



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų ksantono ir tioksantono grupės turinčių junginių sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Simas Mačionis

Projekto autorius

Dr. Dalius Gudeika

Vadovas

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų ksantono ir tioksantono grupės turinčių junginių sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Simas Mačionis

Projekto autorius

Dr. Dalius Gudeika

Vadovas

Lekt. Dr. Gintarė Kručaitė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Simas Mačionis

Naujų ksantono ir tioksantono grupės turinčių junginių sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Simo Mačionio, baigiamasis projektas tema „Naujų ksantono ir tioksantono grupės turinčių junginių 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.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Mačionis, Simas. Naujų ksantono ir tioksantono grupės turinčių junginių sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Dalius Gudeika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: ksantonas, tioksantonas, organinis šviestukas, optoelektronika, uždelstoji fluorescencija, fotoluminescencija, akceptorius, donoras, agregacijos sustiprinta emisija.

Kaunas, 2020. 56 p.

Santrauka

Jau daugiau kaip du dešimtmečius yra ieškoma naujų medžiagų, kurios būtų tinkamos organinių šviestukų tobulinimui. Tokioms medžiagoms yra keliami tokie reikalavimai: aukštas junginių terminis, elektrocheminis stabilumas, stiklų morfologinis stabilumas, itin aukštas grynumas (iki 99,99 %), didelė fotoluminescencijos kvantinė išeiga.

Šiame darbe susintetinti ir ištirti aštuoni ksantono ir tioksantono fragmentus turintys junginiai, kurie buvo pritaikyti formuojant organinius šviestukus. Nauji bipoliniai junginiai gauti Buchwaldo-Hartwigo metodu atlikus reakcijas tarp elektronų akceptorines savybes turinčių ksantono ir tioksantono darinių ir keturių skirtingų donorinių junginių, t.y. 10*H*-fenoksazino, 3,6-di-*tert*-butil-karbazolo, 3,7-di-*tert*-butil-fentiazino ir 2,7-di-*tert*-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino. Susintetinti junginiai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu. Jų terminio skilimo pradžios temperatūra siekė 366 °C. Junginiai sudarė molekulinis stiklus su aukštomis stiklėjimo temperatūromis, kurios siekė 116 °C. Atlikus fotofizikinių savybių tyrimus, nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymi termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencija ir agregacijos sustiprinta emisija. Ištirti junginiai panaudoti formuojant organinius šviestukus. Prietaiso, kuriame kaip spinduolis buvo panaudotas 2-(2,7-di-*tert*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-tioksanten-9-onas, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekė 8,24 %.

Mačionis, Simas. Synthesis and Analysis of New Xanthone and Thioxanthone Based Derivatives. Master's thesis in Chemistry / supervisor Dr. Dalius Gudeika; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Keywords: xanthone, thioxanthone, OLED, optoelectronics, TADF, photoluminescence, acceptor, donor, AIEE.

Kaunas, 2020. 56 pages.

Summary

In the recent three decades, new materials have been investigated to improve organic light emitting diodes. High requirements, such as high thermal, electrochemical and morphological stability of their glasses, extremely high purity (up to 99.99%), high photoluminescence quantum yield etc, are raised to these materials.

In this work, eight compounds containing electron-withdrawing fragments of xanthenone and thioxanthenone were synthesized and investigated, which were subsequently applied in the formation of organic light emitting diodes. Four different donor substituents were attached to the xanthenone and thioxanthenone fragments by Buchwald-Hartwig method using 10*H*-phenoxazine, 3,6-di-*tert*-butyl-carbazole, 3,7-di-*tert*-butyl-phenothiazine and 2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine to give new bipolar materials. The obtained compounds were investigated to have relatively high thermal stability with 5% weigh loss temperatures reaching 366 °C and high glass transition temperatures reaching 116 °C. Investigation of photophysical properties showed that the synthesized compounds exhibit thermally activated delayed fluorescence and aggregation induced emission enhancement. The characterized and investigated materials were used as emitters in the fabrication of organic light emitting diodes. Devices containing 2-(2,7-di-*tert*-butyl-9,9-dimethylacridin-10(9*H*)-yl)-9*H*-thioxanten-9-one showed a maximum external quantum efficiency of 8.24%.

Turinys

Santrumpų sąrašas	9
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Organiniai šviesos diodai	11
1.2. Termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija	12
1.3. Ksantono dariniai.....	13
1.4. Tioksantono dariniai.....	18
1.5. Literatūros apžvalgos išvados.....	21
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1. Naudotos medžiagos.....	22
2.2. Tyrimų metodai	22
2.3. Eksperimentų aprašymas	23
3. Sintezė ir tyrimų rezultatai.....	31
3.1. Ksantono fragmentą turinčių junginių sintezė.....	31
3.2. Ksantono fragmentą turinčių junginių teorinis modeliavimas	32
3.3. Ksantono fragmentą turinčių junginių terminės savybės	33
3.4. Ksantono fragmentą turinčių junginių optinės ir fotofizikinės savybės.....	35
3.5. Ksantono fragmentą turinčių junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos.....	37
3.6. Ksantono darinius turinčių OLED formavimas ir charakteristikos.....	38
3.7. Tioksantono fragmentą turinčių junginių sintezė	40
3.8. Tioksantono fragmentą turinčių junginių teorinis modeliavimas.....	42
3.9. Tioksantono fragmentą turinčių junginių terminės savybės.....	42
3.10. Tioksantono fragmentą turinčių junginių optinės ir fotofizikinės charakteristikos.....	44
3.11. Tioksantono fragmentą turinčių junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės.....	47
3.12. Tioksantono darinius turinčių OLED formavimas ir charakteristikos	48
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52
Padėka.....	56

Paveikslų sąrašas

1 pav. Principinė OLED schema.....	11
2 pav. TADF struktūrų, donorinių ir akceptorinių fragmentų pavydžiai.....	13
3 pav. Junginio CX49 fotoluminescencijos gesimo kreivė.....	14
4 pav. Junginių p-TCz-XT ir m-TCz-XT struktūros.....	15
5 pav. OLED energetinė diagrama ir prietaisą sudarančių komponentų pavydžiai.....	16
6 pav. Junginių XDPAOMe, XDPA ir XNADP molekulinės struktūros.....	16
7 pav. Junginių XDPAOMe, XDPA, XNADP ir jų polimerų voltamperogramos.....	18
8 pav. Junginių CzB-S, TPA-S, CzB-SO ₂ ir TPA-SO ₂ molekulinės struktūros.....	19
9 pav. Junginių CzB-S, TPA-S, CzB-SO ₂ ir TPA-SO ₂ absorbcijos ir emisijos spektrai.....	20
10 pav. Principinė OLED energetinė diagrama.....	21
11 pav. Junginio 2a ¹ H BMR spektras.....	32
12 pav. Junginių 2a-5a HOMO/LUMO išsidėstymas.....	33
13 pav. Junginio 3a DSK termograma.....	34
14 pav. Junginių 2a-5a tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių absorbcijos ir emisijos spektrai.	35
15 pav. Junginių 2a-5a dispersijų vandens ir THF mišiniuose fotoluminescencijos spektrai esant skirtingiems vandens kiekiams bandinyje.....	37
16 pav. Junginių 2a-5a voltamperogramos.....	38
17 pav. OLED suformuotų naudojant 2a-5a junginius energetinė diagrama.....	39
18 pav. OLED, kurio formavimui panaudotas junginys 5a elektroluminescencijos kreivės.....	40
19 pav. Junginio 2b ¹ H BMR spektras.....	41
20 pav. Junginių 2b-5b HOMO/LUMO išsidėstymas ir energijos.....	42
21 pav. Junginio 2b DSK termograma.....	43
22 pav. Junginių 2b-5b tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių absorbcijos ir emisijos spektrai.	45
23 pav. Junginio 5b dispersijų vandens ir THF mišiniuose fotoluminescencijos spektrai esant skirtingiems vandens kiekiams bandinyje.....	46
24 pav. Junginių 2b-5b voltamperogramos.....	47
25 pav. OLED suformuotų naudojant 2b-5b junginius energetinė diagrama.....	49
26 pav. OLED su junginiais 2b-5b elektroluminescencijos spektrai (a) su legiruotais sluoksniais, (b) su nelegiruotais sluoksniais.....	50

Schemų sąrašas

1 Schema Junginio CX49 sintezės schema.....	14
2 Schema Junginių XDPAOMe, XDPA ir XNADP sintezės schema	17
3 Schema Junginių 2a-5a sintezės schema	31
4 Schema Junginių 2b-5b sintezės schema	41

Lentelių sąrašas

1 Lentelė Junginių p-TCz-XT ir m-TCz-XT tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių fotofizikinės charakteristikos.....	15
2 Lentelė Junginių XDPAOMe, XDPA, XNADP ir jų polimerų elektrocheminės charakteristikos	17
3 Lentelė Junginių 2a-5a terminės charakteristikos.....	34
4 Lentelė. Junginių 2a-5a optinės charakteristikos	36
5 Lentelė Junginių 2a-5a elektrocheminės charakteristikos.	38
6 Lentelė OLED suformuotų naudojant 2a-5a junginius charakteristikos	39
7 Lentelė Junginių 2b-5b terminės charakteristikos.	43
8 Lentelė Junginių 2b-5b optinės charakteristikos.....	45
9 Lentelė Junginių 2b-5b elektrocheminės charakteristikos.....	47
10 Lentelė OLED suformuotų naudojant 2b-5b junginius charakteristikos.....	49

Santrumpų sąrašas

- ACQ – agregacijos indikuotos emisijos gesinimas
- AIEE – agregacijos indukuota emisija
- BMR – branduolių magnetinis rezonansas
- CV – ciklinė voltamperometrija
- CDCl_3 – deuterintas chloroformas
- CD_3COCD_3 – deuterintas acetonas
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
- EA – elektroninis giminingumas
- E_{oks} – oksidacijos potencialas
- E_{red} – redukcijos potencialas
- HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
- ICT – vidinė krūvio pernaša
- IP – jonizacijos potencialas
- IR – infraraudonoji spektroskopija
- LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė
- m. d. – milijoninė dalis
- ML – mechanoluminescencija
- mmol – milimolis
- OLED – organinis šviesos diodas
- $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ – paladžio (II) acetatas
- RTP – fosforescencija kambario temperatūroje
- Sphos – 2-dicikloheksilfosfino-2',6'-dimetoksibifenilas
- $T_{-5\%}$ - 5% masės nuostolių temperatūra
- TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija
- TGA – termogravimetrinė analizė
- THF – tetrahidrofuranas
- T_k – kristalizacijos temperatūra
- T_{lyd} – lydymosi temperatūra
- T_s – stiklėjimo temperatūra
- $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ – absorbcijos maksimumas
- $\lambda_{\text{F}}^{\text{max}}$ – fotoluminescencijos maksimumas
- δ – cheminis poslinkis
- Φ_{F} – fotoluminescencijos kvantinė išeiga

Įvadas

Globalioje rinkoje ir moksle sparčiai vystomos naujausios optoelektroninių prietaisų technologijos. Mokslininkai kasdien stengiasi sukurti naujas tinkamomis savybėmis pasižyminčias organines puslaidininkines medžiagas dėl jų plataus panaudojimo galimybių bei sąlyginai pigios sintezės. Tokioms medžiagoms keliami itin aukšti reikalavimai - aukštas terminis stabilumas, tinkamas optinių, elektrocheminių ir fotofizikinių savybių spektras bei kuo paprastesnė sintezė.

Viena didžiausių optoelektroninių prietaisų pritaikymo sričių yra organiniai šviesos diodai arba OLED (*angl. Organic Light Emitting Diode*). Šiuo metu didelio susidomėjimo šioje srityje susilaukia medžiagos, pasižyminčios termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija (TADF (*angl. Thermally Activated Delayed Fluorescence*)) ir agregacijos sustiprinta emisija (AIEE (*angl. Aggregation Induced Emission Enhancement*)). Per pastaruosius keletą metų mokslinėje literatūroje aprašyti tokiais savybėmis pasižymintys ksantono ir tioksantono grupės turintys junginiai [1,2]. Remiantis šia informacija ksantono ir tioksantono grupės turintys junginiai buvo pasirinkti kaip pagrindinis šio darbo objektas siekiant susintetinti naujus ksantono ir tioksantono grupės turinčius junginius ir pritaikyti juos formuojant efektyvius OLED.

Darbo tikslas: susintetinti naujus ksantono ir tioksantono darinius, ištirti jų termines, fotofizikines ir elektrochemines savybes bei jų tinkamumą OLED formavimui.

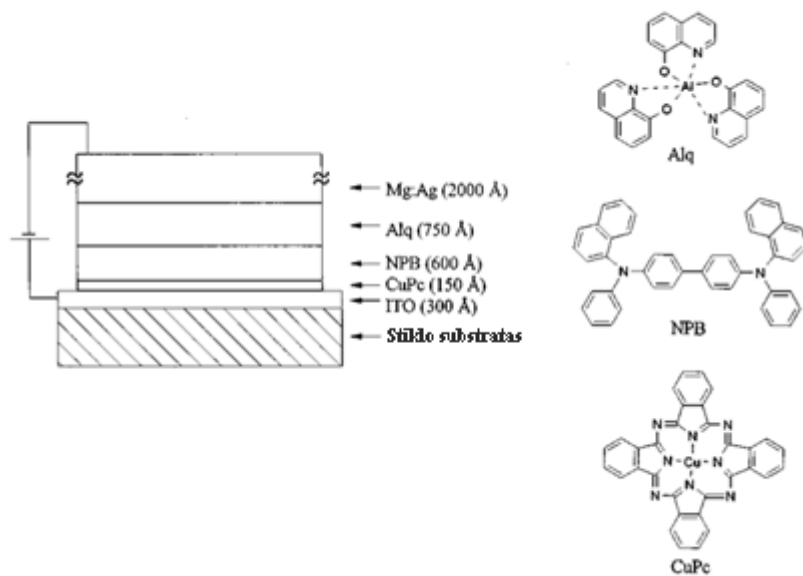
Darbo uždaviniai:

- Susintetinti naujus ksantono ir tioksantono darinius.
- Ištirti junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.
- Susintetintus junginius pritaikyti formuojant OLED.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai šviesos diodai

Nuo tada kai 1987 metais mokslininkai S. A. Van Slyke, C. H. Chen, ir C. W. Tang ištyrė ir aprašė daugiasluoksne struktūra paremtus OLED, OLED medžiagos ir prietaisų formavimo metodai buvo išsamiai tyrinėjami dėl jų potencialaus pritaikymo apšvietime ir vaizdo atkūrimo srityse [3,4]. **1 paveiksle** pateikta principinė daugiasluoksnių OLED schema pasiūlyta S. A. Van Slyke ir C. W. Tang.



1 pav. Principinė OLED schema.

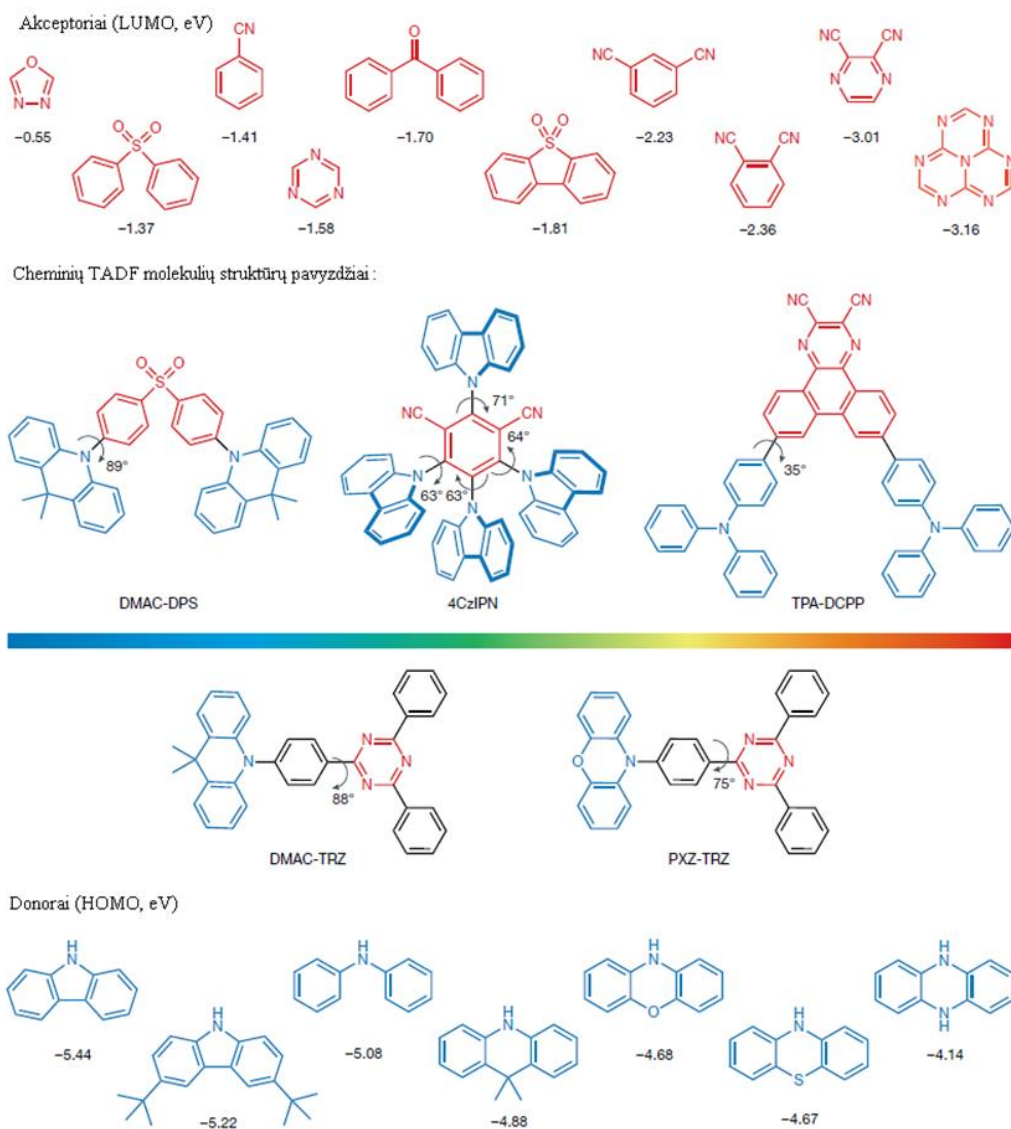
Projektuojant OLED svarbu atsižvelgti į keletą parametrų ir svarbu nepamiršti, kad įvairios medžiagos, taip pat įrenginių architektūros daro įtaką įrenginio veikimui. Iš esmės OLED veikimą galima apibūdinti daugiausia keturiais parametrais: efektyvumu, veikimo įtampa, eksploataavimo trukme ir spalva [5].

Neseniai buvo įrodyta, kad tripletų surinkimo metodas, kuriame naudojamas termiškai aktyvuotas tripleto būsenų „pavertimas“ į singletų būsenas, pasireiškia termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF), pasižyminti dideliu fotoluminescencijos efektyvumu [6]. Organiniai šviesos diodai, kurių pagrindą sudaro TADF spinduoliai, per pastaruosius kelerius metus sulaukė daug dėmesio, nes jie leidžia visapusiškai išnaudoti singletų ir tripletų eksitonus bei leidžia pasiekti 100 % vidinį kvantinį efektyvumą [7,8,9,10,11].

1.2. Termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija

Pirmųjų OLED vidinis kvantinis efektyvumas neviršijo 25 %. Mokslinėje literatūroje tokio tipo OLED yra vadinami pirmosios kartos OLED, jų struktūroje kaip emisinis sluoksnis dažniausiai naudojamos fluorescencinės, dažnai polimerinės, medžiagos. Siekiant padidinti OLED efektyvumą imta ieškoti kitų medžiagų emisiniams sluoksniams sudaryti, taip atsirado antrosios kartos fosforescenciniai OLED, kurių išorinis kvantinis efektyvumas gerokai viršijo jų pirmtakus, tačiau šios kartos prietaisuose buvo naudojami reti ir brangūs taurieji metalai, tokie kaip paladis ar platina [12,13,14]. Siekiant išvengti šių nepatogumų imta domėtis junginiais, pasižymintiais termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija (TADF) bei jų pritaikymu OLED technologijoje. Tokie trečios kartos OLED savo struktūroje nenaudoja brangiųjų metalų kompleksų (juos pakeičia mažamolekulinės organinės medžiagos), bei geba pasiekti aukštą (iki 100 %) vidinį kvantinį efektyvumą [15,16,17].

