



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčių
elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Nerijus Kusas

Projekto autorius

lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Nerijus Kusas

Projekto autorius

lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

v. m. d. dr. Marytė Daškevičienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Nerijus Kusas

Donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Nerijus Kusas

Patvirtinta elektroniniu būdu

Kusas, Nerijus. Donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: *bifenilas, karbazolas, fentiazinas, kambario temperatūros fosforescencija*.

Kaunas, 2021. 53 p.

Santrauka

Organinės liuminescencinės medžiagos pritraukia vis didesnę dėmesį dėl savo potencialaus panaudojimo organinių šviesos diodų ir sensorių srityse. Medžiagų, pasižyminčių termiškai aktyvintą uždelstą fluorescenciją, panaudojimas aktyviuosiuose šviestukų sluoksniuose laikomas labai efektyviu. Šios medžiagos, kartu su kambario temperatūros fosforescencija pasižyminčiais junginiais, gali pasiekti 100 % eksitonų panaudojimą. Be pritaikomo organiniuose šviesos dioduose, termiškai aktyvintą uždelstą fluorescenciją ir kambario temperatūros fosforescenciją pasižymintys spinduliai, dėl ilgos fluorescencijos gesimo trukmės dar gali būti panaudoti bio vaizdavimo ir sensorių srityse, pavyzdžiui deguonies koncentracijos nustatymui.

Šiame darbe pristatomi junginiai bis(trifluormetil)bifenil pagrindu su tokiais donoriniais fragmentais kaip karbazolas, dimetliakridanas ir fentiazinas. Bis(trifluormetil)bifenil akceptorius ir minėtieji donoriai pasirinkti naujų elektroaktyvių junginių, pasižyminčių termiškai aktyvintą uždelstą emisiją ir kambario temperatūros fosforescencijos reiškiniu. Darbui pasirinktas dviejų pakopų sintezės kelias, siekiant gauti tikslinius junginius. Ištirtos ir šiame darbe pristatomo terminės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės susintetintų junginių savybės. Junginių terminis stabilumas siekia 397–442 °C. Susintetintų darinių aukštos stiklėjimo temperatūros, esančios intervale 152–248 °C, todėl yra tinkami naudoti aktyviuose šviestukų sluoksniuose. Junginiai pasižymi grįžtama oksidacija ir redukcija. 9,9'-[2,2'-Bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) jonizacijos energija žemiausia – 5,05 eV. 9,9'-[2,2'-Bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) pasižymi kambario temperatūros fosforescencija, todėl gali būti naudojamas deguonies jutiklių struktūrose. Susintetinti junginiai spinduliuoja violetinės – mėlynos spalvų šviesą.

Kusas, Nerijus. Synthesis and Properties of Donor-acceptor Electroactive Compounds. Master's Final Degree Project / supervisor lekt. Rasa Keruckienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: *biphenyl, carbazole, phenothiazine, room temperature phosphorescence.*

Kaunas, 2021. 53 pages.

Summary

Organic luminescent materials have attracted increasing attention for their potential applications in the fields of organic light emitting diodes and sensors. Employment of materials exhibiting thermally activated delayed fluorescence and room temperature phosphorescence in the active layers of organic light emitting diodes has been stated to be very efficient, due to possible use of 100 % of excitons. In addition to organic diode applications, thermally activated delayed fluorescent emitters due to the long lifetime of fluorescence, and room temperature phosphorescent emitters are promising candidates for bio imaging and sensing of different analyte, such as oxygen.

In this work, bis(trifluoromethyl)biphenyl-based emitters with various donor moieties, such as carbazole, dimethylacridan, phenothiazine, are presented. Bis(trifluoromethyl)biphenyl acceptor and various donor fragments were chosen for the synthesis of novel electroactive compounds exhibiting thermally activated delayed emission and room temperature phosphorescence phenomena. A two-step synthetic route was chosen to obtain the target compounds. Thermal, photophysical, electrochemical, and photoelectrical properties of the compounds were analyzed and presented. Bis(trifluoromethyl)biphenyl-based emitters are suitable to be used in active layers of organic light emitting diodes due to the fact that thermal stability of the synthesized compounds reaches 397–442 °C together with glass-transition temperatures in the range of 152–248 °C. Compounds were found to be electrochemically stable with reverse oxidation and reduction. 9,9'-[2,2'-bis(trifluoromethyl)-biphenyl-4,4'-diyl]bis(phenothiazine) had the lowest ionization energy of 5.05 eV. 9,9'-[2,2'-bis(trifluoromethyl)-biphenyl-4,4'-diyl]bis(phenothiazine) also exhibits room temperature phosphorescence, thus this compound can be used in structure of oxygen sensors. Synthesized compounds emit violet – blue light.

Turinys

| | |
|------------------------------------------------------------------|-----------|
| Paveikslų sąrašas | 7 |
| Santrumpų sąrašas | 8 |
| Įvadas..... | 10 |
| 1. Literatūros apžvalga | 11 |
| 1.1. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai procesai..... | 11 |
| 1.2. Terminiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija | 12 |
| 1.3. Kambario temperatūros fosforescencija | 14 |
| 1.4. Bifenilo dariniai pasižymintys KTF | 15 |
| 1.5. Regimąja šviesa sužadinami KTF pasižymintys junginiai | 18 |
| 1.6. Kiti KTF pasižyminčių junginių pavyzdžiai | 19 |
| 1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas | 22 |
| 2. Eksperimentinė dalis | 23 |
| 2.1. Aparatūra | 23 |
| 2.2. Medžiagos..... | 24 |
| 3. Rezultatai ir jų aptarimas | 29 |
| 3.1. Sintezė | 29 |
| 3.2. Terminės savybės | 31 |
| 3.3. Elektrocheminės savybės..... | 34 |
| 3.4. Fotofizikinės savybės | 35 |
| 3.5. Rezultatų apibendrinimas | 45 |
| 4. Išvados | 46 |
| 5. Literatūra | 47 |
| Rezultatų sklaida | 53 |

Paveikslų sąrašas

| | |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----|
| 1 pav. Junginiai pasižymintys termiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija | 13 |
| 2 pav. TPO dariniai | 15 |
| 3 pav. Molekulinės TPB, BipyDpa, BipyTpa, PhenDpa, PhenTpa struktūros | 19 |
| 4 pav. Organiniai junginiai pasižymintys KTF | 21 |
| 5 pav. Junginių 2, 3 ir 4 TGA termograma | 31 |
| 6 pav. Junginių 2, 3 ir 4 DSK 2 kaitinimo termogramos | 32 |
| 7 pav. Panašios struktūros junginiai 6FCBP, CzB-FMPPI, <i>p, p'</i> -NPh ₂ , G1MP | 33 |
| 8 pav. Junginių 2 – 4 voltamperogramos | 34 |
| 9 pav. Junginių 2 – 4 sluoksnių fotoelektronų emisijos spektras..... | 35 |
| 10 pav. Junginių A – 2, B – 3, C – 4 absorbcijos (Abs), emisijos (PL) toluene ir sluoksniuose 77 ir 300 K temperatūroje ir fosforescencijos (PH) spektrai | 37 |
| 11 pav. Junginių 2 – A, 3 – B ir 4 – C tirpalų skirtinguose tirpikliuose fotoluminescencijos spektrai | 39 |
| 12 pav. Junginių 2 – A, 3 – B ir 4 – C fosforescencijos spektrai prieš ir po degazavimo | 40 |
| 13 pav. Junginių 2 – A ($\lambda_{\text{sužad.}} = 400 \text{ nm}$), 3 – B ($\lambda_{\text{sužad.}} = 380 \text{ nm}$) ir 4 – C ($\lambda_{\text{sužad.}} = 450 \text{ nm}$) praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5} M) liuminescencijos gyvavimo trukmės | 41 |
| 14 pav. Junginių 2 – A, 3 – B ir 4 – C sluoksnių 20 % Zeonex matricoje fotoluminescencijos spektrai prieš ir po degazavimo..... | 42 |
| 15 pav. Junginių 2 – A ($\lambda_{\text{sužad.}} = 400 \text{ nm}$), 3 – B ($\lambda_{\text{sužad.}} = 390 \text{ nm}$) ir 4 – C ($\lambda_{\text{sužad.}} = 440 \text{ nm}$) sluoksnių 20 % Zeonex matricoje fotoluminescencijos gesimo trukmės | 43 |
| 16 pav. Junginio 4 fosforescencijos maksimumo priklausomybės nuo deguonies koncentracijos atmosferoje spektras. FL – fluorescencija; KTF – kambario temperatūros fosforescencijaK | 44 |
| 17 pav. Junginio 4 Stern-Volmer grafikas | 44 |

