44. QU, J. et al. Synthesis and electro-optical properties of helical polyacetylenes carrying carbazole and triphenylamine moieties. *Polymer* [interaktyvus]. 2007, vol. **48**, 4628–4636. [žiūrėta 2020-05-20]. Prieiga per: doi: 10.1016/j. polymer.2007.06.011.