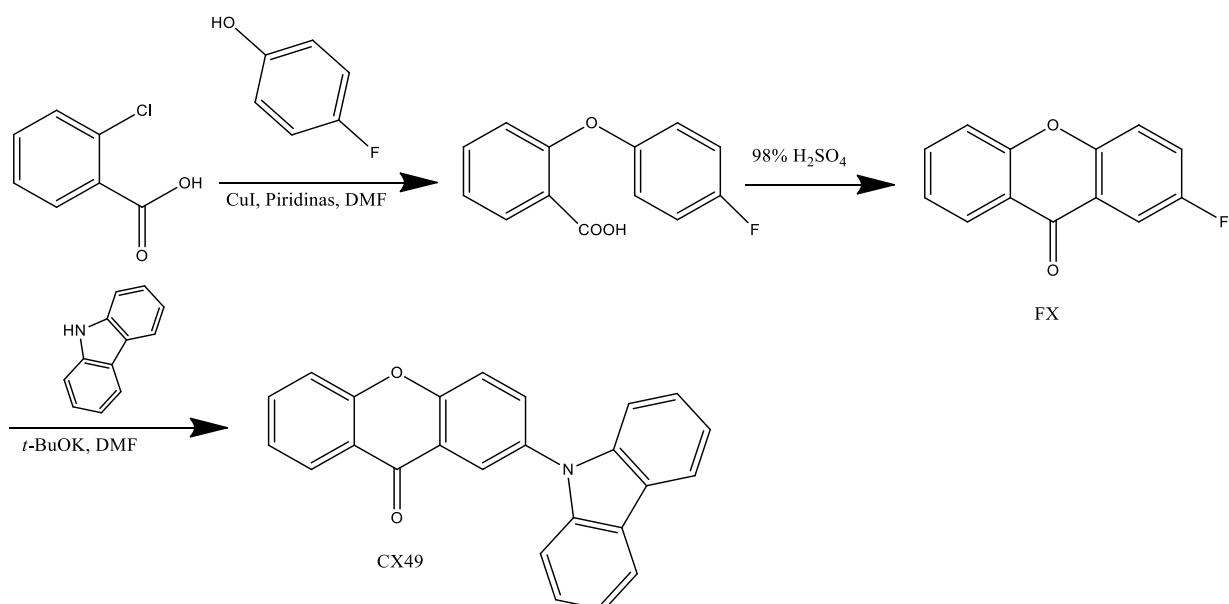
Šios naujos kartos medžiagos yra pranašesnės už jų polimerinius analogus dėl savo plačių gryninimo galimybių, tokias medžiagas galima gryninti keletą kartų pasitelkiant vakuuminės sublimacijos ar perkristalinimo metodus. Taip pat tokio tipo junginių sintezę yra žymiai lengviau planuoti ir kontroliuoti. Mažamolekulinės TADF medžiagos įprastai pasižymi tarpmolekuline donoras – akceptorius sąveika, kurios pagalba molekulės skeletas įgauna susuktą konformaciją. Organines puslaidininkes medžiagas galima išskirti į tris grupes: neigiamus krūvininkus pernešančias – n tipo puslaidininkius (akceptoriai), teigiamus krūvininkus pernešančias – p tipo puslaidininkius (donorai) ir abiejų tipų krūvininkus (neigiamus ir teigiamus) pernešančias – bipolinius puslaidininkius. Bipolinės medžiagos yra sudarytos iš abiejų akceptorinių ir donorinių fragmentų, joms taip pat yra būdingos konjuguotos π elektronų sistemos [18]. TADF medžiagas galima modifikuoti parsirenkant skirtingus akceptorinius ir donorinius fragmentus, taip keičiant medžiagų optines, elektrochemines, termines charakteristikas bei kvantinį našumą [19]. TADF molekulių bei jų akceptorinių ir donorinių fragmentų pavyzdžiai pateikti **2 Paveiksle**.



2 pav. TADF struktūrų, donorinių ir akceptorinių fragmentų pavydžiai.

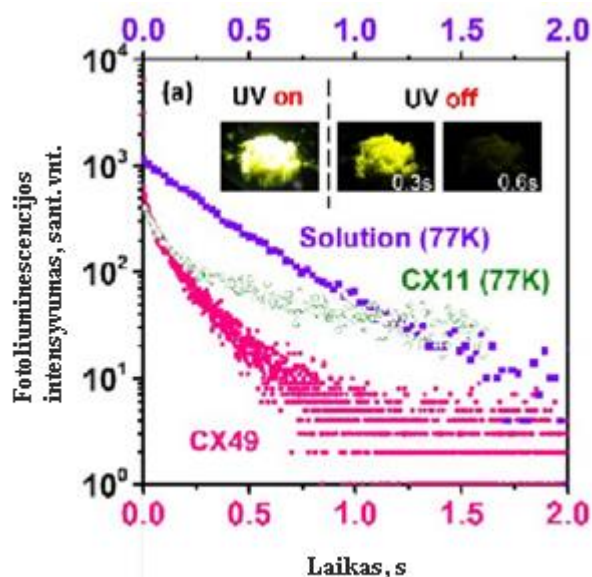
1.3. Ksantono dariniai

Mokslininkai Yingxiao Mu ir Zhiyong Yang kartu su kolegomis 2018 metais susintetino ir ištyrė paprastos struktūros bipolinį ksantono ir karbazolo fragmentus turintį junginį CX49. CX49 junginio sintezės schema pateikta **1 Schemoje**.



1 Schema Junginio CX49 sintezės schema.

Autoriai pastebėjo, kad CX49 pasižymėjo patvaria kambario temperatūros fosforencija (RTP) bei mechanoluminescencija (ML). CX49 junginio kristalai buvo gauti perkristalinimo būdu iš tirpiklių mišinio (dichlormetanas/*n*-heksanas, 4:9). Gauti kristalai pasižymėjo fosforescencija (460 nm, trukmė 7 ns) bei fluorescencija (545 nm, trukmė 0,15 s). 365 nm UV spinduliuotės apšviesti CX49 junginio kristalai skleidė jiems būdingą geltonos spalvos šviesą 0,3 s po to kai UV spinduliuotės šaltinis buvo išjungtas (3 Pavėikslas).

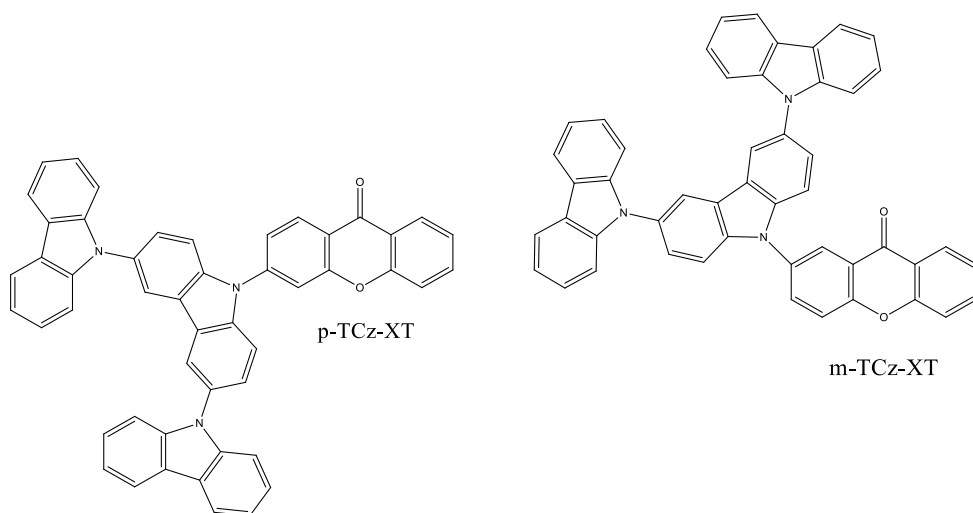


3 pav. Junginio CX49 fotoluminescencijos gesimo kreivė.

Fotoluminescencijos matavimai skirtinguose tirpikliuose taip pat parodė tokio tipo junginiams būdingą fotoluminescencijos maksimumų pasislinkimą į ilgesnių bangų pusę priklausomai nuo

tirpiklio, kuriame buvo ištirpinti CX49 bandiniai, poliškumo, gauti rezultatai atitinkamai 460 nm (acetonas), 485 nm (tetrahidrofuranas), 545 nm (acetonitrilas). CX49 junginio kvantinė išeiga siekė 40 % [20].

2016 metais Jiyoung Lee ir bendraautoriai susintetino ir ištyrė du skirtingus akceptorinį ksantono fragmentą turinčius junginius bei juos panaudojo formuojant OLED. Abu junginiai buvo bipoliniai, turintys ksantono (akceptorinis fragmentas) ir 3,6-bis(*N*-karbazolil)-karbazolo (donorinis fragmentas) fragmentus bei pasižymėjo TADF savybėmis. Junginių struktūros pateiktos **4 paveiksle**.



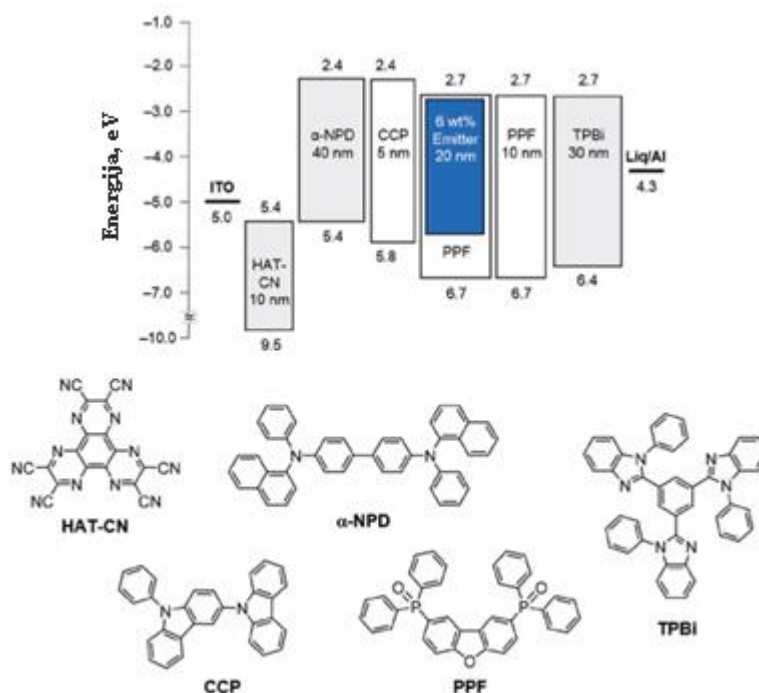
4 pav Junginių p-TCz-XT ir m-TCz-XT struktūros.

Abu junginiai pasižymėjo mėlynos spalvos emisija, fotoluminescencijos matavimų charakteristikos pateiktos **1 Lentelėje**, iš kurių matome, kad vertės atitinkamuose tirpikliuose abejiems junginiams būdingos panašios fotoluminescencijos maksimumų.

1 Lentelė Junginių p-TCz-XT ir m-TCz-XT tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių fotofizikinės charakteristikos

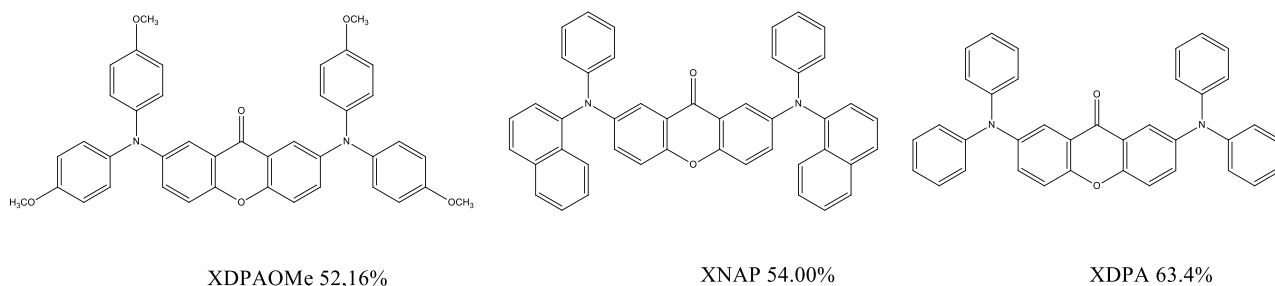
Junginys	Bangos ilgis, nm							Kvantinė išeiga, Φ_F %	
	Cikloheksanas	Toluenas	Dietileris	Tetrahidrofuranas	Dichlorometanas	Dimetilformamidas	Sluoksnis	Toluenas	Sluoksnis
<i>p</i> -TCz-XT	400	455	465	500	555	585	464	99	84
<i>m</i> -TCz-XT	420	475	480	520	590	598	473	29	72

Praskiestų tolueno tirpalų ir sluoksnių emisijos kvantiniai efektyvumai atitinkamai buvo lygūs: *m*-TCz-XT (29 %, 72 %), *p*-TCz-XT (99 %, 84 %). Iš *m*-TCz-XT ir *p*-TCz-XT junginių suformuoti OLED pasižymėjo gana aukštomis išorinio kvantinio efektyvumo vertėmis, kurios atitinkamai siekė 12,1 % ir 14,4 % [15]. Principinės OLED energetinės diagramos ir juos sudarančių sluoksnių komponentai pateikti **5 Paveiksle**.



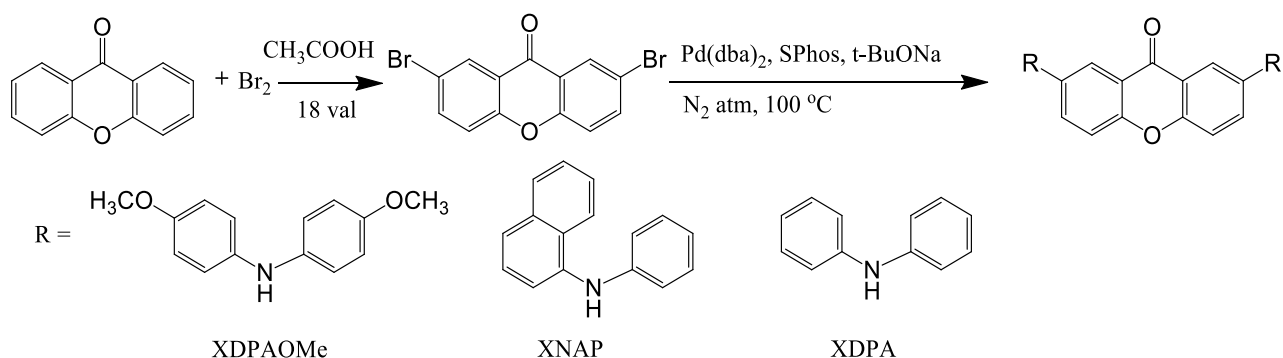
5 pav. OLED energetinė diagrama ir prietaisą sudarančių komponentų pavydžiai.

Mokslininkai H. F. Higginbotham ir M. Czichy su bendraautoriais 2018 metais susintetino ir ištyrė tris naujus ksantono fragmentą turinčius junginius [16]. Daugiausia dėmesio autoriai skyrė šių junginių elektrocheminėms savybėms tirti bei jų gebėjimui polimerizuotis elektrodo paviršiuje. Molekulinių struktūrų pavydžiai pateikti **6 Paveiksle**.



6 pav. Junginių XDPAOMe, XDPA ir XNADP molekulinės struktūros.

Junginių sintezei autoriai naudojo Buchwaldo-Hartwigo metodą su paladžio katalizatoriumi šarminėje terpėje, bedeguoinėje atmosferoje, 100 °C temperatūroje ir ligandu 2-dicikloheksilfosfino-2',6'-dimetoksibifenilo (SPhos). Junginių sintezės schema pateikta **2 Schemoje**.



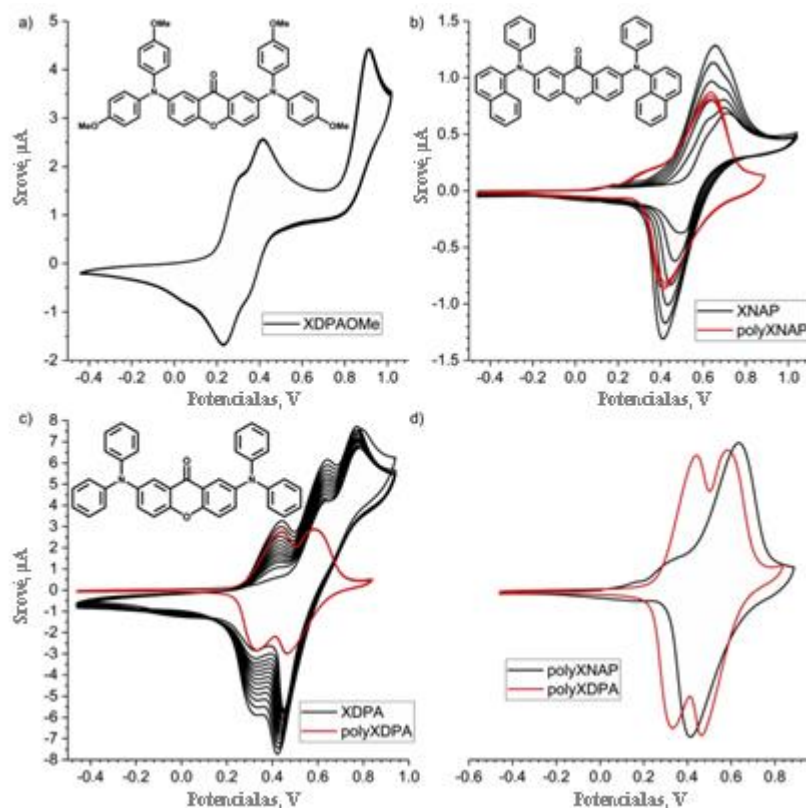
2 Schema Junginių XDPAOMe, XDPA ir XNADP sintezės schema.

Nustatyta, kad junginiai XDPA ir XNADP pasižymi elektropolimerizacija, junginiui XDPAOMe elektropolimerizacija nenustatyta (**7 Paveikslas**). XDPAOMe ciklinės voltamperometrijos (tirpiklis – dichlormetanas) grafike stebimas trijų pakopų oksidacijos procesas, redukcijos procesų neužfiksuota. Oksidacijos procesą sudaro dvi redokso poros (+0,32 V ir +0,45 V) ir vienas negrįžtamos oksidacijos signalas (+0,9 V). Autoriai teigia, kad redokso procesų grįžtamumą galima paaiškinti XDPAOMe molekulinėje struktūroje esančiomis metoksigrupėmis, kurios yra ketvirtose difenilamino fragmento padėtyse. Šios grupės stabdo junginio elektropolimerizacijos procesą blokuodamos aktyvųjų oksidacijos centrą. Junginio XDPA CV matavimai demonstravo panašias tendencijas kaip XDPAOMe; užfiksuoti du atskiri grįžtamosios oksidacijos signalai atitinkamai 0,60 ir 0,75 V, kurie atsiranda dėl susidariusių radikalo katijono ir diradikalo dikatijono. Atlikus papildomus CV ciklų matavimus XDPA junginiui užfiksuotas papildomas signalas (+0,35 V), kuris parodo, kad vyksta XDPA elektropolimerizacija, nesuporuotos fenil grupės oksiduojasi ir gali jungtis sudarydamos polimerinę medžiagą. Junginių ir jų polimerų elektrocheminės charakteristikos pateiktos **2 Lentelėje**.