Santrumpų sąrašas

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

λ – bangos ilgis

^1H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas

Abs – absorbcija

CDCl_3 – deuteriuotas chloroformas

CV – ciklinė voltamperometrija

d – dubletas

dd – dvigubas dubletas

DF – uždelstoji fluorescencija

DSK – diferencinė skenuojamojo kalorimetrija

E_A – elektroninis giminingumas

E_g – draustinės juostos plotis

I_P – jonizacijos potencialas

IR – infraraudonoji spektroskopija

ISC – interkombinacinė konversija

KTF – kambario temperatūros fosforescencija

M – molekulinė masė

m.d. – milijoninės dalys

MS – masių spektras

OLED – organinis šviestukas

PH – fosforescencija

PL – fotoluminescencija

PMMA – polimetilmetakrilatas

PVA – polivinilacetatas

RISC – grįžtamoji interkombinacinė konversija

s – singletas

TADF – termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija

TGA – termogravimetrinė analizė

T_{lyd} – lydymosi temperatūra

T_{st} – stiklėjimo temperatūra

TTA – tripletų – tripletų anihiliacija

UV – ultravioletinis, ultravioletinė

Įvadas

Spartus technologinis progresas organinių šviesos diodų srityje sulaukia vis didesnio susidomėjimo. Patrauklios naujųjų prietaisų charakteristikos kaip mažas svoris, mažas energijos suvartojimas ir lankstūs šviesos šaltiniai, šias medžiagas padaro patrauklias ne tik technologiniams milžinams, bet ir kasdieniams vartotojams. Siekis patobulinti esamą technologiją privedė prie brangių ir toksiškų metalų naudojimo. Problemos sprendimu galima laikyti termiškai aktyvintą fluorescenciją ir kambario temperatūros fosforescenciją pasižyminčių junginių atradimas.

Šių naujų medžiagų pagalba galima pasiekti aukštas prietaisų našumo vertes, nenaudojant sunkiųjų metalų. Be galimo pritaikymo šviestukuose, kambario temperatūros fosforescencija ir termiškai aktyvintą uždelstą fluorescenciją pasižymintys spinduoliai, dėl ilgos fluorescencijos gesimo trukmės, dar gali būti panaudoti bio vaizdavimo ir sensorių srityse, pavyzdžiui deguonies koncentracijos nustatymui. Junginiai bifenilo pagrindu pasižymi kaip efektyvūs ir perspektyvūs kambario temperatūros fosforescenciją pasižymintys junginiai, todėl šių junginių grupė verta tolimesnių tyrimų.

Darbo tikslas:

Karbazolil-, dimetildihidroakridinil-, ir fentiazinil- fragmentus turinčių trifluormetilbifenil- darinių sintezė ir savybių tyrimas.

Uždaviniai:

1. susintetinti donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius naujus organinius junginius;
2. eksperimentiniais metodais ištirti naujai susintetintų junginių savybes.

1. Literatūros apžvalga

1978 metais pradėta nauja puslaidininkių era, kuriai startuoti padėjo Tang ir VanSlyke, savo ankstyvuosiuose darbuose pristatę pirmuosius daug žadančius organinius šviesą skleidžiančius puslaidininkius (angl. organic light-emitting diodes, OLED) [1]. OLED – tai organinės puslaidininkiai prietaisai, dėl elektroliuminescencijos proceso skleidžiantys šviesą. Nuo tada OLED sulaukia vis didesnio dėmesio visame pasaulyje. OLED greitai pradėti naudoti daugybėje prietaisų, tokių kaip skaitmeninės kameros, GPS sistemos, telefonai ir daugelyje kitų, todėl šiomis dienomis dominuojančios OLED pritaikymo sritys yra ekranų ir apšvietimo technologijos [2]. Tokio ypatingo populiarumo OLED susilaukė dėl savo išskirtinių bruožų, lyginant su tradicinėmis ekranų technologijomis, pavyzdžiui, skystųjų kristalų ekranais ar net LED. Vienas iš OLED prietaisų bruožų yra mažas OLED technologija paremtų ekranų dydis [3]. Būdami mažesni ir gerokai lengvesni, OLED leido pradėti kurti gerokai mažesnius ir kompaktiškesnius prietaisus. Jie ne tik lengvesni, tačiau juos ir gerokai parasčiau gaminti, lyginant su kitų tipų ekranais. Kitas labai stiprus OLED bruožas yra tai, kad, lyginant su skystųjų kristalų ekranais, kuriems yra reikalingas papildomas apšvietimo šaltinis, OLED patys skleidžia šviesą. Dėl šios priežasties OLED ekranų ryškumas gali būti reguliuojamas labai plačiu diapazonu, nesulaukiant nepageidaujamų mirgesių. Taip pat, priešingai nei skystųjų kristalų ekranus, OLED ekranus galima stebėti iš įvairių kampų, nekintant vaizdo atspalviams, o jų energijos sunaudojimas yra gerokai mažesnis [4]. Būtent su OLED susijusios perspektyvos ir lėmė spartų šios technologijos vystymąsi. Intensyvūs tyrinėjimai vykdomi šioje srityje privedė prie našesnių ir grynesnių spalvų ekranų. Tolimesni OLED galimybių tyrinėjimai padėjo atsirasti lankstiems šviestuvams, permatomiems ar net sulankstomiems ekranams. OLED savybių visuma pritraukė didžiules įvairių technologinių įmonių investicijas, ko pasekoje stebimas netgi drastiškas elektros energijos suvartojimo sumažėjimas pasaulyje [5].

1.1. Fluorescenciniai ir fosforescenciniai procesai

OLED tipiškai skirstomi į fluorescuojančius ir fosforescuojančius prietaisus [2]. Fluorescencija – tai greitas relaksacinis procesas, kurio metu sužadinta molekulė yra sužadintoje singletinėje būsenoje iš kurios relaksuoja į pradinę singletinę būseną į aplinką išskleisdama energiją fotono pavidalu. Fosforescencija – tai ilgiau trunkantis relaksacinis procesas, asocijuojamas su molekulių relaksacija iš sužadintosios tripletinės būsenos į singletinę nesužadintąją būseną [6]. Toks perėjimas yra draustinio pobūdžio, tačiau singletinių ir tripletinių banginių funkcijų sąveika leidžia silpną, ilgai trunkantį emisinį perėjimą, kurį įgalina interkombinacinė konversija (angl. intersystem crossing, ISC). Kadangi krūvininkų rekombinacija OLED prietaisuose statistiškai sukuria vieną sužadintąją singletą trims sužadintiesiems tripletams, kvantinis fluorescencinio šviestuko našumas limituojamas iki 25 %, kas reiškia, jog yra prarandami 75 % tripletinių eksitonų [7]. Pirmosios kartos OLED emiteriai buvo fluorescencinio pobūdžio, todėl jų našumai buvo gana stipriai suvaržyti. Siekiant pagerinti jų našumus, pradėti naudoti fosforescenciniai šviestukai, kurie atvėrė kelią beveik 100 % vidiniam kvantiniam našumui, emisiniams procesams naudodami tiek singletinius, tiek tripletinius eksitonus. Šių prietaisų problema – dažniausiai tai yra sunkiųjų metalų kompleksiniai junginiai, kurie neretai yra labai brangūs ir sunkiai išgaunami [8]. Egzistuoja du keliai pašalinti sunkiųjų metalų kompleksus iš OLED prietaisų: pasitelkti fosforescencija kambario temperatūroje (KTF) pasižyminčias medžiagas arba naudoti medžiagas, kurios pasižymi uždelstosios fluorescencijos (angl. delayed fluorescence, DF) medžiagas.