2 Lentelė Junginių XDPAOMe, XDPA, XNADP ir jų polimerų elektrocheminės charakteristikos

Junginys	E _{oks} , V	E _{red} , V	IP, eV	EA, eV
XDPAOMe	0,20	-2,01	-5,30	-3,09
XNAP	0,52	-2,08	-5,62	-3,02
XDPA	0,50	-2,05	-5,6	-3,05
poliXNAP	0,41/0,19	-1,99	-5,51	-3,11
poliXDPA	0,26	-1,97	-5,36	-3,13

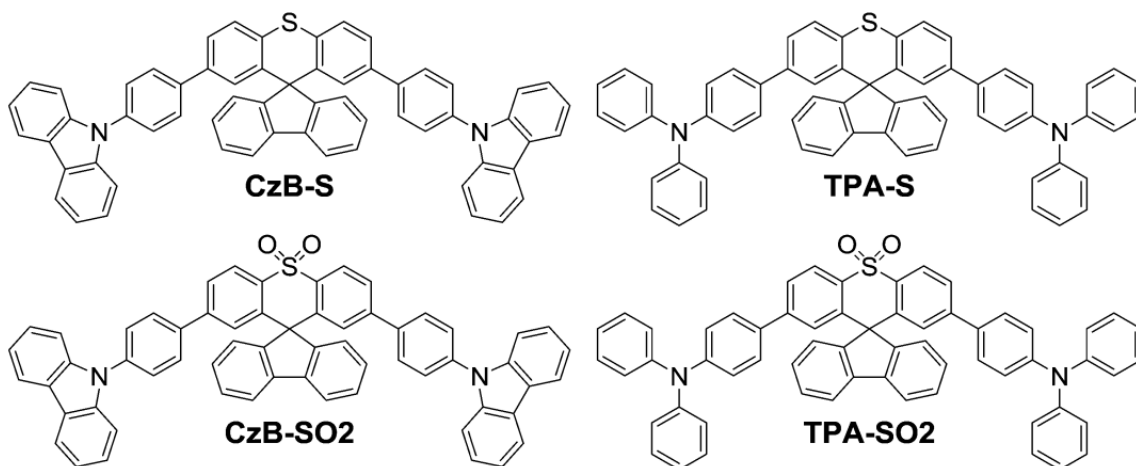
E_{oks} – pradinis oksidacijos potencialas, E_{red} – pradinis redukcijos potencialas, IP – jonizacijos potencialas, apskaičiuotas pagal $\text{IP} = |e| (E_{\text{oks}} + 5,1)$, EA – elektronų gyvingumas, apskaičiuotas pagal $\text{EA} = |e| (E_{\text{red}} + 5,1)$.



7 pav. Junginių XDPAOMe, XDPA, XNADP ir jų polimerų voltamperogramos.

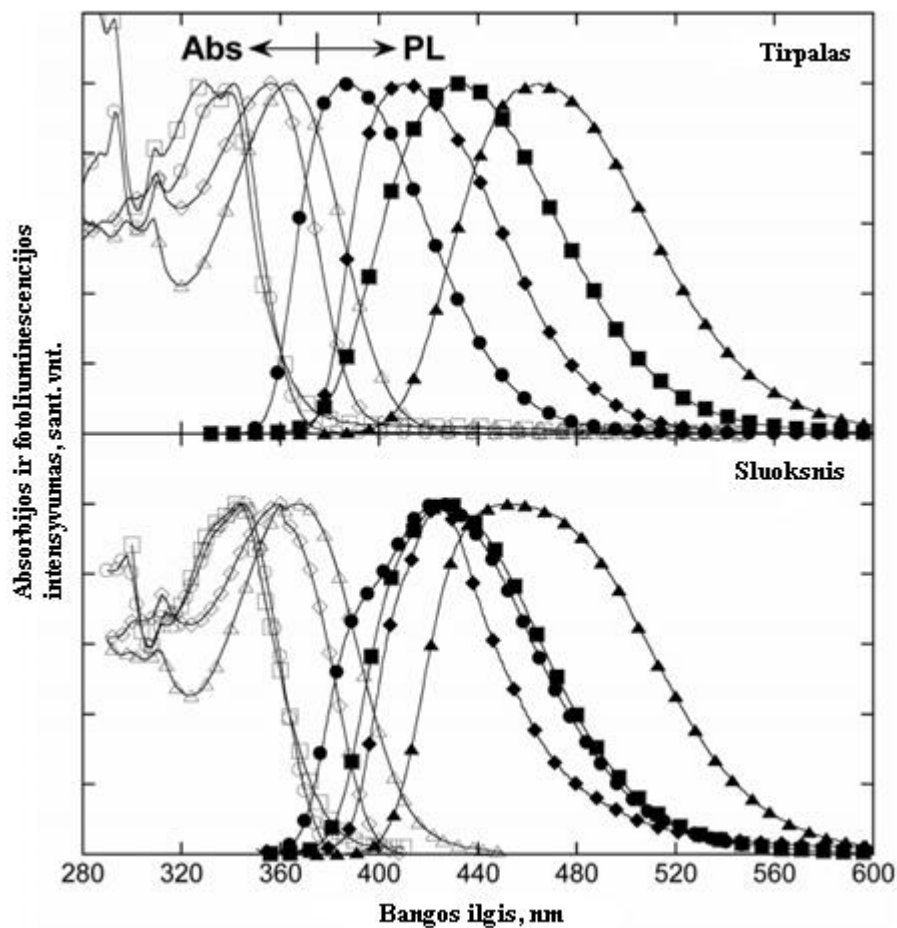
1.4. Tioksantono dariniai

Tioksantonas yra cheminis junginys, kuriame deguonies atomas ksantone yra pakeistas sieros atomu. Tioksantono dariniai pasižymi aukštu LUMO (žemiausia užimta molekulinė orbitalė) energijos lygmeniu [21]. Tioksantono dariniai pasižymi pakankamai didele tripletų kvantine išėiga, sugeria šviesą matomoje spektro srityje ir pasižymi fluorescencija ir fosforescencija [22]. Be to, į molekulę įvedus fluoreno fragmentą, padidėja molekulės standumas ir sumažėja tarpmolekulinė agregacija. 2015 metais mokslininkai Yunchuan Li ir Zhiheng Wang susintetino ir ištyrė keturis skirtingus „spyro“ tipo tioksantono fragmentą turinčius junginius. Junginių molekulinės struktūros pateiktos 8 Paveiksle [23].



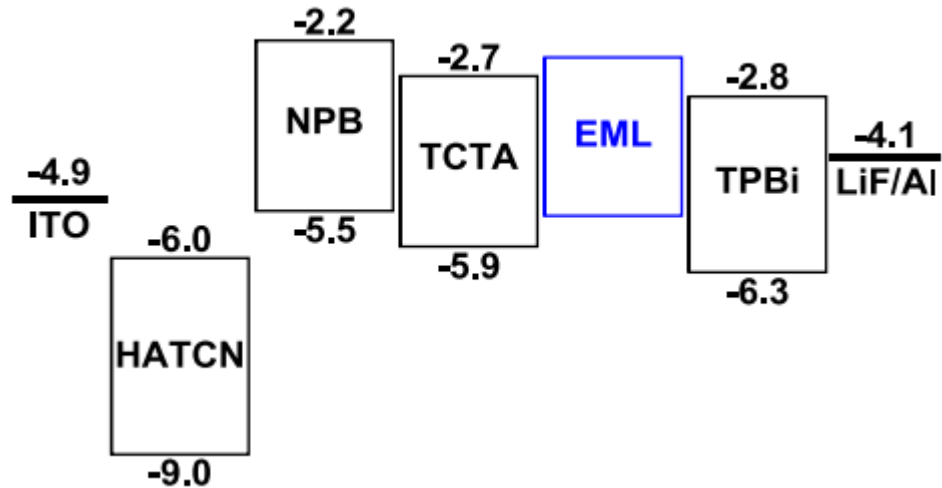
8 pav. Junginių CzB-S, TPA-S, CzB-SO₂ ir TPA-SO₂ molekulinės struktūros.

Dėl savo ypatingos susuktos struktūros junginiai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu CzB-S ($T_{5\%} = 452\text{ }^{\circ}\text{C}$), TPA-S ($T_{5\%} = 477\text{ }^{\circ}\text{C}$), CzB-SO₂ ($T_{5\%} = 485\text{ }^{\circ}\text{C}$), TPA-SO₂ ($T_{5\%} = 467\text{ }^{\circ}\text{C}$). Taip pat dėl molekulinės struktūros standumo junginiai pasižymėjo gana aukštomis stiklėjimo temperatūrų vertėmis ($T_g > 130\text{ }^{\circ}\text{C}$), kurios junginiams suteikia morfologinį stabilumą formuojant sluoksnius - tai yra viena iš būtinų sąlygų formuojant efektyvius organinių šviesos diodų technologijoje. Atlikus junginių fotoluminescencinių charakteristikų matavimus, nustatyta, kad CzB-S ir CzB-SO₂ pasižymėjo panašiomis absorbcijos juostų maksimumų vertėmis, atitinkamai 293 ir 310 nm, kurios gali būti priskirtos karbazolo fragmento absorbcijai. Absorbcijos maksimumų vertės ties 310 ir 341 nm bangos ilgio ribomis gali būti priskirtos $\pi-\pi^*$ elektronų perėjimui molekulės struktūroje. Nors CzB-S ir CzB-SO₂ pasižymi panašiomis absorbcijos juostomis, tačiau CzB-SO₂ struktūroje esanti dioksido grupė šio junginio absorbcijos kreivės profiliui suteikia papildomą signalą 360 nm bangos ilgio dalyje, kuris gali būti priskirtas vidinės krūvio pernašos (ICT) atsiradimui ir suteikia molekulei mažesnę draustinės energijos juostos vertę. TPA-S ir TPA-SO₂ atveju 300 ir 310 nm absorbcijos juostų vertės gali būti priskiriamos trifenilamino fragmento absorbcijai. Susintetinti junginiai šviesą skleidė 386 nm (mėlynai violetinė), 465 nm (dangaus mėlyna) ribose. Junginių absorbcijos ir emisijos spektrai praskiestuose dichlormetano tirpaluose ir sluoksniuose pateikti **9 Paveikslėle**.



9 pav. Junginių CzB-S, TPA-S, CzB-SO₂ ir TPA-SO₂ absorbcijos ir emisijos spektrai

Susintetinti junginiai buvo panaudoti formuojant OLED, kurių išorinis kvantinis efektyvumas siekė 3,91 % (TPA-SO₂). OLED principinė energetinė diagrama pateikta **10 paveiksle**. Junginys TPA-SO₂ taip buvo panaudotas formuojant hibridinį F/P (fluorescencija/fosforescencija) WOLED (baltos spalvos šviesą skleidžiantis OLED), kurio išorinis kvantinis efektyvumas siekė 13,2 %. Tioksantono fragmentą turintys junginiai plačiai naudojami TADF emisiniuose sluoksniuose [22,24].



10 pav. Principinė OLED energetinė diagrama.

1.5. Literatūros apžvalgos išvados

Apžvelgtuose literatūros šaltiniuose buvo tyrinėjami įvairiomis savybėmis pasižymintys ksantono ir tioksantono fragmentus turintys junginiai. Nustatyta, kad įvairiai modifikuojant šiuos fragmentus, bei pasirenkant skirtingus elektronų donorines savybes turinčius fragmentus galutinių junginių savybės gali ženkliai pagerėti. Aprašyti junginiai pasižymėjo aukštu terminiu ($T_{-5\%} = 452-485\text{ }^{\circ}\text{C}$) ir elektrocheminiu stabilumu, taip pat, priklausomai nuo prijungto donorinio fragmento, galutiniai junginiai gali pasižymėti elektropolimerizacija. Tinkamai parenkant donorinius pakaitus gaunami bipoliniai junginiai, pasižymintys mažu energetiniu barjeru tarp singletinės ir tripletinės būsenų. Aptarti junginiai panaudoti formuojant efektyvius OLED. Ksantono fragmentą turinčių junginių išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 14,4 %, o tioksantono fragmentą turinčių junginių išorinis kvantinis efektyvumas siekė 13,2 %.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Naudotos medžiagos

10*H*-Fenoksazinas, C₁₂H₉NO, 97%, Sigma - Aldrich
Paladžio (II) acetatas, Pd(OCOCH₃)₂, 98%, Sigma - Aldrich
Natrio *tert*-butoksidai, NaOC(CH₃)₃, 97%, Sigma - Aldrich
Ksanten-9-onas, C₁₃H₈O₂, 97%, Sigma – Aldrich
Tioksanten-9-onas, C₁₃H₈OS, 97%, Sigma – Aldrich
Bromas (skystas), Br₂, Sigma - Aldrich
9*H*-Karbazolas, C₁₂H₉N, ≥95%, Reakim
Tri-*tert*-butilfosfoniotetrafluoroboratas, [(CH₃)₃C]₃PH]BF₄, 97%, Sigma - Aldrich
10*H*-Fenotiazinas, C₁₂H₉NS, ≥98%, Sigma - Aldrich
2,7-Di-*tert*-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, 98%, Center

2.2. Tyrimų metodai

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Susintetintų junginių IR spektrams užrašyti buvo naudojamas *Vertex 70* spektrometras. Bandiniai paruošti naudojant sauso kalio bromido (KBr) miltelius.

Diferencinė skenuojamoji kolorimetrija (DSK)

Susintetintų junginių DSK kreivėms užrašyti buvo naudojamas TA DSC Q2000 diferencinis skenuojamasis spektrometras. Matavimų sąlygos: N₂ atmosfera, 20 °C/min. kaitinimo greitis.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Susintetintų junginių TGA kreivėms užrašyti buvo naudojamas TA Q50 aparatas. Matavimų sąlygos: N₂ atmosfera, 20 °C/min. kaitinimo greitis.

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Junginių branduolių magnetinio rezonanso (^1H BMR ir ^{13}C BMR) spektrams užrašyti buvo naudojamas *Varian Unity Inova* (300 MHz - ^1H BMR, 75 MHz - ^{13}C BMR) spektrofotometras. Spektro skalė buvo sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Junginių **2a**, **2b**, **3a**, **3b**, **5a** ir **5b** spektrinės analizės bandiniai buvo ruošiami deuterinto chloroformo (CDCl_3) tirpiklyje, o junginių **4a** ir **4b** bandiniai – deuterinto acetono (CD_3COCD_3) tirpiklyje.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Susintetintų junginių CV kreivėms nubraižyti buvo naudojamas *micro-AUTOLAB III* aparatas. Matavimai atlikti sausame dichlormetano tirpale esant 0.1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfato esant 25 °C temperatūrai, skenavimo greitis 100 mV/s. Trijų elektrodų celę sudarė anglies darbinis, platinos standartinis ir Ag/AgNO_3 lyginamasis elektrodai. Kalibracijai atlikti buvo naudojama standartinė ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc^+) redokso sistema.

Ultravioletinė (UV) – regimoji spektroskopija

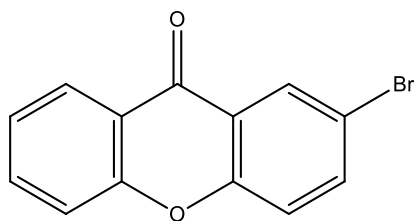
Susintetintų junginių tirpalų tetrahidrofurane (THF), heksane (HEX), toluene (TOL), dietilo eteryje (DEE) bei sluoksniuose UV ir regimosios dalies spinduliuotės sugerties spektrams nubraižyti buvo naudojamas *Perkin Elmer Lambda 25* spektrofotometras. Bangos ilgis λ išreikštas nm, bandinių tirpalų koncentracija 10^{-5} mol/l, spektro registravimo greitis 1 nm/s.

Fotoluminescencinė (PL) spektroskopija

Susintetintų junginių fotoluminescencijos spektrams tirpaluose ir sluoksniuose nubraižyti buvo naudojamas *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometras. Bandinių tirpalų koncentracija 10^{-5} mol/l, bangos ilgis λ išreikštas nm, spektro registravimo greitis 1 nm/s, kvantinės išeigos skaičiavimo paklaida iki 5%.

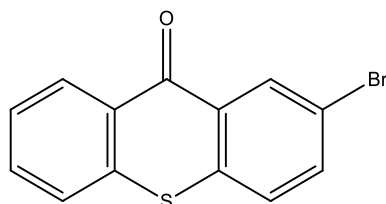
2.3. Eksperimentų aprašymas

2-Brom-9H-ksanten-9-onas (1a)



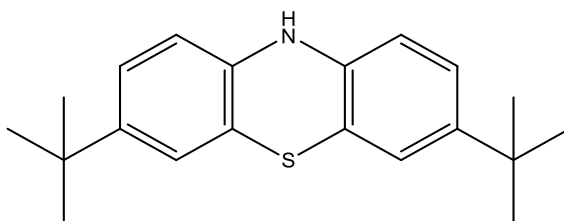
Junginio **1a** sintezė atlikta pagal literatūroje aprašytą metodiką [25].

2-Brom-9H-tioksanten-9-onas (1b)



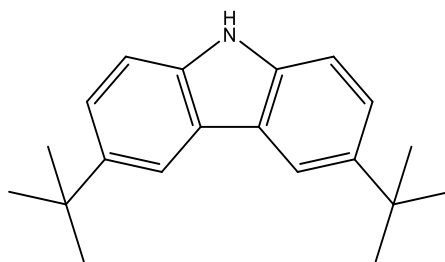
Junginio **1b** sintezė atlikta pagal literatūroje aprašytą metodiką [25].

3,7-Di-*tert*-butil-10H-fentiazinas



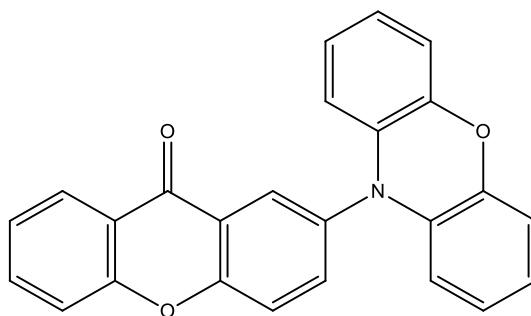
Junginio sintezė atlikta pagal literatūroje aprašytą metodiką [26].

3,6-Di-*tert*-butil-10H-karbazolas



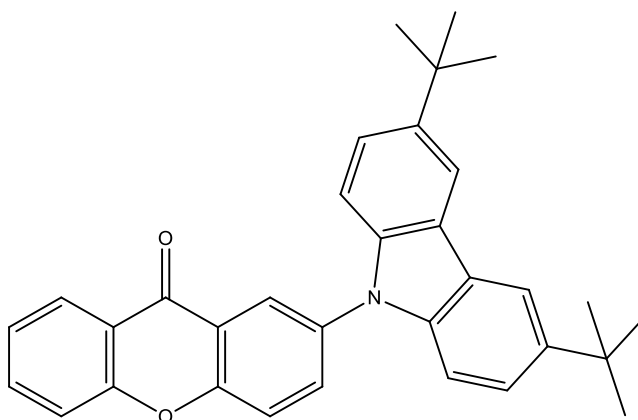
Junginio sintezė atlikta pagal literatūroje aprašytą metodiką [27].

2-(10H-Fenoksazin-10-il)-9H-ksanten-9-onas (2a)



2-Brom-9*H*-ksanten-9-onas (0,75 g, 2,73 mmol) ir 10*H*-fenoksazinas (0,58 g, 3,15 mmol) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,53 g, 5,46 mmol), Pd(OAc)₂ (0,03 g, 0,13 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,08 g, 0,26 mmol), reakcijos mišinio temperatūra pakelta iki 120 °C, reakcija vykdyta 24 val. inertinėje azoto dujų atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos būdu. Reakcijai pasibaigus mišinys supiltas į vandenį ir ataušintas iki kambario temperatūros, organinė fazė surinkta ekstrakcijos būdu naudojant dichlormetaną, išdžiovinta natrio sulfatu, nufiltruota ir sukoncentruota vakuuminiu distiliatoriumi. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbcinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 20 % (0,26 g), T_{lyd} (kapiliare) = 191-192 °C. ¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,29 (d, J = 8,4 Hz, 2H), 7,80 – 7,58 (m, 3H), 7,49 (d, J = 8,4 Hz, 1H), 7,36 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 6,73 – 6,38 (m, 6H), 5,84 (d, J = 7,5 Hz, 2H). ¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 176,3, 156,1, 155,5, 135,2, 126,9, 124,4, 123,8, 123,2, 121,5, 121,4, 118,1, 115,6, 113,3. IR, (KBr), cm⁻¹: 3040 ν (CH_{ar}); 2956, 2863 ν (CH_{alifatinis}); 1663 ν (C=O_{ksantonas}); 1620, 1592, 1493, 1464 ν (C=C_{ar}); 1363, 1311, 1233 ν (C-N); 883, 799, 757 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z: 378 ([M+H]⁺). Analit. apsk. C₂₅H₁₅NO₃ (%): C, 79,56; H, 4,01; N, 3,71; O, 12,72. Surasta (%): C, 79,62, H, 4,07, N, 3,68.

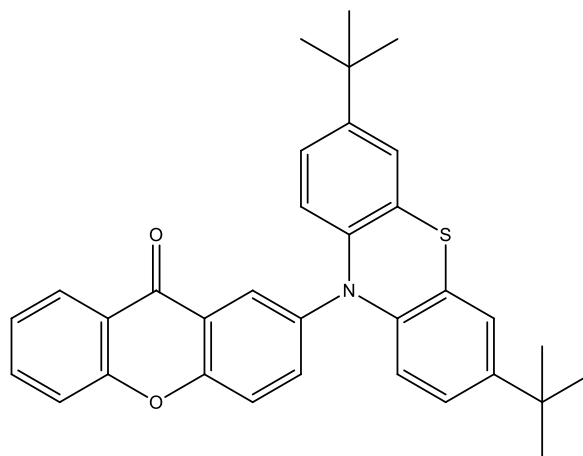
2-(3,6-Di-*tret*-butil-9*H*-karbazol-9*H*-il)-9*H*-ksanten-9-onas (3a)



2-Brom-9*H*-ksanten-9-onas (0,70 g, 2,54 mmol) ir 3,6-di-*tret*-butil-karbazolas (1,04 g, 3,82 mmol) ištirpinti 12 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,49 g, 5,10 mmol), Pd(OAc)₂ (0,028 g, 0,13 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,07 g, 0,24 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10*H*-

fenoksazin-10-il)-9*H*-ksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti šviesiai pilkos spalvos kristalai, išeiga 25 % (0,43 g). T_{lyd} (kapiliare) = 250-251 °C. 1H BMR (300 MHz, $CDCl_3$, δ , m. d.): 8,46 (d, $J = 2,4$ Hz, 1H), 8,30 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H), 8,08 (s, 2H), 7,84 (dd, $J = 7,9, 2,4$ Hz, 1H), 7,70 (t, $J = 7,9$ Hz, 1H), 7,64 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,49 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H), 7,43 – 7,32 (m, 3H), 7,28 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 1,40 (s, 18H). ^{13}C BMR (75 MHz, $CDCl_3$, δ , m. d.): 176,6, 156,2, 154,5, 143,3, 139,1, 135,1, 134,3, 133,3, 126,8, 124,2, 124,1, 123,8, 123,5, 122,9, 121,6, 119,8, 118,1, 116,3, 108,9, 34,7, 32,0. IR, (KBr), cm^{-1} : 3039 ν (CH_{ar}); 2956, 2863 ν ($CH_{alifatinis}$); 1663 ν ($C=O_{ksantonas}$); 1620, 1493, 1464 ν ($C=Car$); 1363, 1311, 1260 ν ($C-N$); 883, 810, 757 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z : 474 ($[M+H]^+$). Analit. apsk. $C_{33}H_{31}NO_2$ (%): C, 83,69; H, 6,60; N, 2,96; O, 6,76. Surasta (%): C, 83,72, H, 6,65, N, 3,01.

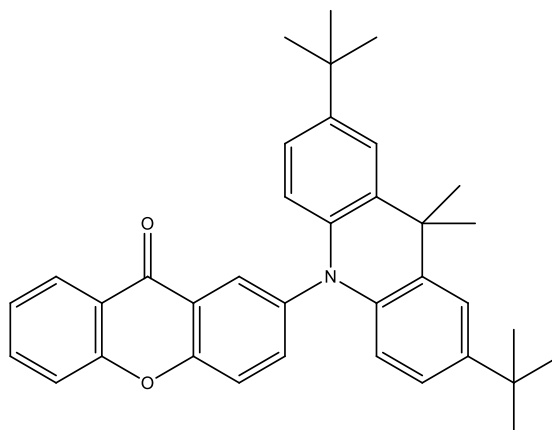
2-(3,7-Di-*tret*-butil-10*H*-fentiazin-10-il)-9*H*-ksanten-9-onas (4a)



2-Brom-9*H*-ksanten-9-onas (0,5 g, 1,83 mmol) ir 3,7-di-*tret*-butil-10*H*-fentiazinas (1,70 g, 5,46 mmol) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,37 g, 3,85 mmol), $Pd(OAc)_2$ (0,02 g, 0,09 mmol) ir $P(t-Bu)_3 \cdot HBF_4$ (0,05 g, 0,18 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-ksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 17 % (0,36 g). T_{lyd} (kapiliare) = 169-170 °C. 1H BMR (300 MHz, acetone- d_6 , δ , m. d.): 8,28 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H), 8,23 (d, $J = 1,3$ Hz, 1H), 7,96 – 7,82 (m, 3H), 7,68 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,52 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 7,16 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 7,01 (dd, $J = 8,5, 2,0$ Hz, 2H), 6,36 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H), 1,25 (s, 18H). ^{13}C BMR (300 MHz, acetone- d_6 , δ , m. d.): 175,6, 156,1, 154,9, 146,1, 141,5, 137,9, 136,5, 135,5, 126,4, 126,2, 124,5, 123,9, 123,8, 123,3, 121,4, 121,3, 121,1, 118,2, 116,9, 33,7, 30,5. IR, (KBr), cm^{-1} : 3032 ν (CH_{ar}); 2959, 2865 ν ($CH_{alifatinis}$); 1664 ν ($C=O_{ksantonas}$); 1617, 1487, 1467, 1411 ν ($C=Car$); 1362, 1336, 1261 ν ($C-N$); 889, 805, 757 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z :

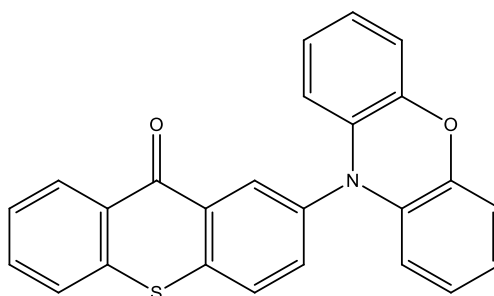
506 ($[M+H]^+$). Analit. apsk. $C_{33}H_{31}NO_2S$ (%): C, 78,38; H, 6,18; N, 2,77; O, 6,33; S, 6,34. Surasta (%): C, 78,43, H, 6,22, N, 2,73.

2-(2,7-Di-*t*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9H)-il)-9H-ksanten-9-onas (5a)



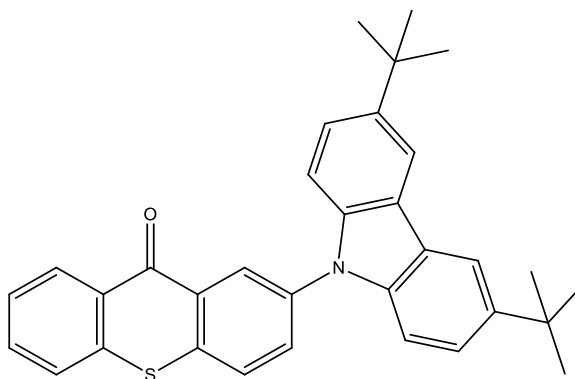
2-Brom-9H-ksanten-9-onas (0,29 g, 1,06 mmol) ir 9,10-dihidro-9,9-dimetilakridinas (1,0 g, 3,11 mmol)) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,60 g, 6,24 mmol), Pd(OAc)₂ (0,03 g, 0,15 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,09 g, 0,31 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10H-fenoksazin-10-il)-9H-tioksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 12 % (0,15 g). T_{lyd} (kapiliare) = 228-229 °C. ¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,29 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H), 7,75 – 7,64 (m, 2H), 7,61 (dd, *J* = 8,4, 2,0 Hz, 1H), 7,49 (d, *J* = 8,4 Hz, 1H), 7,42 (s, 2H), 7,35 (t, *J* = 7,5 Hz, 1H), 6,89 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 6,09 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H), 1,66 (s, 7H), 1,23 (s, 21H). ¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 176,4, 156,2, 155,3, 138,5, 138,2, 135,1, 129,8, 126,9, 124,3, 123,7, 123,1, 122,2, 121,6, 120,8, 118,1, 113,3, 34,2, 31,5. IR, (KBr), cm⁻¹: 3032 ν (CH_{ar}); 2959, 2865 ν (CH_{alifatinis}); 1664 ν (C=O_{ksantonas}); 1617, 1487, 1467, 1411 ν (C=C_{ar}); 1362, 1336, 1261 ν (C-N); 889, 805, 757 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z: 516 ($[M+H]^+$). Analit. apsk. C₃₆H₃₇NO₂ (%): C, 83,85; H, 7,23; N, 2,72; O, 6,20. Surasta (%): C, 83,90, H, 7,18, N, 2,74.

2-(10H-Fenoksazin-10-il)-9H-tioksanten-9-onas (2b)



2-Brom-9*H*-tioksanten-9-onas (0,5 g, 1,171 mmol) ir 10*H*-fenoksazinas (0,36 g, 1,97 mmol) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,41 g, 4,29 mmol), Pd(OAc)₂ (0,0071 g, 0,034 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,05 g, 0,17 mmol), reakcijos mišinio temperatūra pakelta iki 120 °C, reakcija vykdyta 24 val. inertinėje azoto dujų atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos būdu, reakcijai pasibaigus mišinys supiltas į vandenį ir taip ataušintas iki kambario temperatūros, organinė fazė surinkta ekstrahcijos būdu naudojant dichlormetaną, išdžiovinta natrio sulfatu, nufiltruota ir sukonzentruotavakuuminiu distiliatoriumi. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 44 % (0,30 g). *T*_{lyd} (kapiliare) = 252-253 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,56 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,75 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,64 – 7,51 (m, 3H), 7,46 (t, *J* = 7,8 Hz, 1H), 6,69 – 6,45 (m, 6H), 5,87 (d, *J* = 7,8 Hz, 2H). ¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 179,1, 144,0, 137,4, 136,8, 135,1, 133,9, 132,8, 132,6, 131,5, 130,1, 129,2, 128,8, 126,8, 126,1, 123,3, 121,7, 115,6, 113,3. IR, (KBr), cm⁻¹: 3063 ν (CH_{ar}); 2889, 2873 ν (CH_{alifatinis}); 1632 ν (C=O_{ksantonas}); 1592, 1489, 1458 ν (C=C_{ar}); 1337, 1292, 1273 ν (C-N); 860, 825, 737 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), *m/z*: 396 ([M+H]⁺). Analit. apsk. C₂₅H₁₅NO₂S (%): C, 76,32; H, 3,84; N, 3,56; O, 8,13; S, 8,15. Surasta (%): C, 76,28; H, 3,88; N, 3,51; S, 8,08.

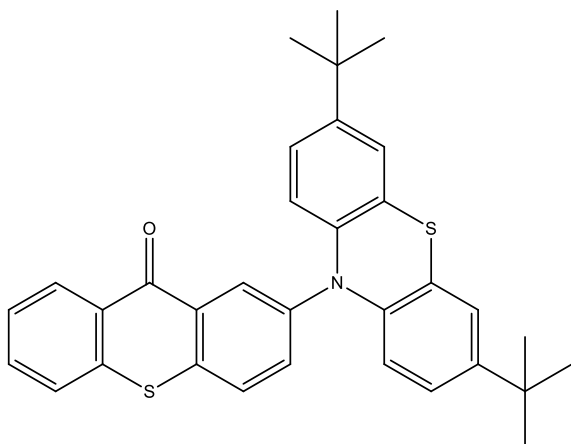
2-(3,6-Di-*tert*-butil-9*H*-karbazol-9*H*-il)-9*H*-tioksanten-9-onas (3b)



2-Brom-9*H*-tioksanten-9-onas (0,5 g, 1,171 mmol) ir 3,6-di-*tert*-butil-karbazolas (0,55 g, 1,97 mmol) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,41 g, 4,29 mmol), Pd(OAc)₂ (0,0071 g, 0,034 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,05 g, 0,17 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 49 % (0,41 g). *T*_{lyd} (kapiliare) = 251-252 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,77 (d, *J* = 2,1 Hz, 1H), 8,57 (d, *J* = 8,2 Hz, 1H), 8,08 (s, 2H), 7,77 (dd, *J*₁ = 8,5 Hz, *J*₂ = 2,1 Hz, 1H), 7,70 (d, *J* = 8,5 Hz, 1H), 7,58 (q, *J* = 8,2 Hz, 2H), 7,47 – 7,30 (m, 5H), 1,38 (s, 18H). ¹³C

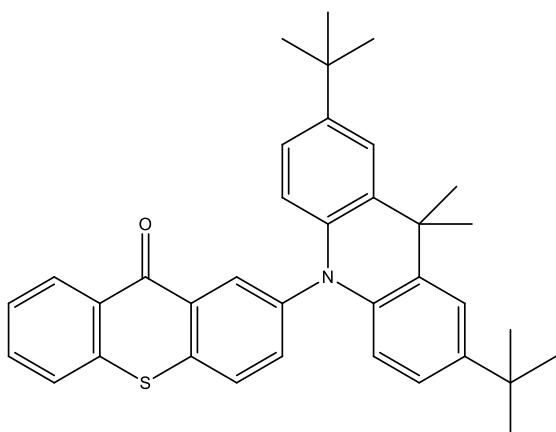
BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 179,4, 143,4, 138,9, 137,1, 132,5, 130,6, 130,1, 127,6, 127,1, 126,6, 126,1, 123,8, 123,6, 116,3, 106,0, 34,7, 32,0. IR, (KBr), cm⁻¹: 3046 ν (CH_{ar}); 2896, 2861 ν (CH_{alifatinis}); 1638 ν (C=O_{ksantonas}); 1594, 1485, 1436 ν (C=C_{ar}); 1363, 1296, 1264 ν (C-N); 893, 809, 742 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z: 491 ([M+H]⁺). Analit. apsk. C₃₃H₃₁NOS (%): C, 80,94; H, 6,38; N, 2,86; O, 3,27; S, 6,55. Surasta (%): C, 80,89; H, 6,32; N, 2,83; S, 6,50.

2-(3,7-Di-*tret*-butil-10*H*-fentiazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-onas (4b)



2-Brom-9*H*-tioksanten-9-onas (0,5 g, 1,171 mmol) ir 3,7-di-*tret*-butil-10*H*-fentiazinas (0,61 g, 1,97 mmol) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,41 g, 4,29 mmol), Pd(OAc)₂ (0,0071 g, 0,034 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,05 g, 0,17 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 39 % (0,35 g). T_{lyd} (kapiliare) = 201-202 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 8,65 (d, *J*₁ = 8,6 Hz, 2H), 7,74 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,71 – 7,59 (m, 3H), 7,57 – 7,49 (m, 3H), 7,20 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H), 7,00 (dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,2 Hz, 2H), 6,48 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 1,28 (s, 18H). ¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 179,3, 146,5, 141,1, 137,1, 132,2, 130,8, 130,0, 128,2, 126,5, 126,1, 124,4, 123,9, 123,2, 118,2, 34,1, 31,2. IR, (KBr), cm⁻¹: 3039 ν (CH_{ar}); 2892, 2858 ν (CH_{alifatinis}); 1631 ν (C=O_{ksantonas}); 1589, 1487, 1426 ν (C=C_{ar}); 1372, 1288, 1258 ν (C-N); 887, 803, 739 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z: 522 ([M+H]⁺). Analit. apsk. C₃₃H₃₁NOS₂ (%): C, 75,97; H, 5,99; N, 2,68; O, 3,07; S, 12,29. Surasta (%): C, 75,99; H, 6,02; N, 2,73; S, 12,33.

2-(2,7-Di-*tret*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-tioksanten-9-onas (5b)



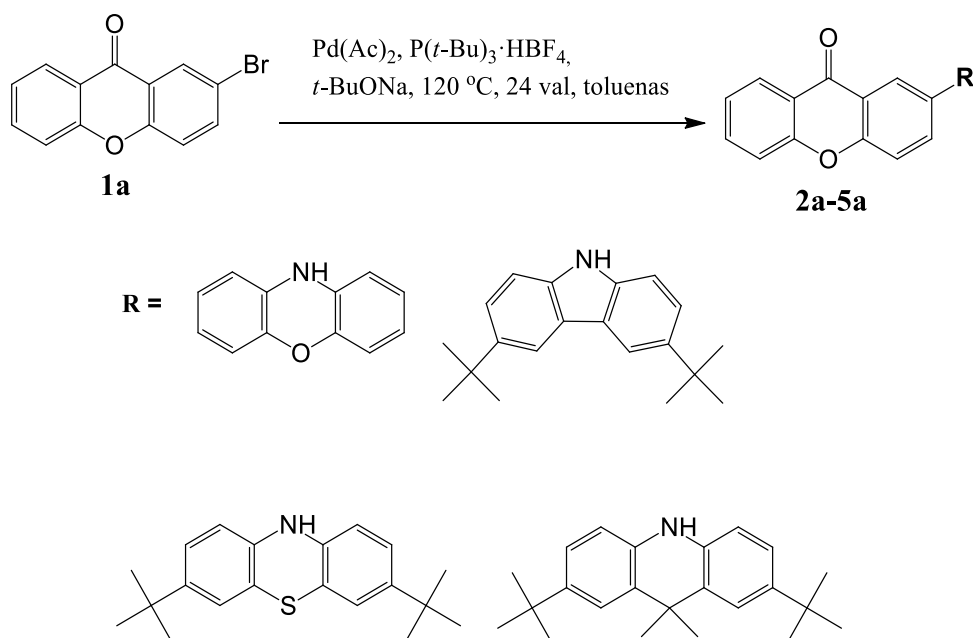
2-Brom-9*H*-tioksanten-9-onas (0,5 g, 1,171 mmol) ir 9,10-dihidro-9,9-dimetilakridinas (0,63 g, 1,97 mmol)) ištirpinti 9 ml toluene, į mišinį suberta *t*-BuONa (0,41 g, 4,29 mmol), Pd(OAc)₂ (0,0071 g, 0,034 mmol) ir P(*t*-Bu)₃·HBF₄ (0,05 g, 0,17 mmol). Reakcijos sąlygos ir eiga analogiška 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-ono sintezei. Tikslinis reakcijos produktas išgrynintas adsorbicinės chromatografinės kolonėlės metodu (eliuentas – toluenas), perkristalinta iš tolueno, gauti geltonos spalvos kristalai, išeiga 42 % (0,38 g). T_{lyd} (kapiliare) = 238-239 °C. ¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, m. d.) δ 8,56 (d, *J* = 2,7 Hz, 2H), 7,75 (d, *J* = 8,6 Hz, 1H), 7,61 – 7,50 (m, 3H), 7,47 – 7,40 (m, 3H), 6,89 (dd, *J*₁ = 8,6 Hz, *J*₂ = 2,7 Hz, 2H), 6,11 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 1,67 (s, 6H), 1,23 (s, 18H). ¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 179,3, 143,2, 139,9, 138,5, 136,9, 136,8, 135,9, 132,9, 132,5, 131,5, 130,1, 129,7, 128,9, 128,6, 126,6, 126,1, 123,1, 122,2, 113,4, 34,2, 31,5. IR, (KBr), cm⁻¹: 3054 ν (CH_{ar}); 2963, 2901, 2865 ν (CH_{alifatinis}); 1639 ν (C=O_{ksantonas}); 1593, 1491, 1438 ν (C=C_{ar}); 1362, 1333, 1283 ν (C-N); 893, 808, 748 γ (CH_{ar}). MS (APCI⁺, 20 V), m/z: 533 ([M+H]⁺). Analit. apsk. C₃₆H₃₇NOS (%): C, 81,31; H, 7,01; N, 2,63; O, 3,01; S, 6,03. Surasta (%): C, 81,29; H, 6,98; N, 2,57; S, 5,98.

3. Sintezė ir tyrimų rezultatai

Per pastaruosius metus atlikta nemažai tyrimų siekiant pritaikyti akceptorinį ksantono fragmentą turinčius junginius įvairiose optoelektroniniuose prietaisuose. Tokie junginiai pasižymi geromis fotofizikinėmis ir elektrocheminėmis charakteristikomis, leidžiančiomis juos naudoti kaip spinduoles medžiagas OLED technologijoje [23,24].