KTF ir DF procesai teoriškai yra priešingi procesai. KTF našesnis žemesnėse temperatūrose, kai DF aukštesnėse. Norint stebėti DF, reikalinga padidinti molekulių vibracijas terminės energijos pavidalu taip spartinant grįžtamosios interkombinacinės konversijos procesą iš sužadintų lokalių tripletų į singletus. Fosforescenciniams procesams reikalinga žemesnė temperatūra, kurioje yra pašalinama neemisinių relaksacinių procesų iš sužadintųjų tripletų galimybė [9].

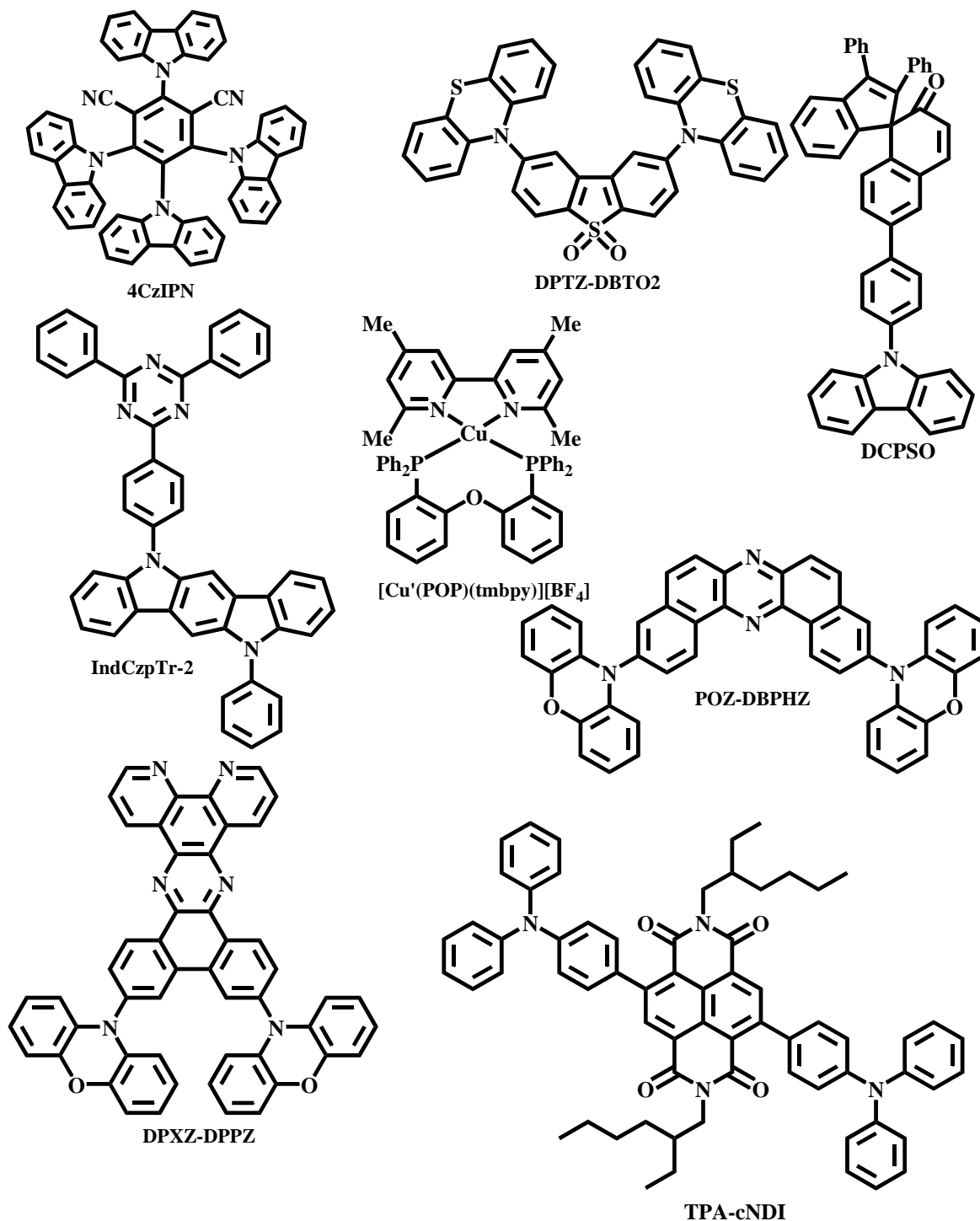
DF taip pat leidžia pasiekti beveik 100 % vidinį kvantinį našumą emisiniams procesams naudojant tripletinius eksitonus, tačiau, skirtingai nei fosforescencijos atveju, nėra reikalingas organinių junginių legiravimas sunkiųjų metalų atomais [10]. Yra dviejų tipų DF, pirmoji pavadinta P – tipo fluorescencija, kuri savo pavadinimą gavo nuo pireno – pirmojo junginio, kuriame užfiksuotas šis procesas [11]. Šio proceso metu dviejų gretimų molekulių tripletiniai eksitonai anihiliuoja vieni kitus, palikdami vieną molekulę sužadintoje singletinėje būsenoje, o kitą – pradinėje nesužadintoje singletinėje būsenoje. Šis procesas taip pat vadinamas tripletų – tripletų anihiliacija (angl. triplet–triplet annihilation, TTA) [2]. Pagrindinis šio proceso trūkumas yra žemas vidinis kvantinis našumas, siekiantis 20 – 50 %. Antrojo tipo DF yra vadinamoji E – tipo, pavadinta pagal eoziną, arba dar žinoma kaip termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija (angl. thermally activated delayed fluorescence, TADF) [9]. Tam, kad šis procesas vyktų, sužadintųjų singletų ir tripletų energijų vertės turi būti labai artimos [12]. Šiuo atveju molekulė geba pereiti iš sužadintosios tripletinės į sužadintąją singletinę būseną dėl terminės aktyvacijos ir grįžtamosios interkombinacinės konversijos (angl. reverse intersystem crossing, RISC). Tada molekulė relaksuoja iš sužadintosios singletinės būsenos ir išskleidžia fotoną. Maksimalus vidinis kvantinis TADF proceso našumas siekia 100 %.

1.2. Termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija

TADF pasižymintųjų junginių sritis vis dar yra labai jauna, tačiau literatūroje jau pristatyti šimtai prietaisų, kurie pasižymi šiuo reiškiniu, bei keli skirtingi mechanizmai, aprašantys vykstančius procesus. TADF emiteriai, sudaryti iš elektronų donorinių ir elektronų akceptorinių grupių, pasižymi mažu energetiniu skirtumu tarp singletų ir tripletų [13]. Pristatyti keli junginiai ir prietaisai, pavyzdžiui, 4CzIPN ir DPTZ-DBTO2 (**1 pav.**), pasižymintys labai aukštomis išorinio kvantinio našumo vertėmis, siekiančiomis iki 19 % [6, 7]. Šie rezultatai įrodo, jog efektyvus tripletinių eksitonų panaudojimas egzistuoja, o 100 % vidinis kvantinis našumas yra pasiekiamas. Svarbu paminėti tai, kad TADF prietaisų struktūra, lyginant su kitais yra labai paprasta, o prietaisai pasižymi ypatingai žemomis įsijungimo įtampomis siekiančiomis 2,7 V [16]. Tolimesni TADF sistemų tyrimai parodė $\pi\pi^*$ sužadintųjų būsenų svarbą hetero atomus turinčiuose π konjuguotuose junginiuose, kritiškai svarbią tripletų rolę ir labai mažus energetinius skirtumus krūvininkų pernašos būsenose (< 50 meV) [9 – 11]. Norint sukurti efektyvų TADF pasižymintį junginį, reikalinga jog singletiniai ir tripletiniai lygmenys būtų kuo artimesni, tam kad vyktų efektyvus RISC procesas. Kai tripletiniai eksitonai, dėl temperatūrinio suaktyvinimo, pereina į aukštesnę vibracinę lygmenį, kuris atitinka singletinį, turėtų įvykti RISC [11, 12]. Pagaminti prietaisai, kurių išorinis kvantinis našumas siekia daugiau nei 30 %, naudojant IndCzTr-2 (**1 pav.**) [21].

Nors jau aišku, kad TADF yra efektyvus procesas, leidžiantis panaudoti tripletus beveik 100 % efektyvumu, nenaudojant sunkiųjų metalų kompleksų, tačiau lieka atsakyti dar labai daug klausimų. Nėra nustatyta, kokias molekulės dizaino taisykles sekti norint gauti norimo specifinio bangos ilgio emiterius. Dauguma liuminoforų skleidžia žalią ir geltoną šviesą, kol efektyvių raudonų ir mėlynų šviestukų dar nelabai yra, tad vis dar reikalingi tyrimai nustatyti, kaip būtų galima kontroliuoti

skleidžiamos šviesos bangos ilgį ir kaip sukurti stabilius ir įvairiose srityse pritaikomus šviestukus. TADF šviestukų našumas kol kas yra mažesnis nei prietaisų, kurių sudėtyje yra naudojami sunkiųjų metalų kompleksai. Tai labiausiai įtakoja ilgai gyvuojančios sužadintosios būsenos TADF emiteriuose. TADF šviestukai tipiškai skleidžia šviesą žalios – geltonos spalvos zonoje, įskaitant tokius junginius kaip 4CzIPN, DPTZ-DBTO2, $[\text{Cu}'(\text{POP})(\text{tmbpy})][\text{BF}_4]$ (**1 pav.**) [6, 7, 14, 15]. Pristatyta ir efektyvių mėlynų TADF sistemų, tačiau kai kurių iš jų stabilumas yra labai ribotas [16 – 18]. Didžioji dalis oranžinių – raudonų spinduolių paremti antrachinono, spironaftalenono (DCPSO), fenazino (POZ-DBPHZ ir DPXZ-BPPZ) ir naftalendiimido (TPA-cNDI) akceptoriais (**1 pav.**) [19 – 23].

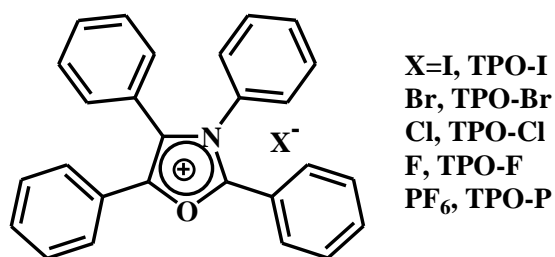


1 pav. Junginiai pasižymintys termiškai aktyvinta uždelstąja fluorescencija [6, 7, 14, 15, 19 – 23]

1.3. Kambario temperatūros fosforescencija

Dėl daugybės organinių medžiagų savybių, tokių kaip mažai energijos reikalaujantis apdorojimas, optinis skaidrumas, lankstumas ir aplinkai draugiškas utilizavimas, visiškai organiniai liuminoforai, pasižymintys KTF, turi didžiulį potencialą pritaikomumui įvairiose skirtingose sferose, pavyzdžiui, saugumo, informacijos saugojimo, optoelektronikoje, biologiniuose zonuose ir optiniuose jutikliuose [24 – 27]. Dėl ypatingai ilgos kai kurių liuminoforų fosforescencijos ir dvigubos emisijos (fluorescencija + KTF), šie junginiai gali būti panaudoti informacijos identifikacijai tamsoje (barkodų spausdinimas [36]) ar apšvietimui, dėl savo baltos emisijos [37]. Fosforescencijos jautrumas deguoniui gali būti pritaikytas deguonies jutikliams [38]. Nesuporuoti deguonies molekules sukintai gali sukelti sužadintųjų būsenų gesinimą, skatindami ISC iš singletų į tripletus [39]. Optiniai deguonies jutikliai pritaikomi daugybėje sričių, tokių kaip medicinoje, maisto technologijose, ar aerodinamikoje – slėgiui jautriems dažams, ir kt. [32, 33]. Organometalinių, aliuminio kompleksinių, bei neorganinių junginių dangos – labiausiai ištirti liuminescuojantys zondai [32, 34]. Nanosluoksniai, kurių sudėtyje yra cinko ir aliuminio, pasižymi geru dvigubo stimuliavimo atsaku ir aukštu jautrumu, tačiau dėl sluoksnių irimo laikui bėgant jų jautrumas mažėja [43]. Kumarino kompleksiniai junginiai rutenio pagrindu charakterizuojami ilgai gyvuojančiais sužadintais tripletais, dėl ko jų jautrumas deguoniui siekia 91,3 % [42], kai tuo tarpu iridžio pagrindo kumarino kompleksiniai junginiai pasižymi dar geresniu jautrumu deguoniui, siekiančiu 97 %, tačiau jų fotostabilumas labai mažas – per 20 minučių nuo apšvietimo šių junginių UV absorbcija sumažėja per 80 % [44]. Porėtos organinės indžio sluoksnių sistemos taip pat pasižymi greitu ir grįžtamu deguonies jutimu [45], tačiau šios sistemos turi ir didelių trūkumų: aukštą gamybos kainą, komplikotą sintezės kelią ar sluoksnių formavimą, kas, tuo tarpu, organinius KTF junginius verčia patrauklesniais, nes jų sintezė yra sąlyginai lengvesnė, o sluoksnių gamyba liejimo iš tirpalų metodais nėra tokia sudėtinga [38, 39]. Deja, dauguma organinių liuminoforų nepasižymi efektyvia fosforescencija kambario temperatūroje, dėl ISC arba dėl sparčiai vykstančios neemisinės ilgai gyvuojančių tripletų rekombinacijos, labiausiai sukeliama vibracinių efektų aukštose temperatūrose [40, 41]. Tačiau, kai kurie bemetaliniai organiniai junginiai pasižymi intensyvia KTF kristalinėje būsenoje, įterpti į polimerų matricas arba supramolekulinėse sistemose, kur vibraciniams efektams labai efektyviai užkertamas kelias [42, 43]. Be to, organinių KTF liuminoforų absoliutieji kvantiniai našumai (Φ_P) ir gesimo trukmės (τ_P) gali būti pagerintos racionalių KTF emiterių molekulių dizainu [52].

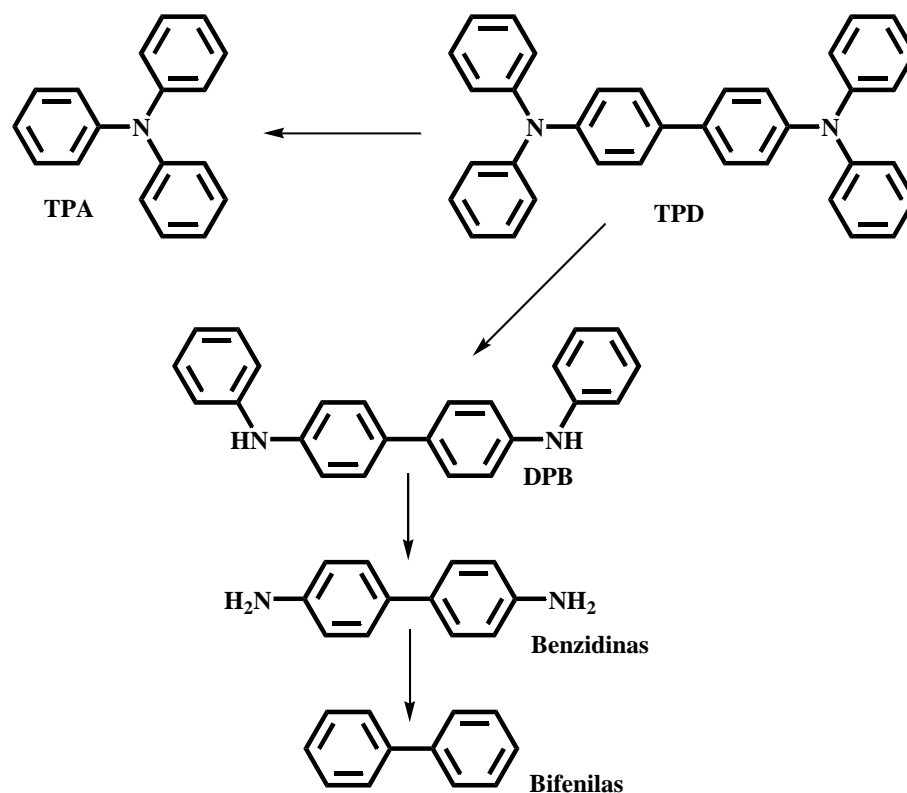
Pristatyta serija KTF liuminoforų su labai plačiu Φ_P (6,5–36 %) ir τ_P (44–201 ms) diapazonu, šie junginiai – serija organinės TPO druskos su skirtingais anijonais (**2 pav.**) [53]. Dibenzotiofeno ir fentiazino dariniai donoro – akceptoriaus – donoro struktūrose pasižymi 52 – 68 % Φ_P vertėmis, šiuos junginius patalpinus į Zeonex (cikloolefino polimero [54]) matricą, dėl ko šie junginiai yra vieni našiausių fentiazino pagrindo KTF spinduolių [55]. Anksčiau jau pranešta, kad fentiazino darinių liuminescencines savybes lemia stipri intermolekulinė krūvio pernaša, žyminti efektyvų tripletinių eksitonų panaudojimą per grįžtamąją interkombinacinę konversiją, dėl ko šie junginiai pasižymi termiškai aktyvintąją uždelstąją fluorescencija (angl. thermally activated delayed fluorescence (TADF)) [48, 49], kai tuo tarpu sustiprinta interkombinacinė konversija į tripletus ir susilpninti neemisiniai gesimai yra naudingi KTF [58]. Atsižvelgiant į visus šiuos pavyzdžius, galima teigti, jog tolimesnis organinių KTF spinduolių vystymas gali privesti prie didesnių Φ_P ir τ_P verčių, kurios yra labai svarbios technologiniam pritaikomumui.