3.1. Ksantono fragmentą turinčių junginių sintezė

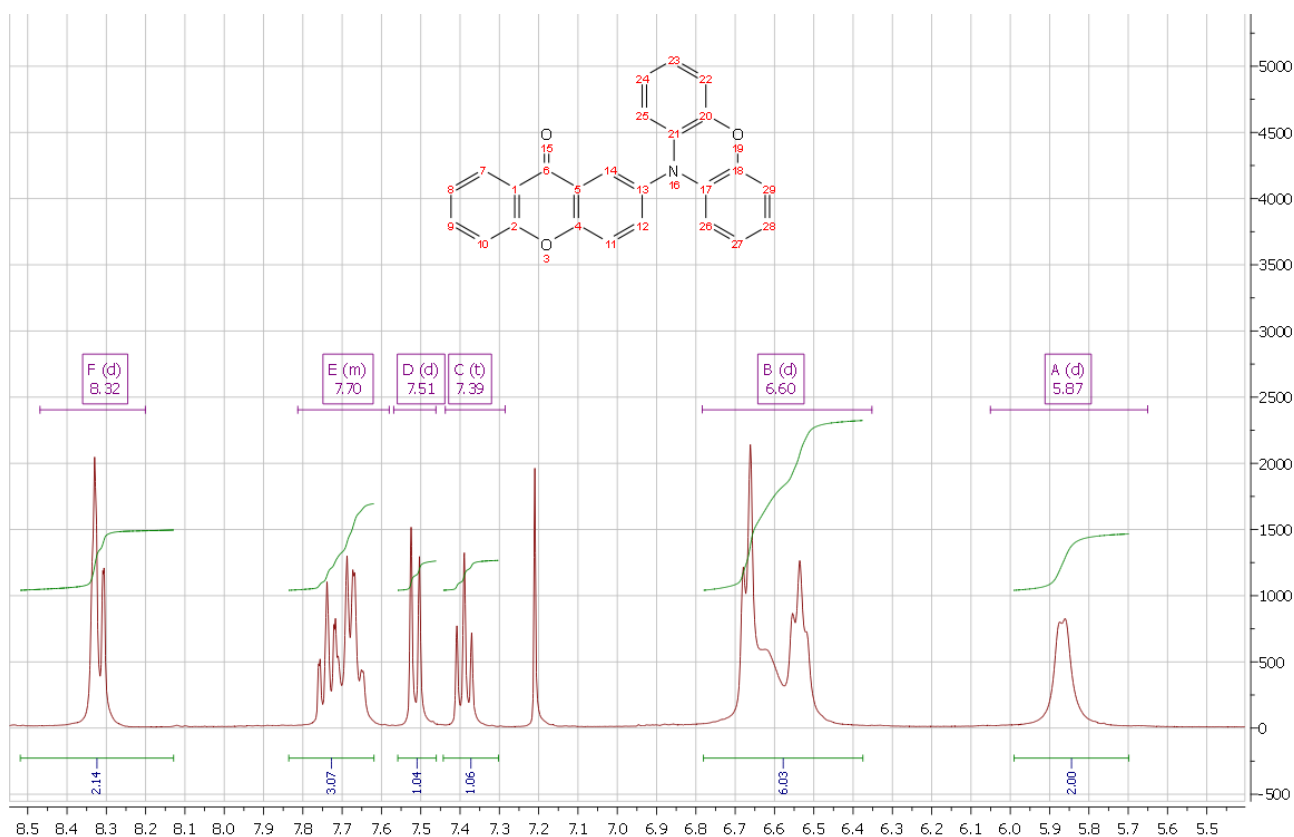
Junginys **1a** buvo susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [24], tolimesnėse reakcijos stadijose šis junginys buvo naudojamas kaip pradinis. Visi tiksliniai **2a-5a** ksantono fragmentą turintys junginiai buvo susintetinti pagal Buchwaldo-Hartwigo sintezės metodiką. Visų tikslinių produktų reakcijos sąlygos buvo vienodos – natrio *tert*-butoksidas (*t*-BuONa), tri-*tert*-butilfosfoniotetrafluoroboratas ($P(t\text{-Bu})_3 \cdot \text{HBF}_4$), paladžio(II)acetatas ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), tirpiklis – toluenas, reakcijos trukmė – 24 valandos. Kiekvienos reakcijos metu prie pradinio akceptorinio ksantono fragmento buvo prijungti atitinkami donoriniai fragmentai – 10*H*-fenoksazinas (20 %), 3,6-di-*tert*-butil-karbazolas (25 %), 3,7-di-*tert*-butil-10*H*-fentiazinas (17 %), 9,10-dihidro-9,9-dimetilakridinas (12 %). Suminė tikslinių junginių sintezė pavaizduota **3 Schemoje**.



3 Schema Junginių 2a-5a sintezės schema.

Visų **2a-5a** junginių struktūros buvo patvirtintos ^1H BMR, ^{13}C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Junginio **2a** ^1H BMR pateiktas **11 Paveiksle**. Iš spektro matyti, kad visi **2a** junginio

protonai charakterizuojantys medžiagos molekulinę struktūrą yra aromatinėje spektro dalyje (5,8-8,4 m. d.). Junginio **2a** struktūrai nepriskirtas signalas (7,2 m. d.) priklauso matavimo metu naudotam tirpikliui – deuterintam chloroformui (CDCl₃).

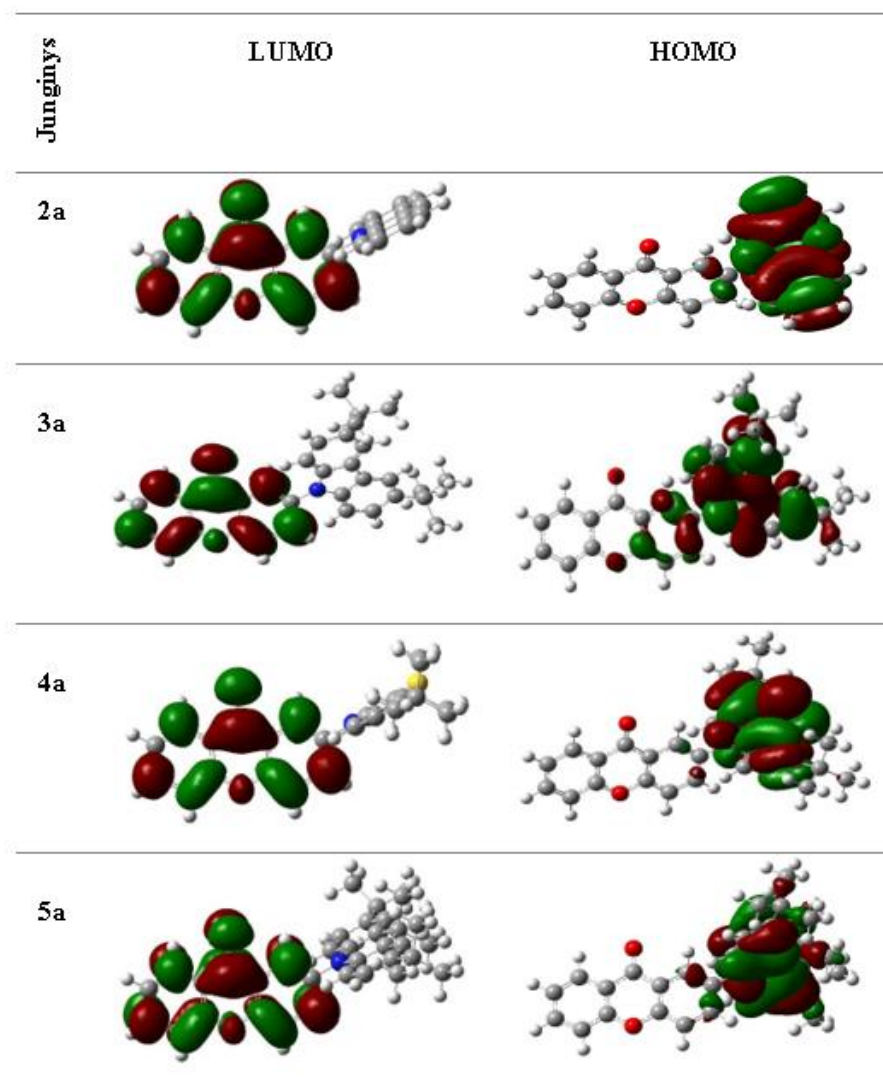


11 pav. Junginio **2a** ¹H BMR spektras

3.2. Ksantono fragmentą turinčių junginių teorinis modeliavimas

Naudojant tankio funkcionalo teorijos metodą MPW1PW91/6-31G Gaussian 16 programinę įrangą buvo atliktas ksantono fragmentą turinčių junginių teorinis HOMO ir LUMO molekuliųjų orbitalių modeliavimas.

Junginių **2a-5a** elektronų tankis LUMO orbitalėse yra vienodai pasiskirstęs ant akceptorinio ksantono fragmento. Junginių **2a-5a** HOMO orbitalėse elektronų tankis yra vienodai pasiskirstęs ant donorinių fragmentų, t. y. fenoksazino, 3,7-di-*tret*-butil-fentiazino ir 3,7-di-*tret*-butil-di-metil-akridino. Išimtis stebima junginyje **3a**, kur elektronų tankis HOMO orbitalėse apima donorinį 3,6-di-*tret*-butil-karbazolo fragmentą ir dalį akceptorinio ksantono fragmento. **12 Paveiksle** pateiktos **2a-5a** HOMO/LUMO molekulinės orbitalės.



12 pav. Junginių 2a-5a HOMO/LUMO išsidėstymas.

3.3. Ksantono fragmentą turinčių junginių terminės savybės

Terminės ksantono fragmentus turinčių junginių savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kolorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Junginių **2a-5a** terminių savybių charakteristikos pateiktos **3 Lentelėje**.

3 Lentelė Junginių 2a-5a terminės charakteristikos.

Junginys	T _{lyd} (°C)	T _k (°C)	T _s (°C)	T _{-5%} (°C)
2a	196	123	70	331
3a	255	193	116	351
4a	174	-	108	336
5a	235	165	100	311

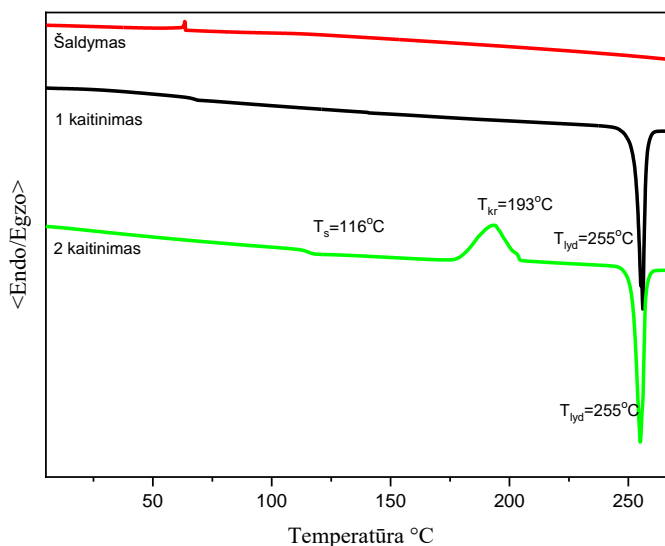
T_{lyd} – lydymosi temperatūra

T_k – kristalizacijos temperatūra

T_s – stiklėjimo temperatūra

T_{-5%} - 5% masės nuostolių temperatūra

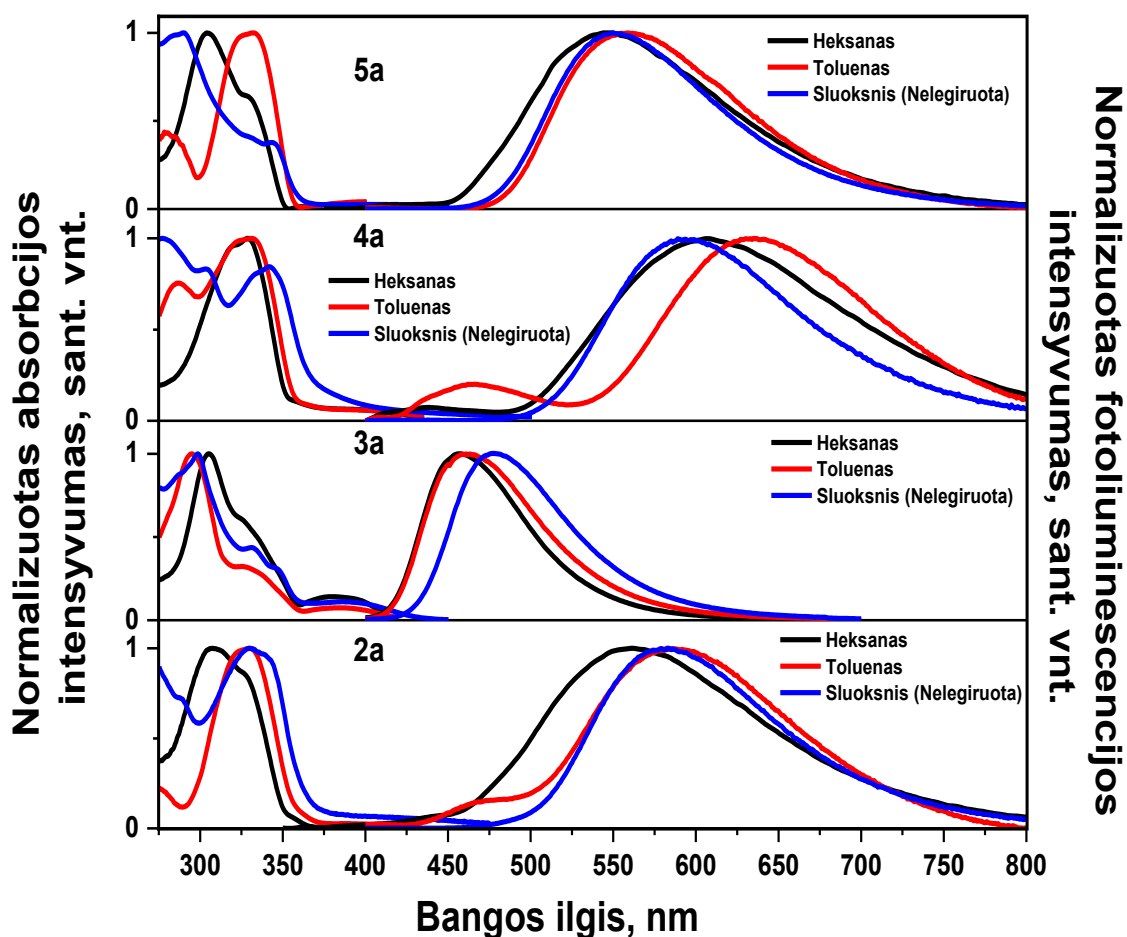
Visi galutiniai junginiai (**2a - 5a**) po reakcijos išskirti kaip kristalinės medžiagos. Ksantono fragmentą turinčių junginių (**2a – 5a**) 5% masės nuostolių temperatūros viršijo 300 °C, ir tai rodo gerą šių junginių terminį stabilumą. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo junginiai **3a** ir **4a**, atitinkamai jų T_{-5%} 351 °C ir 336 °C. Junginio **3a** DSK termogramos pavyzdys pateiktas **13 paveiksle**.



13 pav. Junginio 3a DSK termograma.

3.4. Ksantono fragmentą turinčių junginių optinės ir fotofizikinės savybės

Junginių **2a-5a** absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai iš praskiestų skirtingo poliškumo tirpalų (10^{-5} M) ir sluoksniuose pateikti **14 paveiksle**. Pagrindinių absorbcijos juostų bangų ilgio diapazonai bei fluorescencija pateikti **4 Lentelėje**.



14 pav. Junginių 2a-5a tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių absorbcijos ir emisijos spektrai.

Atsižvelgiant į junginių **2a-5a** absorbcijos juostų smailių formą ir bangos ilgį, junginiai UV spinduliuotę absorbuoja 275–420 nm bangų ilgio ribose, mažesnio intensyvumo absorbcijos juostos yra išsidėsčiusios didesnio bangos ilgio diapazone (350-420 nm). Šis reiškinys ypač gerai matomas junginio **3a** atveju: plačios absorbcijos juostos yra pasislinkusios į ilgesnių bangų pusę ir tai gali būti aiškinama padidėjusia π elektronų konjugacija [28].

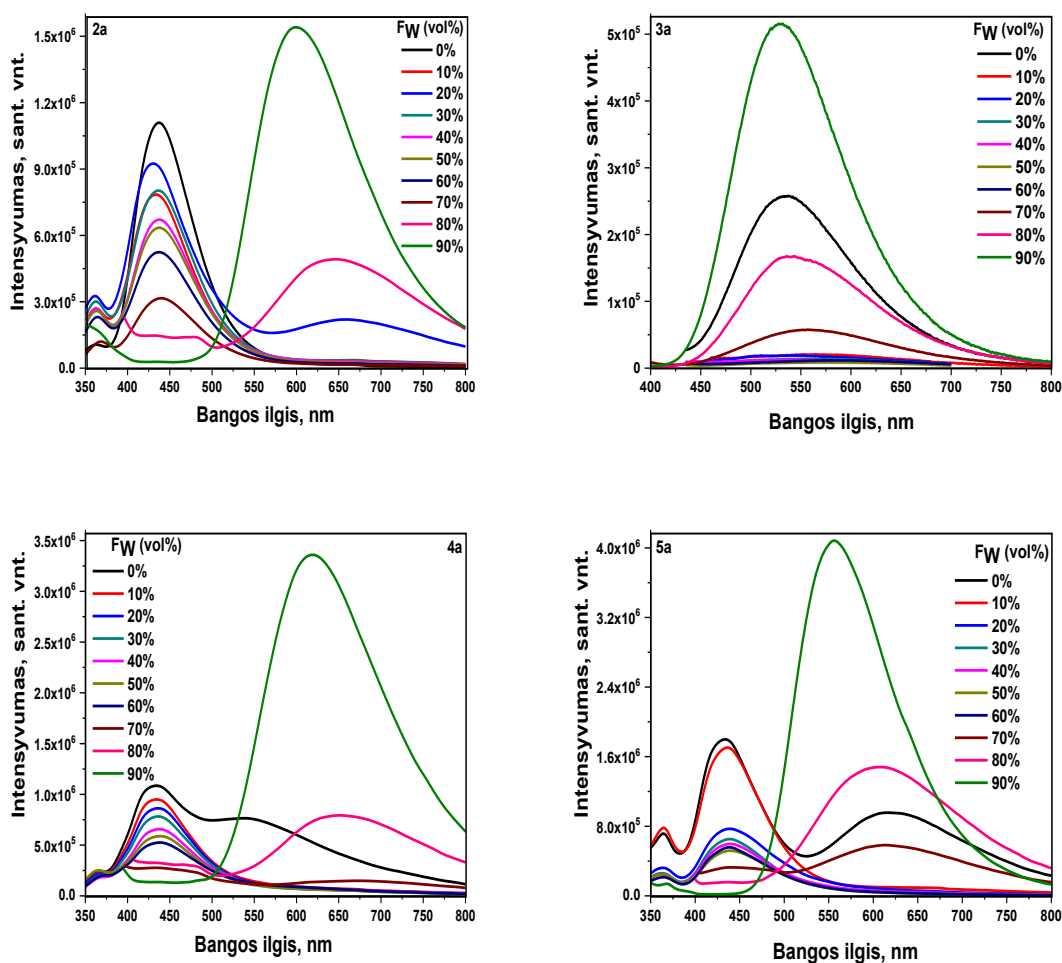
4 Lentelė. Junginių 2a-5a optinės charakteristikos

Junginys	Tirpalas					Sluoksnis				
	Heksanas		Toluenas			Nelegiruota			Legiruota mCP	
	λ_{abs}^{max} , nm	λ_F^{max} , nm	λ_{abs}^{max} , nm	λ_F^{max} , nm	Φ_F %	λ_{abs}^{max} , nm	λ_F^{max} , nm	Φ_F %	λ_F^{max} , nm	Φ_F %
2a	308	560	327	590	1	330	580	è	549	14
3a	305	456	293	457	15	298	476	19	534	38
4a	329	604	331	638	0.3	277	595	5	585	6.677
5a	305	542	331	563	2	290	549	14	479	36

λ_{abs}^{max} - absorbcijos maksimumas; λ_F^{max} - fotoluminescencijos maksimumas; Φ_F - fotoluminescencijos kvantinė išėiga

TADF spinduolio fluorescencijos kvantinę išėigą (Φ_F) galima padidinti sumažinant ΔE_{S-T} (energijų skirtumą tarp S_1 (žemiausia sužadinta singletinė būseną) ir T_1 (žemiausia tripletinė būseną)) [29]. Lyginant maksimalias Φ_F vertes išmatuotas praskiestuose tolueno tirpaluose ir sluoksniuose (kurios atitinkamai yra 15 % ir 19 %) matomas emisijos padidėjimas, kurį galima paaiškinti susidariusiu vidinių molekulių sukinių suvaržymu apribojančiu molekulinės struktūros plokštumą [30]. Paprastai junginiai savo struktūroje turintys ksantono fragmentą pasižymi dideliu ISC (angl. Intersystem Crossing) greičiu. Žinoma, kad susuktos D-A molekulinės struktūros gali efektyviai sumažinti energijos skirtumą tarp singletinės ir tripletinės būsenų (ΔE_{S-T}), taip sumažinant persidengimą tarp aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės (HOMO) ir žemiausios laisvos molekulinės orbitalės (LUMO). Taip pat, tai gali padidinti ISC greitį sukuriant daug tripletinių eksitonų molekulių pasišyminčiose mažomis ΔE_{S-T} vertėmis. Ši technologija yra plačiai taikoma kuriant naujas termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) medžiagas [31].