2 pav. TPO dariniai [53]

1.4. Bifenilo dariniai pasižymintys KTF

KTF gali pasireikšti ir pigiose, gerai žinomose organinėse molekulėse. Geras pavyzdys yra tetra-N-fenilbenzidinas (angl. tetra-N-phenylbenzidine (TPD)). Pastarosios dažnai naudojamos kaip skylių pernašos medžiagos OLED šviestukuose, todėl jų fotofizikinės savybės yra labai gerai ištirtos [51, 52]. 2009 metais Tsuboi ir bendradarbiai ištyrė TPD molekules, paruošus sluoksnį ant stiklo liejimo iš tirpalų metodu, kur TPD paprasčiausiai buvo patalpintas į polistireno matricą, junginys pasižymėjo KTF [61]. Iki šiol pristatyta nemažai įvairių organinių molekulių pasižyminčių KTF, tačiau neretai šis reiškinys aptiktas atsitiktinai, medžiagų fotofizikinių savybių tyrimo metu, o diskusijos apie KTF reiškinį, toliau nei tik įvardinti jo buvimą, nebuvo plačiai tiriamos [53, 54]. Tam, kad būtų galima visapusiškai išnaudoti KTF pasižyminčių junginių savybes, reikalingas detalus KTF mechanizmo supratimas. Tai ypatingai svarbu amorfiniams organinių junginių sluoksniams, kurių struktūroje nėra sunkiųjų atomų. Todėl F. Fries ir S. Reineke, kartu su bendradarbiais savo darbe nagrinėja daug žadančią ir gerai žinomą medžiagą – TPD [63]. Savo darbe jie pristato seriją molekulių, kurios gali būti interpretuojamos kaip TPD fragmentai (**1 shema**). Atskiriant diamino fragmentus gaunamos dvi trifenilamino (TPA) molekulės. Taip pat darbe tiriamas N,N'-difenilbenzidinas (DPB), kuris gali būti suskaidytas iki benzidino, o vėliau iki bifenilo. Tiriant minėtų junginių sužadinimo spektrus, fluorescencijos ir fosforescencijos emisijas, autoriai pastebėjo, kad visi junginiai, savo struktūroje turintys bifenilo centrą, pasižymi pastovia KTF. Iš gautų duomenų daroma išvada, jog, siekiant susintetinti perspektyvius KTF pasižyminčius junginius, sintezei verta pradėti nuo bifenilo.



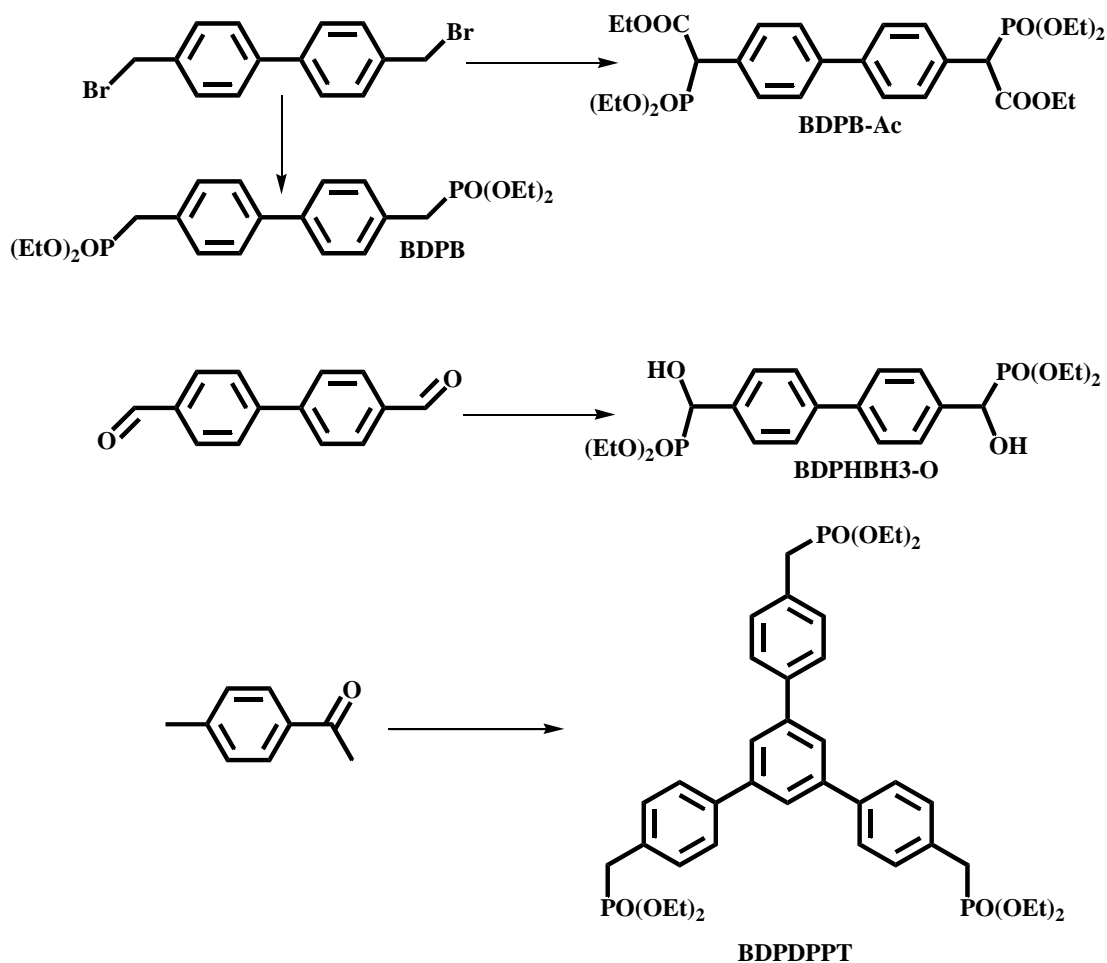
1 schema. TPD molekulės fragmentacija [63]

Medžiagos, pasižyminčios pastoviomis liuminescencijomis ir ilgomis gesimo trukmėmis traukia tyrėjų dėmesį [64]. Ilga fosforescencija prieš fluorescenciją turi didžiulį pranašumą siekiant išskaityti informaciją, nes laikas skirtas informacijos nuskaitymui yra gerokai ilgesnis.