Junginys **2a** fluorescavo geltona spalva ($\lambda_{max} = 580$ nm), **3a** – mėlyna ($\lambda_{max} = 476$ nm), **4a** – oranžine ($\lambda_{max} = 595$ nm), **5a** – žalia ($\lambda_{max} = 549$ nm). Junginių **3a** ir **5a** fluorescencijos kvantinės išėigos vertės atitinkamai siekė 19 ir 14 %, todėl šios medžiagos yra tinkamos formuojant emisinius OLED sluoksnius. Šis išskirtinumas gali būti aiškinamas agregacijos indukuotos emisijos (AIEE) efekto atsiradimu kietoje būsenoje. Junginių **2a-5a** AIEE efekto fotoluminescencijos spektrai pateikti **15 Paveiksle**.



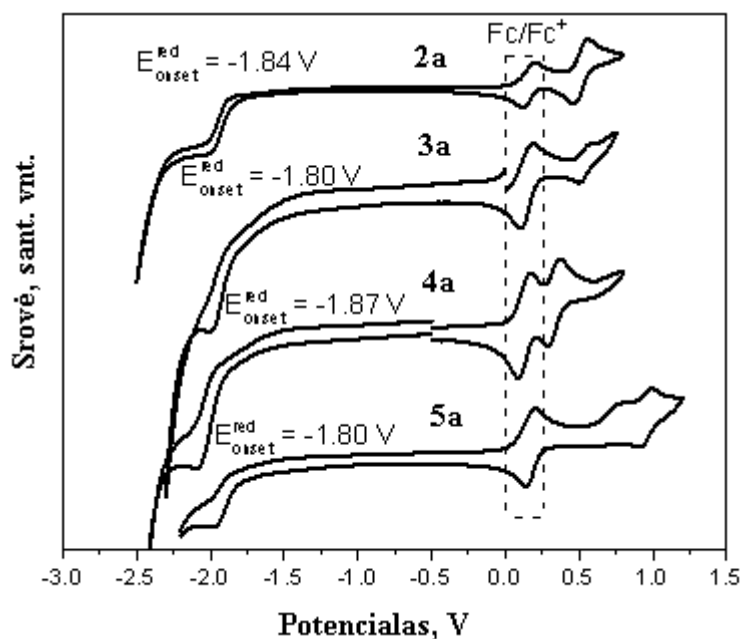
15 pav. Junginių 2a-5a dispersijų vandens ir THF mišiniuose fotoluminescencijos spektrai esant skirtingiems vandens kiekiams bandinyje.

3.5. Ksantono fragmentą turinčių junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Ksantono pagrindu susintetintų junginių **2a-5a** elektrocheminės charakteristikos buvo nustatytos ciklinės voltamperometrijos (CV) matavimais, gautos charakteristikos pateiktos **5 Lentelėje**.

Junginiai **3a** ir **5a** pasižymėjo kvazigrįžtamąja oksidacija, o **2a** ir **4a** junginiai – grįžtamąja oksidacija. Visi **2a-5a** junginiai pasižymėjo panašiu redukcijos potencialu $\sim -1,80$ V, kurį galima priskirti ksantono fragmento redukcijai. Apskaičiuotos jonizacijos potencialų vertės (IP_{CV}), kurios atitinkamai 5,15 eV - **2a**, 5,30 eV - **3a**, 4,94 eV - **4a** ir 5,20 eV – **5a**. Vertės gautos atsižvelgiant į jų oksidacijos kreivių pradinį potencialą. Junginių **2a** ir **4a** IP_{CV} vertės buvo mažesnės nei junginių **3a** ir **5a**, tai rodo stipresnį **2a** ir **4a** junginių gebėjimą atiduoti elektronus, kuris priklauso nuo šių junginių *tert-butyl*-karbazolilo ir *tert-butyl*-akridanilo donorinių fragmentų. Elektronų giminingumo vertės

(E_{ACV}) apskaičiuotos naudojantis lygtimi $E_{ACV} = -(|IP_{CV}| - E_g^{opt})$ eV, kurios atitinkamai yra 2,57 eV, 2,38 eV, 2,22 eV ir 2,59 eV. Junginių **2a-5a** voltamperogramos pateiktos **16** **Paveiksle**.



16 pav. Junginių 2a-5a voltamperogramos.

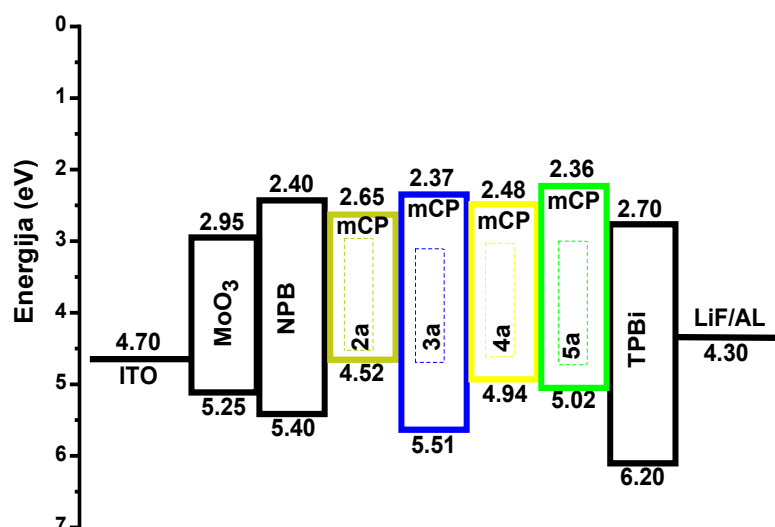
5 Lentelė Junginių 2a-5a elektrocheminės charakteristikos.

Junginys	E_{ox} (V)	E_{ACV} (eV)	IP_{CV} (eV)	LUMO (eV)	HOMO (eV)	E_g^{opt} (eV)
2a	0,45	2,57	5,15	-2,65	-4,52	3,45
3a	0,55	2,38	5,30	-2,37	-5,51	2,98
4a	0,29	2,22	4,94	-2,48	-4,94	2,89
5a	0,47	2,59	5,20	-2,36	-5,02	3,48

E_{ox} - oksidacijos potencialas nustatytas iš CV matavimų, E_{ACV} : elektronų giminingumas apskaičiuotas pagal lygtį $E_{ACV} = -(|IP_{CV}| - E_g^{opt})$, IP_{CV} = jonizacijos potencialas, LUMO – žemiausios neužpildytos molekulinės orbitalės energetinis lygmuo, HOMO – aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės energetinis lygmuo, E_g^{opt} : apskaičiuotas pagal lygtį $1239.75/\lambda$ iš UV spektro (toluene)

3.6. Ksantono darinius turinčių OLED formavimas ir charakteristikos

Prietaisų suformuotų naudojant **2a-5a** serijos junginius energetinės diagramos ir struktūros pateiktos **17** **Paveiksle**, prietaisų charakteristikos pateiktos **6** **Lentelėje**.



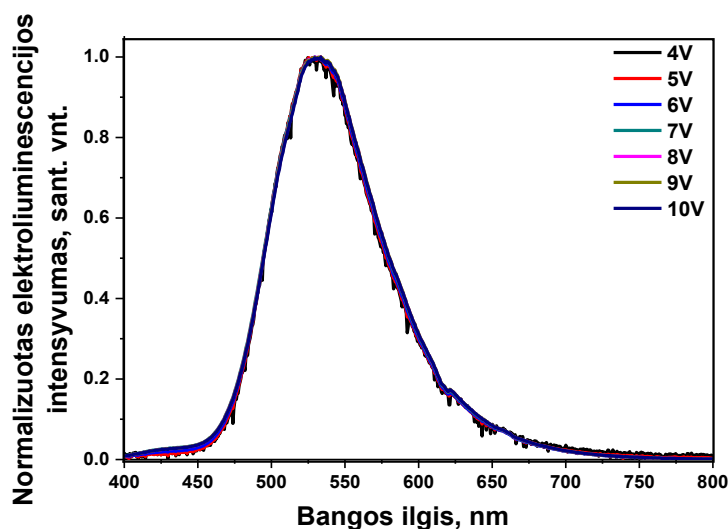
17 pav. OLED suformuotų naudojant 2a-5a junginius energetinė diagrama.

6 Lentelė OLED suformuotų naudojant 2a-5a junginius charakteristikos

Prietaisas	V_{on} (V)	L_{max} (cd/m ²)	L at 8 V (cd/m ²)	PE_{max} (lm/W)	CE_{max} (cd/A)	EQE_{max} (%)	CIE koordinatės (X,Y)
ITO/MoO ₃ /NPB/2a+mCP/TPBi/LiF/Al	3,19	12554 (8,47 33 V)	10883,7 0	4,23	5,25	1,69	(0,403, 0,526)
ITO/MoO ₃ /NPB/3a+mCP /TPBi/LiF/Al	4,89	2393 (10,56 V)	820,57	3,73	2,76	1,78	(0,159, 0,111)
ITO/MoO ₃ /NPB/4a+mCP /TPBi/LiF/Al	3,89	8834 (9,85 V)	4602,94	2,42	3,86	1,39	(0,401, 0,473)
ITO/MoO ₃ /NPB/5a+mCP/TPBi/LiF/Al	3,79	20862 (9,19 V)	14805,6 9	7,61	11,68	3,51	(0,307, 0,571)

V_{on} – įjungimo įtampa; L_{max} – maksimalus ryškumas; PE_{max} – maksimalus galios efektyvumas; CE_{max} – maksimalus srovės efektyvumas; EQE_{max} – išorinis kvantinis efektyvumas

Optimaliam prietaisų veikimui pasirinkta tokia konstrukcija: ITO / MoO₃ (1 nm) / NPB (65 nm) / junginiai **2a-5a** + mCP (30 nm) / TPBi (40 nm) / LiF (0,5 nm) / Al. Prietaiso, kurį formuojant buvo panaudotas junginys **5a** elektroliuminescencijos spektras pateiktas **18 Paveiksle**. Prietaisų įjungimo įtampos vertės pasiskirsčiusios 3,19 – 4,89 V intervale, maksimalus srovės efektyvumas 2,76 – 11,68 cd/A, maksimalus ryškumas 820,57 – 14805,69 cd/m², išorinis kvantinis efektyvumas 1,39 – 3,51%. Naudojant **2a**, **3a**, **4a** ir **5a** buvo suformuoti prietaisai, kurie skleidė žalią, mėlyną ir geltoną emisiją, kurių maksimalūs emisijos intensyvumai 552, 437, 561 ir 531 nm. Šių emisijų bangų ilgiai buvo artimi atitinkamų junginių fotoluminescencijos matavimams.

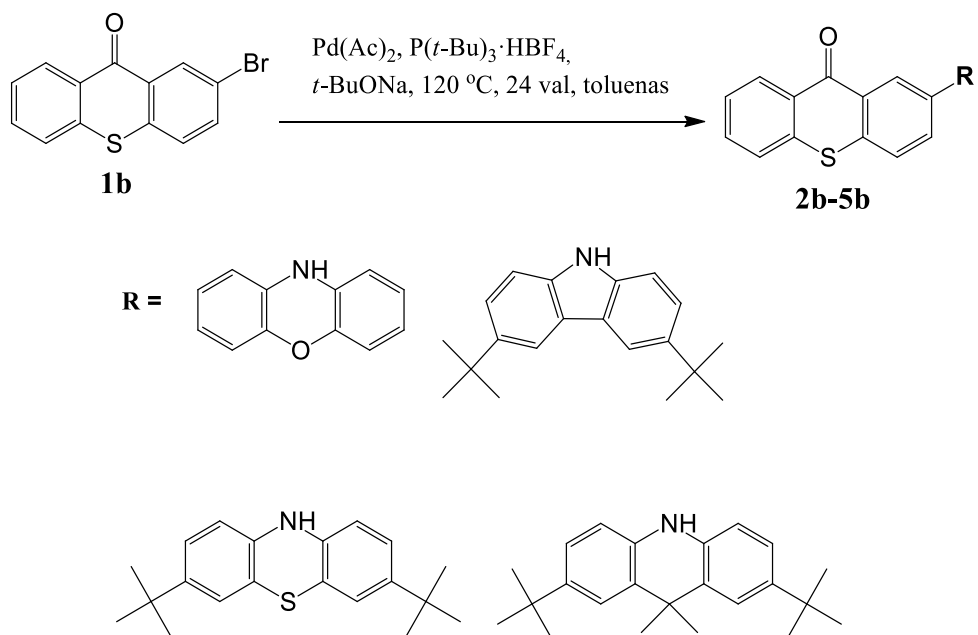


18 pav. OLED, kurio formavimui panaudotas junginys 5a elektroluminescencijos kreivės.

3.7. Tioksantono fragmentą turinčių junginių sintezė

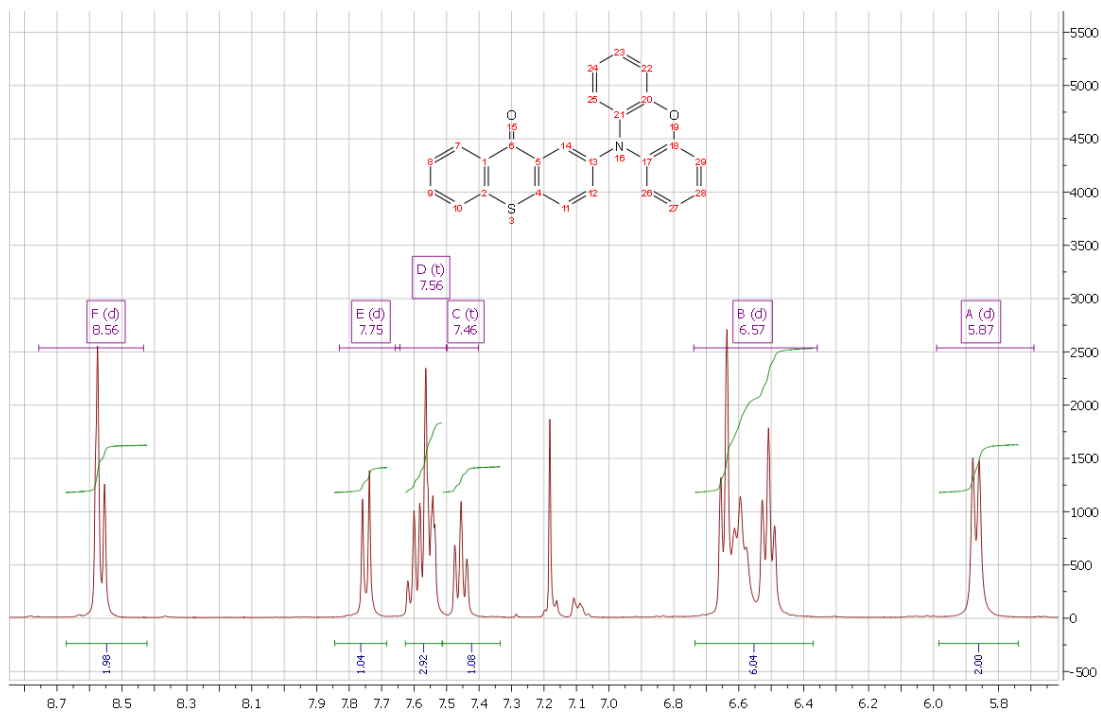
Pastaruosius keletą metų akceptorinį tioksantono fragmentą turinčios bipolinės medžiagos yra intensyviai tyrinėjamos siekiant jas pritaikyti naujos kartos OLED technologijoje. Nustatyta, kad tokios medžiagos pasižymi aukštu terminiu, morfologiniu ir elektrocheminiu stabilumu bei geromis fotofizikinėmis ir optinėmis savybėmis [21].

Junginys **1b** buvo susintetintas pagal tą pačią literatūroje aprašytą metodiką [24] kaip ir **1a**, tolimesnėse reakcijos stadijose šis junginys buvo naudojamas kaip pradinis. Visi tiksliniai **2b-5b** tioksantono fragmentą turintys junginiai buvo susintetinti pagal Buchvaldo-Hartvigo sintezės metodiką. Visų tikslinių produktų reakcijos sąlygos buvo vienodos – natrio *tert*-butoksidas (*t*-BuONa), tri-*tert*-butilfosfoniotetrafluoroboratas ($P(t\text{-Bu})_3\cdot\text{HBF}_4$), paladžio(II)acetatas ($\text{Pd}(\text{OAc})_2$), tirpiklis – toluenas, reakcijos trukmė – 24 valandos. Kiekvienos reakcijos metu prie pradinio akceptorinio tioksantono fragmento buvo prijungti atitinkami donoriniai fragmentai – 10*H*-fenoksazinas (44 %), 3,6-di-*tert*-butil-karbazolas (49 %), 3,7-di-*tert*-butil-10*H*-fentiazinas (39 %), 9,10-dihidro-9,9-dimetilakridinas (42 %). Suminė tikslinių junginių sintezė pavaizduota **4 Schemoje**.



4 Schema Junginių 2b-5b sintezės schema.

Visų **2b-5b** junginių struktūros buvo atpažintos ^1H BMR, ^{13}C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais. Junginio **2b** ^1H BMR pateiktas **19 paveiksle**. Iš spektro matyti, kad visi **2b** junginio protonai charakterizuojantys medžiagos molekulinę struktūrą yra aromatinėje spektro dalyje (5,9-8,6 m. d.). Junginio struktūrai nepriskirtas signalas (7,2 m. d.) priklauso matavimo metu naudotam tirpikliui – deuterintam chloroformui (CDCl_3).

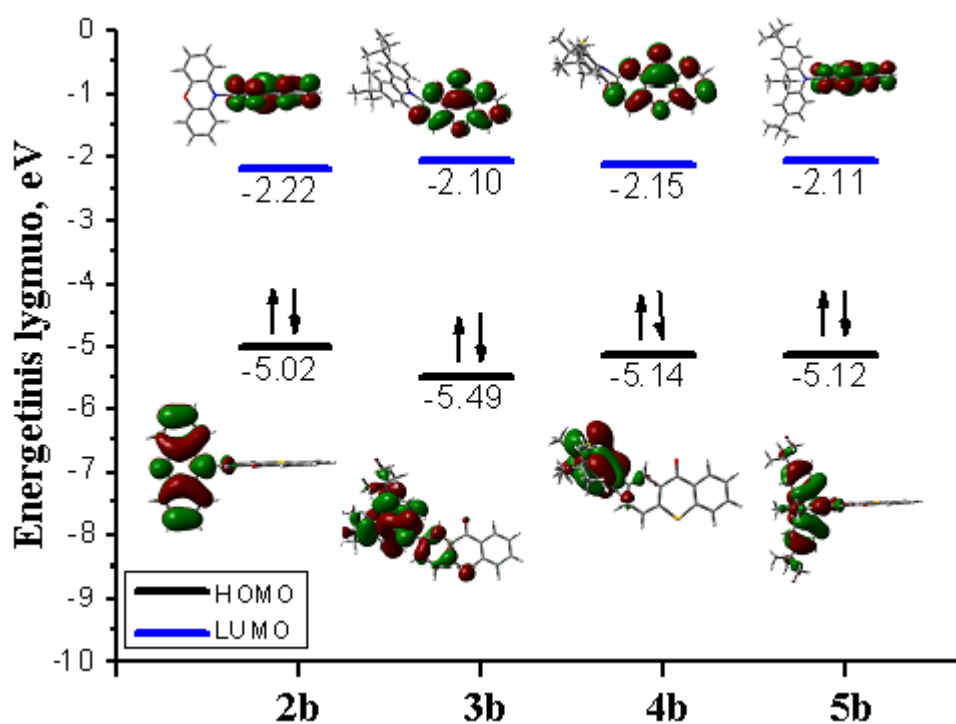


19 pav. Junginio 2b ^1H BMR spektras

3.8. Tioksantono fragmentą turinčių junginių teorinis modeliavimas

Naudojant tankio funkcionalo teorijos metodą MPW1PW91/6-31G Gaussian 16 programine įranga buvo atliktas akceptorinį tioksantono fragmentą turinčių junginių teorinių HOMO ir LUMO orbitalių modeliavimas.