Kitame savo darbe S. Reineke ir bendradarbiai pristato seriją bifenido darinių pasižyminčių ultra ilga kambario temperatūros fosforescencija (UKTF) [64]. Fosforescencijos patobulinimui pasirinkta liuminoforų patalpinimo į polimerinę matricą strategija. Toks sustangrinimo būdas ir susidarantys vandeniliniai ryšiai tarp emiterio ir jį supančios polimerinės matricos (svečio – šeimininko sistema) pagerina ISC, apriboja liuminescuojančios medžiagos molekulių vibracijas ir inhibuoja molekulių difuziją, kas ir patobulina jau esamą fosforescenciją. Darbe pristatoma nauja grupė organinių junginių, savo sudėtyje neturinčių halogenų, kurie pasižymi UKTF su gesimo trukmėmis ilgesnėmis nei 2 s. Tiriamieji susintetinti junginiai yra 4,4'-bis(diethylfosfonometil)bifenilas (BDPB) ir analogiški jo dariniai BDPB-OH ir BDPB-Ac. Šie junginiai pasižymi bifenido centru su diethylfosfonometil šoninėmis grupėmis. Be to, darbe tirtas terfenilo centrą turintis junginys (BDPDPPT).

Spinduolių sintezei pasirinkti skirtingi sintezės būdai (**1 schema**). BDPB susintetintas nukleofilinės substitucijos metodu, vadinamos *Michaelis – Arbuzov* reakcijos metu, kur 4,4'-bis(brommetil)bifenilas kaitinamas su triethylfosfitu ($P(OEt)_3$). Reakcijos išeiga – 95 %. BDPB-Ac gautas kelių pakopų sintezės metu. 4,4'-bis(brommetil)bifenilo nukleofilinė substitucija su kalio cianidu (KCN), kurios metu gautas dinitrilas, kuris sudaro diesterį esterifikacijos reakcijos metu su sieros rūgštimi (H_2SO_4) ir etanolium. Vėliau vykdomas *Wohl – Ziegler* brominimas su N-bromosukcinidimidu (NBS) ir azobisisobutironitrilu (AIBN). BDPB-Ac gaunamas brominto darinio nukleofilinės substitucijos $P(OEt)_3$ metu. Reakcijos išeiga – 7,4 %. BDPB-OH susintetintas elektrofiliniu diethylfosfito ($HPO(OEt)_2$) prijungimu prie 4,4'-bis(difenildikarboksialdehido) naudojant

KF ir Al₂O₃ kambario temperatūroje. Reakcijos išeiga – 43 %. BDPDPPT sintezė pradedama nuo 4'-metilacetofenono trimerizacijos, po kurios gautas junginys yra brominamas *Wohl – Ziegler* metodu ir galiausiai nukleofilinė brominto junginio substitucija su P(OEt)₃. Reakcijos išeiga – 38 %.



2 schema. BDPB, BDPB-Ac, BDPD-OH ir BDPDPPT sintezės kelias [64]

Liuminescencinių savybių tyrimui, junginiai patalpinti į polimetilmetakrilato (PMMA) ir Exceval polimerines matricas. Autoriai šias matricas pasirinko todėl, kad pastarosios turi funkciinių -OH grupių, dėl kurių tiriami junginiai su matricomis gali sudaryti tarpmolekulinius vandenilinius ryšius, kas, manoma, gali pailginti fosforescencijos gyvavimo trukmes.

Tyrimo metu nustatyta, kad prie bifenilo centro prijungti skirtingi pakaitai turi įtakos fosforescencijos gesimo trukmei. PMMA matricoje, junginius sužadinus 300 nm bangos ilgio šviesa, BDPB-OH pasižymėjo trumpiausia gesimo trukme – 750 ms), BDPB-Ac – 1740 ms, BDPB – 1880 ms, o ilgiausia fosforescencijos gesimo trukme pasižymėjo BDPDPPT – 2150 ms. Polimerinė matrica, į kurią patalpinti tiriamieji junginiai, taip pat turi įtakos fosforescencijos gyvavimo trukmei. Patalpinus junginius į Exceval matricą gesimo trukmės pailgėjo vidutiniškai per 400 ms.

Autoriai teigia, jog naudojant PMMA kaip šeiminką, o Exceval kaip deguonies barjerą, darbe aprašyti liuminoforai galėtų būti naudojami programuojamose liuminescuojančiose etiketėse, pavyzdžiui, pakavimo industrijoje ar kaip apsaugos nuo sukčiavimo priemonė. Kadangi emiterių sužadanimui reikalinga sąlyginai gilia UV spinduliuote, kuri nėra naudojama kasdieniauose

prietaisuose (banknotų patikros aparatuose, naudojamuose prekybos vietose), todėl šie junginiai galėtų būti naudojami kaip efektyvesnė apsaugos priemonė.

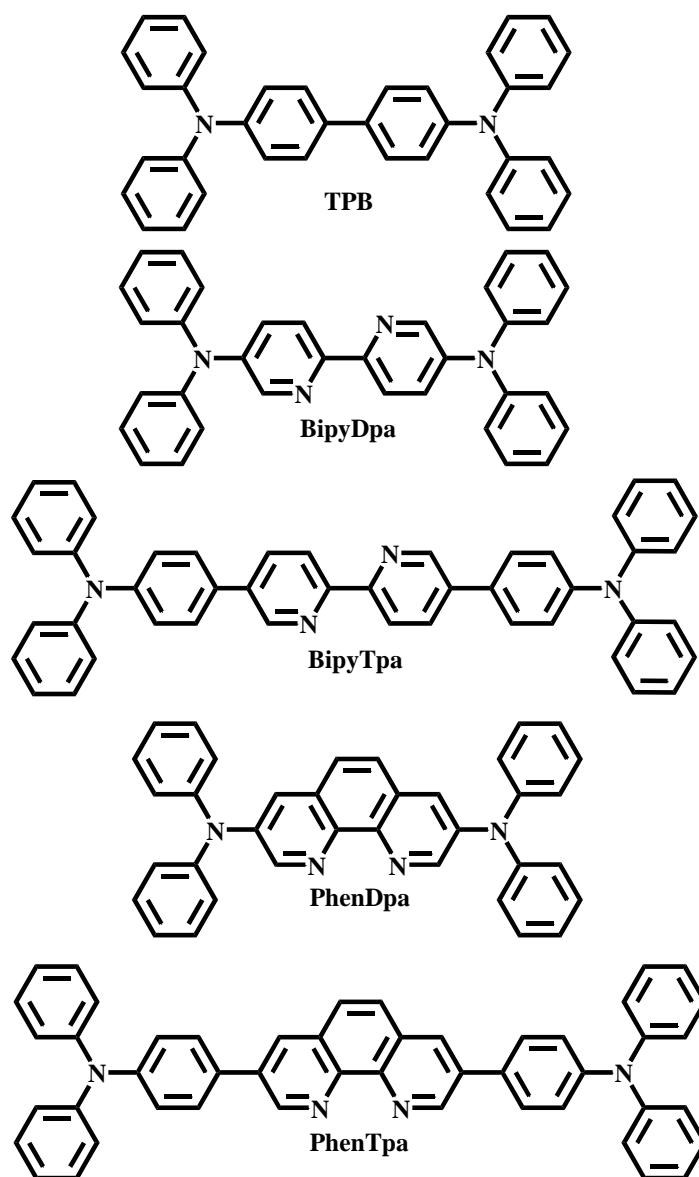
1.5. Regimąja šviesa sužadunami KTF pasižymintys junginiai

Dar viename savo darbe S. Reineke ir kt. pristato pirmuosius šviesa sužadintus KTF pasižymintys junginius [65]. Šiam darbui pasirinkti tetrafenilbendzidino (TPB) ir analogiški dariniai, kurių pagrindinė charakteristika yra bipiridino arba fenantrolino centras su difenilamino ar trifenilamino šoninėmis grupėmis (**3 pav.**). Bipiridino centras pasirinktas dėl to, kad azoto atomai gali pagerinti ISC procesą [32].