20 Paveiksle pateiktos **2b-5b** junginių HOMO/LUMO orbitalės iš kurių matome, kad **2b** ir **5b** junginiai turėjo mažiausias HOMO energijų vertes, atitinkamai -5,02 ir -5,12 eV, o aukščiausias HOMO energijų vertes turėjo junginys **3b** (-5,49 eV). Tai parodo stiprias donorinių fragmentų savybes. **2b**, **4b** ir **5b** junginiuose elektronų tankis HOMO molekulinėje orbitalėje yra pasiskirstęs ant atitinkamų donorinių fenoksazino, 3,7-di-*tert*-butil-10*H*-fentiazino ir 9,10-dihidro-9,9-dimetilakridino fragmentų. **3b** junginio atveju stebimas nuokrypis, kuomet elektronų tankis apima ir dalį akceptorinio tioksantono fragmento. Elektronų tankis LUMO molekulinėje orbitalėje visų junginių atveju buvo vienodai pasiskirstęs ant akceptorinių tioksantono fragmentų.



20 pav. Junginių 2b-5b HOMO/LUMO išsidėstymas ir energijos.

3.9. Tioksantono fragmentą turinčių junginių terminės savybės

Terminės tioksantono fragmentus turinčių junginių savybės ištirtos naudojant diferencinės skenuojamosios kolorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodus. Junginių terminių savybių charakteristikos pateiktos **7 Lentelėje**.

7 Lentelė Junginių 2b-5b terminės charakteristikos.

Junginys	T _{lyd} (°C)	T _k (°C)	T _s (°C)	T _{-5%} (°C)
2b	256, 256 ^[a]	176	-	342
3b	256	-	116	339
4b	205	-	105	366
5b	242	-	104	331

T_{lyd} – lydymosi temperatūra

T_k – kristalizacijos temperatūra

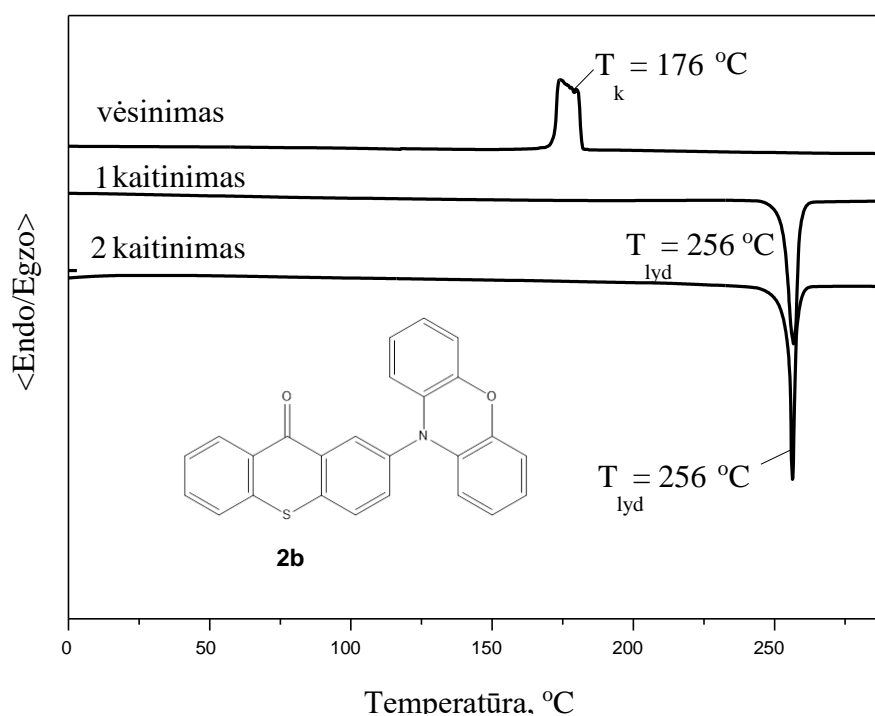
T_s – stiklėjimo temperatūra

T_{-5%} - 5% masės nuostolių temperatūra

^[a] – antras kaitinimas.

Visi galutiniai junginiai (**2b** – **5b**) ištirti kristalinėje būsenoje. Tioksantono fragmentą turinčių junginių (**2b** – **5b**) 5% masės nuostolių temperatūros viršijo 300 °C, tai rodo gerą šių junginių terminį stabilumą. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymėjo junginiai **2b** ir **4b**, atitinkamai jų T_{-5%} 342 °C ir 366 °C.

Iš **21** **Paveiksle** pateiktos DKS termogramos matome, kad **2b** kristalinis bandinys pirmojo kaitinimo metu pradėjo lydytis 256 °C temperatūroje, toliau bandiniui vėstant buvo užfiksuotas signalas 176 °C temperatūroje, rodantis, kad **2b** grįžo į pradinę kristalinę būseną, antrojo kaitinimo



21 pav. Junginio 2b DSK termograma.

metu bandinys vėl išsilydė 256 °C temperatūroje, kuris sutapo su pirmojo kaitinimo metu užfiksuota lydymosi temperatūra.

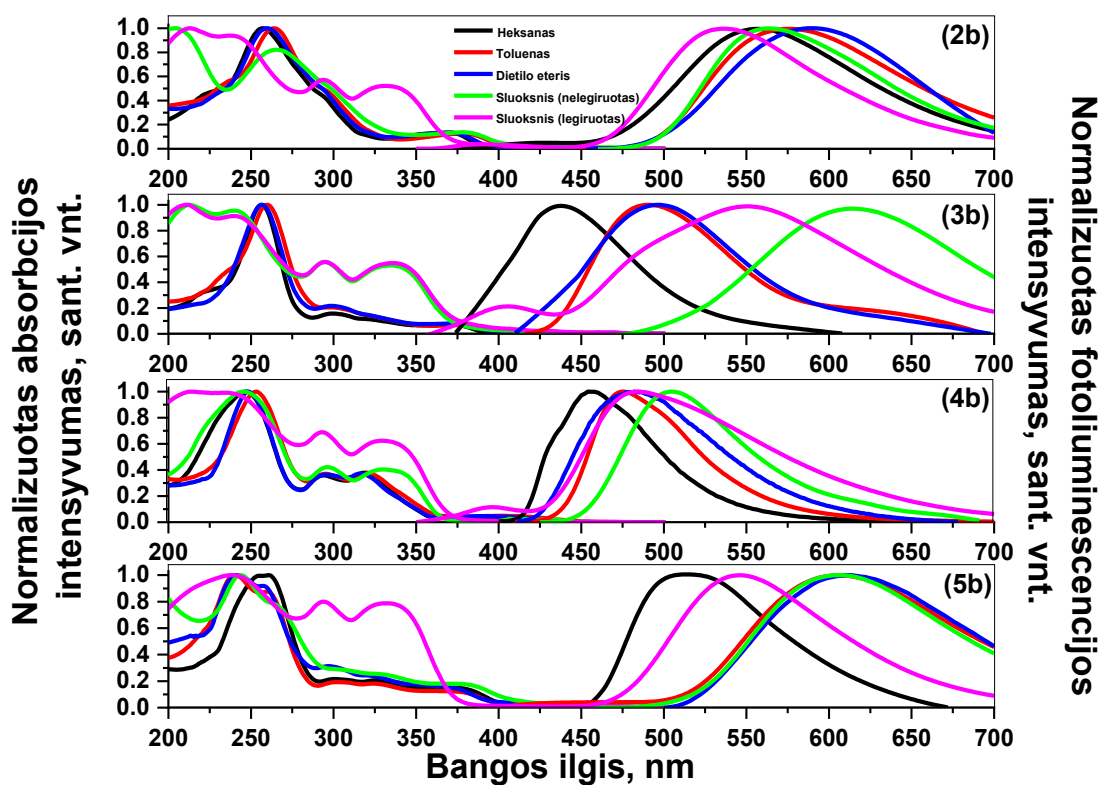
3.10. Tioksantono fragmentą turinčių junginių optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginių **2b-5b** absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai iš praskiestų skirtingo poliškumo tirpiklių (10^{-5} M) ir sluoksnių pateikti **22 Paveiksle**. Pagrindinių absorbcijos juostų bangų ilgio diapazonai bei fluorescencija pateikti **8 Lentelėje**.

2b-5b junginių absorbcijos juostos yra išsidėsčiusios panašiose padėtyse (~201-262 nm). Ties 250 nm absorbcijos juostų sritį galima priskirti junginių donorinių fragmentų lokalizuotiems aromatiniams π - π * elektronų perėjimams. Silpno intensyvumo juostos ties 280-400 nm išsidėsto ilgesnių bangų diapazonuose. Šios plačios juostos yra susijusios su stipria donorinių fragmentų ir tioksantono fragmento sąveika įvykstant sužadimui, kuris yra delokalizuos per visus junginio fragmentus. Poslinkis į ilgesnių bangų pusę, stebimas visiems **2b-5b** junginiams, išskyrus junginį **2b**, tai rodo, kad π elektronų konjugacija šiuo atveju padidėja [28].

Ištirtas skirtingų tirpiklių poveikis junginių emisijos spektrams. Nustatyta, kad fotoluminescencijos maksimumai didėja didėjant tirpiklių dielektrinei konstantai: heksanas ($\epsilon = 1,88$), toluenas ($\epsilon = 2,38$) ir dietilo eteris ($\epsilon = 4,33$). Maksimalūs bangų ilgio intensyvumai rodo batochrominį emisijos maksimumų poslinkį į raudonąją spektro dalį nuo mažiausio poliškumo tirpiklio (heksano) iki didžiausio poliškumo tirpiklio (dietilo eterio) lyginant su atskirais donoro ir akceptorius (tioksantono) emisijų spektrais. Stebimas teigiamas solvatochromizmas. Panašūs reiškiniai aptinkami atliekant bandymus ir su kitokiomis donoras-akceptorius tipo molekulėmis, kurie aprašomi mokslinėje literatūroje [32,33]. Taip pat didėjant tirpiklio poliškumui stebimas krūvio pernašos energijos pokytis bei esant žemesniam lokalizuotos sužadintos būsenos parametrai ir aukštesniam energijų skirtumui tarp aukščiausios krūvio pernašos [34,35,36]. Tai rodo, kad egzistuoja tam tikras krūvio pernašos laipsnis su aukštu dipolio momentu, kuris gaunamas iš sužadintos singleto būsenos [37,38]. Tirpiklio jautrumas poliškumui taip pat gali būti analizuojamas ir esant skirtumui tarp pagrindinės ir sužadintos būsenų, dipolio momentų [39,40].

Iš susintetintų junginių išlietų sluoksnių emisijos spektrų matyti, kad junginiai yra atitinkamos spalvos: **2b** ir **3b** – geltonos, **4b** – žalios, **5b** – oranžinės, taip pat nustatytos jiems būdingos chromatumo koordinatės pateiktos **8 Lentelėje**. Junginių emisijos maksimumui yra singletiniai, išskyrus junginį **3b**, kurio atveju legiruoto sluoksnio emisijos kreivėje yra papildoma smailė ties 390 nm riba, kuri gali būti priskirta karbazolui. Legiruotų ir nelegiruotų sluoksnių optinės charakteristikos pateiktos **8 Lentelėje**.



22 pav. Junginių 2b-5b tirpalų skirtinguose tirpikliuose ir sluoksnių absorbcijos ir emisijos spektrai.

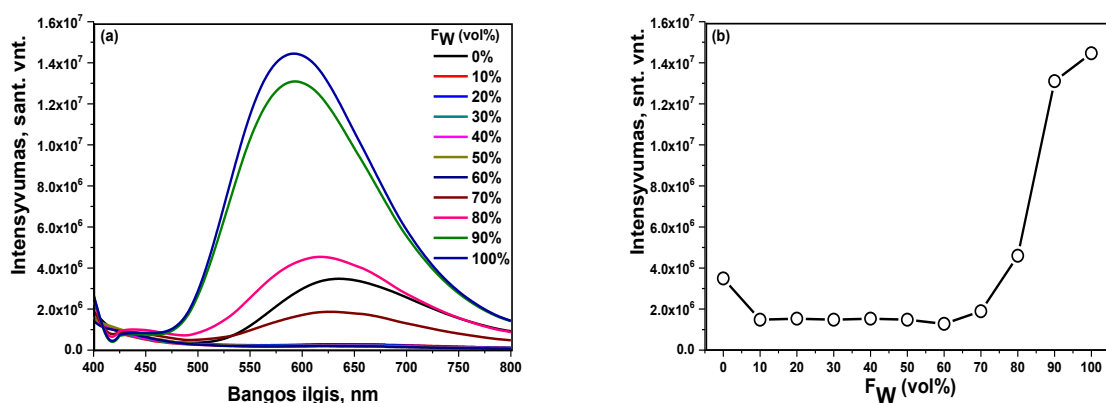
8 Lentelė Junginių 2b-5b optinės charakteristikos

Junginys	λ_{abs}^{max}	λ_F^{max}	Φ_F %
	Heksanas/Toluenas/Dietilo eteris/ Sluoksnis (nelegiruotas/legiruotas)	Heksanas/Toluenas/Dietilo eteris/ Sluoksnis (nelegiruotas/legiruotas)/ EL (nelegiruotas/legiruotas) prie 10V	Heksanas/Toluenas/Dietilo eteris/ Sluoksnis (nelegiruotas/legiruotas)
2b	257/240/241/243/239	513/605/611/605/545/585/543	2/1/0,02/7/14
3b	246/252/247/244/213	454/473/479/504/483/494/498	2/11/2/5/12
4b	256/259/257/211/210	437/487/496/612/549/586/584	5/2/0,15/3/9
5b	255/262/258/205/211	553/573/587/561/537/552/548	1/4/0,07/18/22

λ_{abs}^{max} - absorbcijos maksimumas; λ_F^{max} - fotoluminescencijos maksimumas; Φ_F - fotoluminescencijos kvantinė išeiga

Praskiestų **2b** ir **5b** junginių tirpalų heksane Φ_F atitinkamai 2 ir 1 %, o tirpaluose su didelio poliškumo tirpikliais, pavyzdžiui, dietilo eteriu, šios vertės buvo žymiai mažesnės. Šio reiškinio priežastis yra susijusi su vidine krūvio pernaša (ICT) molekulėse, sąveikaujančia su poliniu tirpikliu, todėl padidėja neradiacinio skilimo greitis, kuris lemia mažesnę Φ_F [37,38]. Nors **2b** ir **5b** junginių Φ_F vertės tolueno tirpaluose buvo gana žemos, atitinkamai 1 ir 4 %, tuo tarpu sluoksniuose **2b** ir **5b** junginių Φ_F vertės siekė 7 ir 18 % ir parodė gana stiprų emisijos intensyvumo padidėjimą, kurį galima paaiškinti vidinių intramolekulinių sukimusi suvaržymu, kuriam įtaką daro agregacijos indukuotos emisijos (AIEE) efektas [41,42]. Junginio **3b** Φ_F vertė tolueno tirpale buvo 11 %, o sluoksnyje gauta vertė ženkliai mažesnė - 5 %, taip pat **4b** junginio Φ_F vertė heksano tirpale viršijo lyginant su sluoksnyje gautais rezultatais, atitinkamai 5 ir 3 %. Sąlyginai mažos **3b** ir **4b** junginių sluoksnių Φ_F vertės gali būti paaiškintos dideliu junginių dipolio momentu. Daugelis chromoforų yra stipriai liuminescencuojantys praskiestuose tirpaluose, o tų pačių junginių šviesos emisija kietose fazėse, dažnu atveju, yra gesinama dėl jų chromoforinių vienetų agregacijos kondensuotoje fazėje [43]. Agregacijos indukuotos emisijos gesinimas (ACQ) yra rimta problema, kuri apsunkina OLED raidą ir optimizavimą.

Ištirtas **5b** junginio AIEE efektas vandens ir tetrahidrofurano tirpaluose ir dispersijose, rezultatai pateikti **23 Paveiksle**. Junginys **5b** rodė labai silpną emisiją, kurios bangos ilgio maksimumas siekė 625 nm esant 70 % vandens frakcijos, tačiau esant 80 % ir 100 % vandens frakcijos ir staigiai padidėjus agregacijai, fotoluminescencijos intensyvumas išaugo.



23 pav. Junginio 5b dispersijų vandens ir THF mišiniuose fotoluminescencijos spektrai esant skirtingiems vandens kiekiams bandinyje.

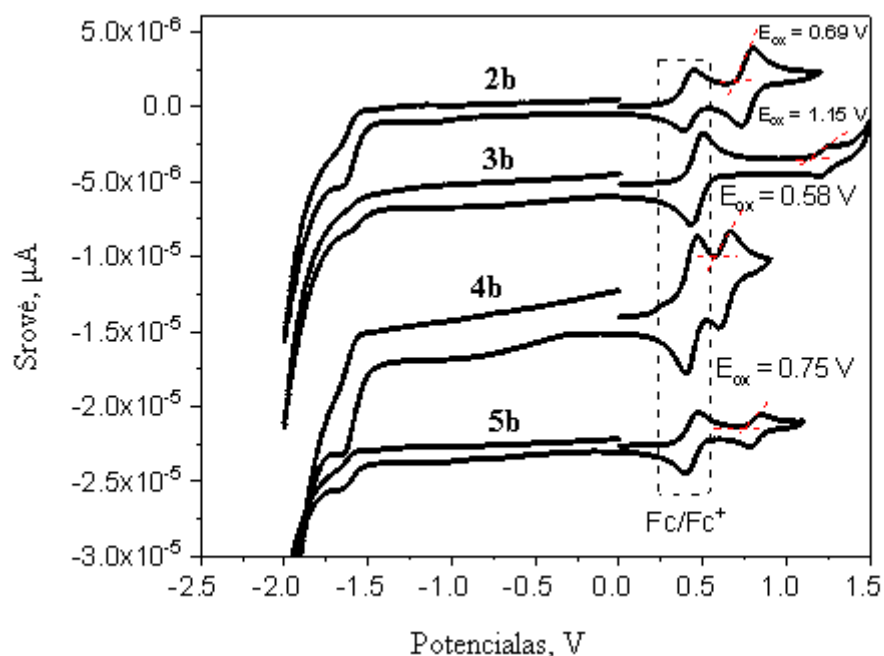
Stebimas **5b** junginio AIEE efektas, kuris yra toks pats mechanizmas priskiriamas agregacijos sukeltiems donorinių apribojimams sukimuisi aplink viengubą ryšį tarp donorinių ir akceptorinių vienetų [44]. Panašus tetrahidrofurano ir vandens mišiniuose stebėtas AIEE efektas, pasireiškiantis

dėl junginių struktūrinių skirtumų ir intramolekulinių judesių apribojimo taip pat aprašomas mokslinėje literatūroje [45,46].

3.11. Tioksantono fragmentą turinčių junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Tioksantono pagrindu susintetintų junginių **2b-5b** elektrocheminės savybės buvo ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu, gautos charakteristikos pateiktos **9 Lentelėje**.

Junginiai **2b**, **4b** ir **5b** pasižymėjo grįžtamąja oksidacija 0,58–0,75 V intervale, tuo tarpu **3b** pasižymėjo grįžtamąja kvazigrįžtamąja oksidacija (1,15 V). Junginių **2b-5b** voltamperogramos pateiktos **24 Paveiksle**.



24 pav. Junginių 2b-5b voltamperogramos.