Junginių gauti trumpomis ir paprastomis reakcijomis. TPB susintetintas trifenilamino oksidacinės kopuliacijos metu su metansulfonrūgštimi ir chloranilu dichlormetane. BipyDpa, PhenDpa, BipyTpa ir PhenTpa atitinkamai gauti *Buchwald-Hartwig* ir *Suzuki-Miyaura* paladžio kopuliavimo reakcijų metodais.

Susintetinti junginiai patalpinti į PMMA matricą juos ištirpinant anizole, sumaišant su PMMA tirpalu ir padengiant ant kvarco substrato liejimo iš tirpalų metodu. Fotofizikinių savybių tyrimo metu autoriai nustatė, jog abu fenantrolino dariniai pasižymi plačiomis absorbcijos juostomis, siekiančiomis iki 420 nm. Tokio pločio absorbcijos juostos, leidžia efektyviai sužadinti junginius regimąja šviesa. Emisijos tyrimas parodė, jog junginiai pasižymi biliuminescencija, t.y. vienu metu vyksta fluorescencijos ir fosforescencijos reiškiniai.

Darbe pristatomas ir praktinis junginių panaudojimas. Dėl savo savybių pasirinkta panaudoti fenantrolino junginius. PhenDpa ir PhenTpa patalpinami į PMMA matricą ir papildomai dengiami PVA danga, kuri tik įgalina junginių naudojimą ore, tačiau niekaip kitaip neveikia junginių fotofizikinių savybių. Katik po pagaminimo PMMA sluoksniai savo sudėtyje turi molekulinio deguonies. Ši savybė labai svarbi informacijos spausdinimui vykdomam lokaliu fosforescencijos sužadimu. Tuo tikslu ant substrato patalpinama kaukė ir substratas apšviečiamas tam tikro bangos ilgio šviesa. Molekulės yra sužadintos ir tripletinės būsenos dalinai užpildomos ISC. Iš pradžių, sužadintieji tripletai gesinami molekulinio deguonimi, kurio yra sluoksnyje, bet gesinimo metu susidaro singletinis deguonis, kuris labai lengvai dalyvauja cheminėse reakcijose. Po kurio laiko, sureagavus visam deguoniui, apšviestose vietose dėl fosforescencijos išryškėja atspausdintas paveikslas, kuris stebimas nuo kelių valandų iki ilgiau nei vienos dienos, priklausomai nuo sluoksnio storio. Informacija, išsaugota sluoksnyje gali būti perrašyta. Tuo tikslu sluoksnis yra pakaitinamas. Aukštesnėse temperatūrose PVA, kaip deguonies barjeras, praranda savo savybes ir į PMMA sluoksnį patenka deguonies, kuris vėl gesina fosforescenciją. Toks informacijos ištrynimasis labai efektyvus, nes net ir sužadinant sluoksnį su labai intensyvia šviesa paveikslas nėra matomas. Atvėsinus sluoksnį procesą galima atkartoti, o substratu gali būti pasirinktos ir lanksčios medžiagos, tačiau, junginių fosforescencijos intensyvumas mažėja kelis kartus kartojant informacijos įrašymo procesą.

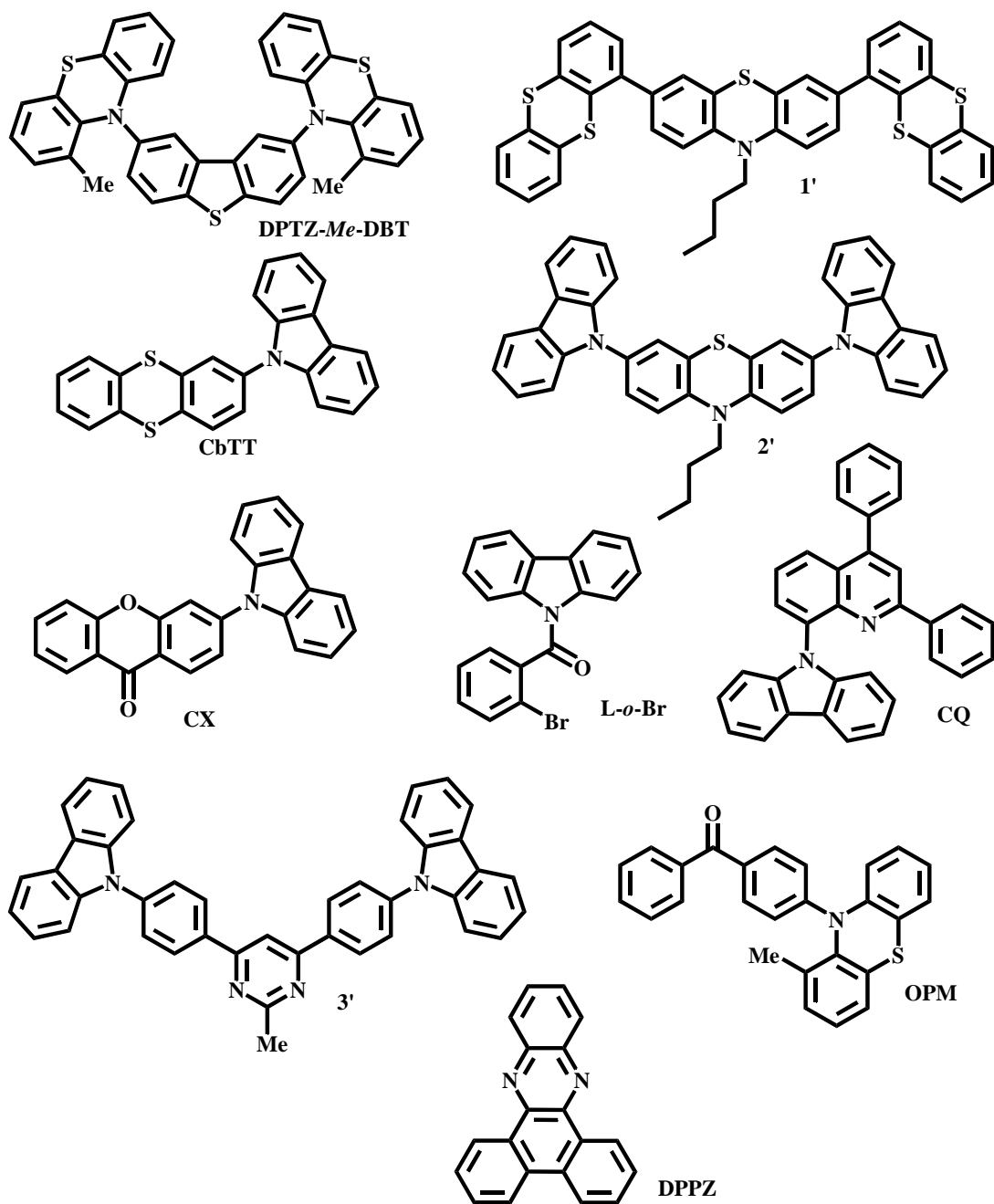


3 pav. Molekulinės TPB, BipyDpa, BipyTpa, PhenDpa, PhenTpa struktūros [65]