9 Lentelė Junginių 2b-5b elektrocheminės charakteristikos.

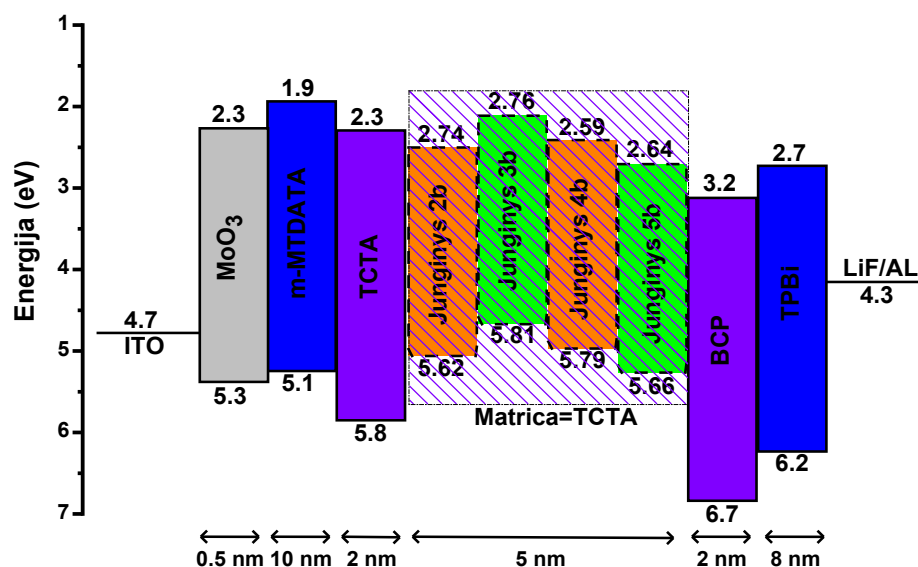
Junginys	E_{onset}^{ox} vs Fc (V)	E_{ACV}^b / LUMO ^c (eV)	IP_{CV}^a / HOMO ^c (eV)	IP_{PE} (eV) ^d	E_g^{opt} (eV)
2b	0,28	2,24/-2,22	4,99/-5,02	5,62	2,75
3b	0,69	2,73/-2,10	5,56/-5,49	5,81	2,83
4b	0,15	2,29/-2,15	4,81/-5,14	5,79	2,52
5b	0,32	2,45/-2,11	5,05/-5,12	5,66	2,60

[a] $IP_{CV} = |-(1.4 \times 10^{-4} \times E_{onset}^{ox} \text{ vs Fc/V}) - 4.6| \text{ eV}$. [b] $E_{ACV} = -(|IP_{CV}| - E_g^{opt}) (E_{onset}^{ox} - \text{oksidacijos potencialas})$; $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{edges}$, kur λ_{edge} yra praskiesto dietileterio tirpalo absorbcijos spektro pradinis bangos ilgis. [c] Apskaičiuoti HOMO / LUMO energetiniai lygmenys. [d] IP_{PE} - sluoksnio jonizacijos potencialas, įvertintas fotoelektronų emisijos spektroskopija.

Būdingus signalus galima priskirti atitinkamų donorinių fragmentų oksidacijai. Visi junginiai pasižymėjo panašiu redukcijos potencialu (-1,50 V), kurį galima priskirti tioksantono fragmento redukcijai. Junginių **2b**, **3b**, **4b** ir **5b** jonizacijos potencialai (IP_{CV}) gauti pagal jų oksidacijos kreivių pradinį potencialą, buvo atitinkamai 4,99, 5,56, 4,81 ir 5,05 eV. Nustatyta, kad **2b**, **4b** ir **5b** IP_{CV} vertės yra mažesnės, lyginant su **3b**, tai rodo stipresnes **2b**, **4b** ir **5b** junginių, kuriuose yra fenoksazinil, di-*tret*-butil-fenotiazinil ir di-*tret*-butil-akridanilfragmentai, donorines savybes. Elektronų giminingumo (E_{ACV}) vertės apskaičiuotos pagal lygtį $E_{ACV} = -(|IP_{CV}| - E_g^{opt})$, naudojant optinių juostų tarpo energijas, paimtas iš junginių absorbcijos spektrų. Apskaičiuotos E_{ACV} vertės yra atitinkamai 2,24 eV, 2,73 eV, 2,29 eV ir 2,45 eV.

3.12. Tioksantono darinius turinčių OLED formavimas ir charakteristikos

Pirmame etape OLED buvo formuojami naudojant molibdeno oksidą (MoO_3) kaip skyles įnešantį sluoksnį, 4,4',4''-*tris*[fenilas (*m*-tolil)amino] trifenilaminą (*m*-MTDATA) ir *tris*(4-karbazoil-9-ilfenil) aminą (TCTA) kaip skyles transportuojančius sluoksnius, 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas (BCP) ir 2,2',2''-(1,3, 5-benzinetriil)-*tris*(1-fenil-1-H-benzimidazolas) (TPBi) buvo naudojami skyles blokuojantiems ir elektronus transportuojantiems sluoksniams formuoti. Antrame etape emisinio sluoksnio formavimui tioksantono fragmentą turintys junginiai **2b-5b** buvo legiruoti TCTA. Suformuotų prietaisų energetinės diagramos ir struktūros pateiktos **25 Paveiksle**. LUMO vertės apskaičiuotos iš kietų sluoksnių optinių charakteristikų. HOMO vertės paimtos iš jonizacijos potencialų matavimų. Prietaisų formavimui panaudoti legiruoti **2b-5b** junginiai (10 % masės) ir TCTA (90 % masės). Nustatytos abiejų tipų (legiruotų ir nelegiruotų) prietaisų įjungimo įtampos, kurių vertės buvo nuo 5,14 iki 6,92 V. OLED charakteristikos pateikto **10 Lentelėje**.

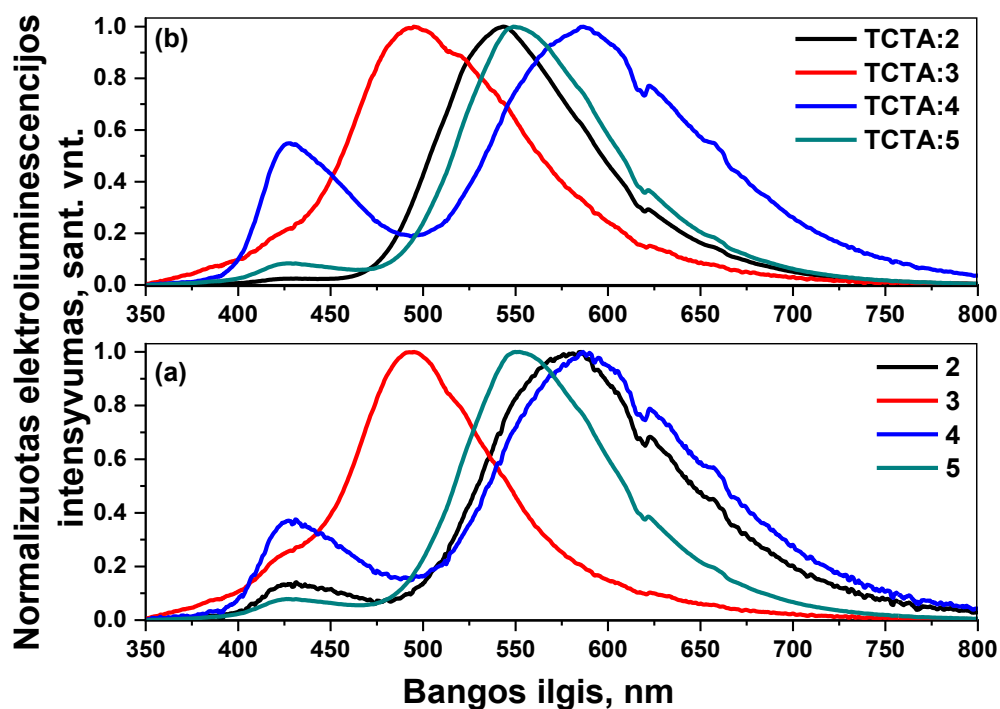


25 pav. OLED suformuotų naudojant 2b-5b junginius energetinė diagrama.

10 Lentelė OLED suformuotų naudojant 2b-5b junginius charakteristikos

Prietaisas	Įjungi tampa, (V)	Maksimal us ryškumas, (cd/m ²)	Ryškumas ties 9 V (cd/m ²)	Maksim alus galios efektyvu mas, (lm/W)	Maksimal us srovės efektyvum as, (cd/A)	Maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas(%)	CIE koordinatės (X,Y)
1	6,05	3563,17	353,87	2,04	0,77	1,05	0,44210, 0,46387
2	6,76	1443,49	242,60	0,51	0,19	0,24	0,19690, 0,34205
3	6,55	1333,11	280,14	0,48	0,18	0,26	0,41319, 0,38667
4	5,52	6055,19	1262,16	4,60	1,74	2,03	0,39386, 0,52591
5	5,14	7073,70	1913,11	11,07	6,00	3,33	0,36104, 0,56787
6	6,92	2031,33	168,19	1,01	0,40	0,39	0,22418, 0,37219
7	6,35	1607,97	269,72	0,65	0,22	0,33	0,38645, 0,35779
8	5,06	9450,99	1790,67	26,69	16,30	8,24	0,38782, 0,52687

Iš kietų sluoksnių (legiruotų ir nelegiruotų) fotoluminescencijos spektrų (**22 Paveikslas**) ir elektroluminescencijos spektrų (**26 Paveikslas**) matyti, kad elektroluminescencijos spektrai rodo tik tirtų junginių emisiją, kurie atitinka fotoluminescencijos spektrų matavimus, tai rodo efektyvų krūvininkų (elektronų ir skylių) judėjimą link rekombinacijos zonos. Prietaiso **8** (su TCTA matrica) CIE koordinatės yra $x = 0,388782$, $y = 0,52687$, esant 10 V, o skleidžiama spinduliuotė žalios spalvos; energijos suvartojimo efektyvumo ir išorinio kvantinio efektyvumo vertės yra atitinkamai 26,69 lm/W ir 8,24 %.



26 pav. OLED su junginiais 2b-5b elektroluminescencijos spektrai (a) su legiruotais sluoksniais, (b) su nelegiruotais sluoksniais.

Išvados

Susintetinti keturi nauji ksantono fragmentą turintys junginiai. Junginių molekulinės struktūros patvirtintos ^1H , ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso, infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais. Ištirtos junginių terminės, optinės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Nustatyta, kad:

- Susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūros siekia 351 °C. Junginiai geba egzistuoti kietoje amorfinėje būsenoje, o jų stiklėjimo temperatūros siekia 116 °C.
- Aukščiausiu fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu, siekiančiu 39 ir 36 %. legiruotuose sluoksniuose pasižymi atitinkamai 2-(3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazol-9*H*-il)-9*H*-ksanten-9-onas ir 2-(2,7-di-*tret*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-ksanten-9-onas.
- Susintetintų junginių jonizacijos potencialų vertės išsidėsto intervale 4,94-5,30 eV.
- Ksantono fragmentą turintys junginiai pasižymi agregacijos sustiprinta emisija ir termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija.
- Susintetinti junginiai panaudoti kaip spinduoliai formuojant organinius šviestukus. Didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu siekiančiu 2 ir 4 % pasižymėjo organiniai šviestukai su 2-(3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazol-9*H*-il)-9*H*-ksanten-9-onu ir 2-(2,7-di-*tret*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-ksanten-9-onu.

Susintetinti keturi nauji tioksantono fragmentą turintys junginiai. Junginių molekulinės struktūros patvirtintos ^1H , ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso, masių ir infraraudonosios spektroskopijos metodais. Ištirtos junginių terminės, optinės, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Nustatyta, kad:

- Susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, jų 5% masės nuostolių temperatūros siekė 366 °C. Junginiai geba egzistuoti kietoje amorfinėje būsenoje, o jų stiklėjimo temperatūros siekia 116 °C.
- Aukščiausiu fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu siekiančiu 14 ir 22 % legiruotuose sluoksniuose pasižymi atitinkamai 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-onas ir 2-(2,7-di-*tret*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-tioksanten-9-onas.
- Susintetintų junginių jonizacijos potencialų vertės išsidėsto intervale 4,81-5,56 eV.
- Tioksantono fragmentą turintys junginiai pasižymi agregacijos sustiprinta emisija ir termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija.
- Susintetinti junginiai panaudoti kaip spinduoliai formuojant organinius šviestukus. Didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu siekiančiu 3 ir 8,24 % pasižymėjo organiniai šviestukai su 2-(10*H*-fenoksazin-10-il)-9*H*-tioksanten-9-onu ir 2-(2,7-di-*tret*-butil-9,9-dimetilakridin-10(9*H*)-il)-9*H*-tioksanten-9-onu.

Literatūros sąrašas

- [1] TA, M. and K. Sho. Blue organic light emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters. *Scientific Reports*, 2017, 7(1), p. 284.
- [2] WANG, Z. et al. Structure–performance investigation of thioxanthone derivatives for developing color tunable highly efficient thermally activated delayed fluorescence emitters. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2016, 8(13), p. 8627-8636.
- [3] TANG, C.W. and S. A. Vanslyke. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 1987, 51(12), p.913-915.
- [4] BALDO, M. A. et al. Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence. *Applied Physics Letters*, 1999, 75(1), p. 4-6.
- [5] KONDAKOV, D. Y. et al. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*, 2009, 106 (12), p. 124510.
- [6] UOYAMA, H. K. et al. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492(7428), p. 234–238.
- [7] DIAS, F.B. et al. Triplet harvesting with 100% efficiency by way of thermally activated delayed fluorescence in charge transfer OLED emitters. *Advanced Materials*, 2013, 25(27), p. 3707–3714.
- [8] TANAKA, H. et al. Twisted intramolecular charge transfer state for long-wavelength thermally activated delayed fluorescence. *Chemistry of Materials*, 2013, 25(18), p. 3766–3771.
- [9] ZHANG, Q. et al. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photonics*, 2014, 8(4), p. 326–332.
- [10] HIRATA, S, Y. Sakai, and K. Masui. Highly efficient blue electroluminescence based on thermally activated delayed fluorescence. *Nature Materials*, 2015, 14(3), p. 330–336.
- [11] HOFBECK, T, U. Monkowius, and H. Yersin. Highly efficient luminescence of Cu(I) compounds: thermally activated delayed fluorescence combined with short-lived phosphorescence. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(1), p. 399-404.
- [12] ADACHI, C. et al. Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device. *Journal of Applied Physics*, 2001, 90(10), p. 5048–5051.
- [13] CHIL, L, W. Lee, and J. Yeob. Above 30%, external quantum efficiency in blue phosphorescent organic light - emitting diodes using pyrido[2,3 - b]indole derivatives as host materials. *Advanced Materials*, 2013, 25(38), p. 5450-5454.

- [14] BALDO, M. A, D. F. O'Brien, and Y. You. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, 395(151), p. 151-154.
- [15] YASUDA, T, J. Lee, and S. I. Park. Thermally activated delayed fluorescence properties of regioisomeric xanthone-based twisted intramolecular charge-transfer luminophores. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2017, 90(2), p. 231-236.
- [16] DATA, P. and H.F. Higginbothama. Electrochemically synthesised xanthone-cored conjugated polymers as materials for electrochromic windows. *Electrochimica Acta*, 2018, 273, p. 264-272.
- [17] COLEMAN, M.P. and M. K. Boyd. S-pixyl analogues as photocleavable protecting. *The Journal of Organic Chemistry*, 2002, 67(22), p.7641-7648.
- [18] CHANDRASEKHARAM, K.S.V. et. al. Carbazole based A- π -D- π -A dyes with double electron acceptor for dye-sensitized solar cell. *Organic Electronics*, 2014, 15(1), p. 266 - 275.
- [19] LIU, Y, C. Li, and Z. Ren. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, 2018, vol. 3(4), p. 4-5.
- [20] MU, Y. et. al. Mechano-induced persistent room-temperature phosphorescence from purely organic molecules. *Chemical Science*, 2018, 9(15), p.1-2.
- [21] LEEA, G. H. and Y. S. Kima. Theoretical study of thioxanthene derivatives for blue thermally activated delayed fluorescence emitters. *Molecular crystals and liquid crystals*, 2017, 659(1), p. 134-139.
- [22] PONYAEV, A.I. and Y. S. Glukhova. Thioxanthene dyes as triplet sensitizers for photodynamic therapy. *Photodiagnosis and Photodynamic Therapy*, 2017, 17, p.59.
- [23] LI, Y.C. et al. Highly efficient spiro[fluorene-9,9' -thioxanthene] core derived blue emitters and fluorescent/phosphorescent hybrid white organic light-emitting diodes. *Chemistry of materials*, 2015, 27(3), p. 1100–1109.
- [24] CUI, Y. et al. High performance organic light-emitting diodes with tunable color range from orange to warm white based on single thermally activated delayed fluorescence emitter. *Optical Materials*, 2018, 85, p.349-355.
- [25] GARDIKIS, Y. et al. Xanthenes in heterocyclic synthesis. An efficient route for the synthesis of c-3 o-hydroxyaryl substituted 1,2-benzisoxazoles and their n-oxides, potential scaffolds for angiotensin(ii) antagonist hybrid peptides. *Heterocycles*, 2011, 83.
- [26] LIU, Y. et al. π -Conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128(17), p. 5592–5593.

- [27] HUSZTHY, A. and I. Móczár, and A. Sveczer. Synthesis and anion recognition studies of novel 5,5-dioxidophenothiazine-1,9-diamides. *Tetrahedron*, 2012, 68(35), p.7063 – 7069.
- [28] KARPICZ, R. et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *The Journal of Chemical Physics*, 2011, 134(20), p.1–9.
- [29] SHIZU, K. et al. Enhanced electroluminescence from a thermally activated delayed-fluorescence emitter by suppressing nonradiative decay. *Physical Review*, 2015, 3(1), p. 014001.
- [30] HONG, Y. and J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang. Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11), p. 5361–88.
- [31] YI, M. et al. Mechano-induced persistent room-temperature phosphorescence from purely organic molecules. *Chemical Science*, 2018, 9(15), p.3782–3787.
- [32] SANTOS, P. L. et al. Engineering the singlet-triplet energy splitting in a TADF molecule. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(17), p. 3815-3824.
- [33] DIAS, F. B. et al. The role of local triplet excited states in thermally-activated delayed fluorescence: photophysics and devices. *Advanced Science*, 2016, 3(12), p. 1600080.
- [34] SANTOS, J. et al. Regio- and conformational isomerisation critical to design of efficient thermally-activated delayed fluorescence emitters. *Nature Communications*, 2017, 8(1), p. 14987.
- [35] TANAKA, H. et al. Dual intramolecular charge-transfer fluorescence derived from a phenothiazine-triphenyltriazine derivative. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(29), P.15985-15994.
- [36] OKAZAKI, M. et al. Thermally activated delayed fluorescent phenothiazine-dibenzo [a,j] phenazine phenothiazine triads exhibiting tricolor-changing mechanochromic luminescence. *Chemical Science*, 2017, 8(4), p. 2677-2686.
- [37] ELLINGER, S. et al. Donor–acceptor–donor-based π -conjugated oligomers for nonlinear optics and near-IR emission. *Chemistry of Materials*, 2011, 23(17), p. 3805-3817.
- [38] DU X. et al. Efficient non-doped near infrared organic light-emitting devices based on fluorophores with aggregation-induced emission enhancement. *Chemistry of Materials*, 2012, 24, p. 2178–2185.
- [39] LIPPERT, V. E. Z. *Elektrochem*, 1957, 61, p. 962-975.
- [40] KOSOWER, E. M. *Accounts of Chemical Research*, 1982, 15, p. 259-266.
- [41] HONG, Y. and J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang. Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*, 2011, 40(11), p. 5361–5388.

- [42] USUKI, T. et al. Aggregation-induced emission enhancement from disilane-bridged donor–acceptor–donor luminogens based on the triarylamine functionality. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2018, 10(15), p. 12164-12172.
- [43] JAYANTY, S. and T. P. Radhakrishnan. Enhanced fluorescence of remote functionalized diaminodicyanoquinodimethanes in the solid state and fluorescence switching in a doped polymer by solvent vapors. *Chemistry—A European Journal*, 2004, 10(3), p. 791-797.
- [44] STOCKMANN, A. et al. Conformational control of photoinduced charge separation within phenothiazine-pyrene dyads. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2002, 106(34), p. 7958–7970.
- [45] CHAN, C. et al. Aggregation-induced emission, mechanochromism and blue electroluminescence of carbazole and triphenylamine-substituted ethenes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, 2(21), p. 4320-4327.
- [46] TANAKA, H. et al. Dual intramolecular charge-transfer fluorescence derived from a phenothiazine-triphenyltriazine derivative. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2014, 118(29), p. 15985–15994.

Padėka

Dr. D. Gudeikai už konsultacijas, patarimus ir pagalbą ruošiant šį darbą.

Prof. J. V. Gražulevičiui už galimybę mokytis ir dirbti jo vadovaujamoje mokslinėje grupėje.

Dr. J. Simokaitienei už pagalbą ir konsultacijas atliekant medžiagų terminių charakteristikų matavimus.

Dr. G. Ragaitei už junginių BMR spektrus.

Dr. E. Skuodžiui už junginių masių spektrus.

Chemijos fakulteto A-209 laboratorijos kolektyvui, už palaikymą ir pagalbą ruošiant šį darbą.

Dr. D. Volyniuk ir dokt. S. Nasiri už junginių optinių, fotofizikinių ir elektrocheminių charakteristikų matavimus bei OLED formavimą.