1.6. Kiti KTF pasižyminčių junginių pavyzdžiai

Siekiant sumažinti vibracijas prof. Bryce ir bendradarbiai ištyrė DBTZ-DBTO₂ (fentiazindibenzotiofenono-S,S-dioksidas (angl. phenothiazine–dibenzothiophene-S,S-dioxide) darinius [66], o Penfold ir Dias grupės sukūrė DPTZ-DBT darinius (**4 pav.** DPTZ-*Me*-DBT) [59, 60] pridėdami šonines grupes kaip erdvines kliūtis. Taip gautas molekulių rotacijos surakinimas, kas leidžia pasireikšti KTF. Vėliau buvo bandyti dar keli panašūs metodai, tačiau principas išlieka toks pats – stengiamasi naudoti vidinę krūvio pernašą siekiant pailginti fosforescencijos trukmę, tačiau tuo pačiu ir mažinti TADF proceso tikimybę į molekules įvedant erdvinius suvaržymus tarp elektronų donorinių ir elektronų akceptorinių molekulių fragmentų plokštumų. Kita vertus, esama organinių bimetalių KTF emiterių pavyzdžių, kurių struktūrose nebuvo pasitelkti erdviniai suvaržymai, arba šoninės grupės buvo pakankamai didelės, kad sulėtintų rotaciją pakankamai efektyviai, jog būtų galima stebėti kambario temperatūros fosforescenciją aukštesnėse temperatūrose. Keletas tokių junginių pavyzdžių, molekuleje turinčių tiantreno ir fentiazino grupes, buvo pristatyti Pander ir bendradarbių (**4 pav.** 1', CbTT ir 2') [61 – 63], kai Zhang ir bendradarbiai pristatė donoro-akceptorinio tipo junginį, turintį ksantono (angl. xanthone) centrą (**4 pav.** CX) [71]. Panašus molekulių dizainas pasirinktas ir naujos KTF medžiagos sintezei, pasižyminčiai

oranžiniai raudona KTF emisija. Karbazolo – chinolino dariniai (**4 pav. CQ**) susintetinti Bhattacharjee et. al. [72] pasižymėjo dviguba TADF/KTF ir oranžine KTF emisija, pritaikius panašius erdvinius suvaržymus kaip ir Penfold ir Dias darbe. Liu ir kt. pristatė galimybę kontroliuoti tripletų generavimo procesą ir pagerinti KTF kietojoje būsenoje, suformuojant N-benzoilkarbazolo darinių regioizometrines makrokristalų struktūras (**4 pav. L-o-Br**) [73]. KTF taip pat buvo stebima pirimidino dariniuose iširtuose Serevičiaus ir bendradarbių, kur buvo tiriami skirtingai karbazolu substituoti, pirimidino centro dariniai (**4 pav. 3'**) [74]. Šiame darbe sąsaja tarp konkrečios struktūros ir emisijos tipo nebuvo pastebėta. Konformacijos įtaka organinių molekulių fotofizikinėms sąvybėms ir jų stabilizavimas taikant erdvinius suvaržymus pristatyta Bryce ir bendradarbių [75]. Darbe analizuojami skirtingi fentiazino-benzofenono junginiai. Prijungus metilgrupę prie fentiazino donoro (**4 pav. OPM**) molekulė įgavo kvaziasinę konformaciją kristale, kas pagerino KTF. Lyginant, kai metilgrupė buvo prijungta prie akceptoriaus, molekulė įgavo kvaziekvatorinę konformaciją, kas pagerina TADF [75]. Vienas naujesnių junginių, fenazino darinys DPPZ (**4 pav.**) [76] buvo susintetintas Zhou et. al., kaip dvigubos fosforescencijos pavyzdys, kai medžiaga gali būti naudojama kaip vienamolekulinis baltos šviesos emiteris. Darbo autoriai teigia, kad kai kurie lengvi heteroatomai gali atlikti panašų vaidmenį, kaip ir sunkieji atomai, taip palengvinant ISC [76].



4 pav. Organiniai junginiai pasižymintys KTF [59 – 69]

1.7. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Nuo pat pirmų dienų OLED pasižymėjo savo universalumu. Galimybė naudoti aplinkai draugiškesnius ir gerokai našesnius apšvietimo sprendimus šią technologiją pastūmėjo link radikalių pokyčių tiek prietaisų struktūroje, tiek naudojamose medžiagose. Terminiškai aktyvinta uždelstą fluorescencija ir kambario temperatūros fosforescencija pasižymintys junginiai atvėrė kelią naujų junginių, kurių struktūrai nenaudojami brangūs ir sunkiai išgaunami sunkieji metalai, klasei. Šie junginiai pasižymi ne tik galimybe efektyviai panaudoti iki 100 % eksitonų, tačiau ir plačiu pritaikomumu. TADF junginiai gali būti naudojami kaip labai efektyvus apšvietimo sprendimas, o KTF pasižymintys dariniai be pritaikomumo OLED dar gali būti naudojami deguonies jutiklių, programuojamų etikečių gamybai, biovaizdavimui. Bifenilo dariniai tyrimų metu išryškėja kaip efektyvios ir perspektyvios KTF pasižymintys medžiagos, todėl šių junginių grupė verta tolimesnių tyrimų.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Aparatūra

Masių spektrometrija. Masių spektrai užrašyti *Waters ZQ 2000* masių spektrometru. Bandiniai paruošti kaip skiesti tiriamos medžiagos tirpalai ir jonizuoti naudojant elektropurkštuvinį jonizatorių. Masių spektrai pateikti (m/z).

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektroskopija. BMR ^1H spektrai užrašyti *Bruker Avance III* spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Spektro analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl_3) tirpaluose. Bandymuose naudotas tetrametilsilano (TMS, 0 m.d.) vidinis standartas.

IR spektroskopija. Junginių IR spektrai užrašyti *Vertex 70 Bruker* spektrometru. Matavimo diapazonas 600 – 3500 cm^{-1} , rezoliucija – 5 cm^{-1} per 32 skenavimus. IR spektrai pateikti kaip pralaidumo (angl. Transparency) (T) išreikšto procentais (%) priklausomybė nuo bangos ilgio (ν) išreikšto cm^{-1} . Bandiniai naudoti miltelių pavidalu.

Termogravimetrinė analizė (TGA) atlikta *TA Instruments Q50* aparatu. Kaitinimo greitis 20 $^\circ\text{C}/\text{min}$, azoto atmosferoje. 2–3 mg bandinys patalpintas į neuždarytą aliuminio keptuvėlę.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). DSK pasirinktas *TA DSC Q2000* diferencinis skenuojamasis kalorimetras. Kaitinimo ir šaldymo greitis 10 $^\circ\text{C}/\text{min}$, azoto atmosfera. 2–3 mg bandinys patalpintas į uždarytą keptuvėlę. Tuščia keptuvėlė naudota kaip palyginamoji.

UV-VIS absorbcija. Junginių praskiestų tirpalų (10^{-4} – 10^{-5} mol/l) ir plėvelių UV-VIS absorbcijos spektrai užrašyti *Avantes AvaSpec-2048XL* spektrometru su *Avantes AvaLight-DHc* šviesos šaltiniu. Spektrai užrašyti kambario sąlygomis.

Fotoluminescencija. Junginių praskiestų tirpalų (10^{-4} – 10^{-5} mol/l) ir plėvelių fotoluminescencijos spektrai užrašyti kambario temperatūroje *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru. Standartinis šviesos šaltinis – 450 W ksenono arkinė lempa. Praskiestų tirpalų (10^{-4} – 10^{-5} mol/l) ir plėvelių fotoluminescencijos kvantinės išeigos (QY) išmatuotos integruotąja sfera. Fosforescencijos spektrai užrašyti žemoje temperatūroje (77 K). Fluorescencijos gesimo trukmės registruotos *FLS980* spektrometru naudojant *PicoQuant LDH-D-C-375* lazerį kaip sužadinimo šaltinį. Bandiniai paruošti kaip ir UV-VIS absorbcijos matavimams. Spektrai pateikiami kaip normalizuoto intensyvumo (sant. vnt.) priklausomybė nuo bangos ilgio, nm.

Ciklinės voltamperometrijos (CV) kreivės užrašytos *micro-AUTOLAB III* aparatūra. Analizei naudota standartinė trijų elektrodų celė, naudojant darbinį anglies elektrodą, lyginamąjį Ag/Ag^+ ir standartinį platinos elektrodą. CV matavimų metu kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniame dichlormetane, o kaip vidinis standartas naudotas ferocenas.

Jonizacijos potencialas $I_{p(\text{CV})}$ (eV) apskaičiuotas pagal formulę [77]:

$$I_{p(\text{CV})} = 5,1 + E_{\text{oks (pr)}}$$

čia $E_{\text{oks (pr)}}$ – tiriamo junginio oksidacijos potencialas (eV) nustatytas iš voltamperogramos.

Elektroninis giminingumas $E_{A(CV)}$ (eV) apskaičiuotas pagal formulę [77]:

$$E_{A(CV)} = 5,1 + E_{\text{red (pr)}}$$

čia $E_{\text{red (pr)}}$ – tiriamo junginio redukcijos potencialas (eV) nustatytas iš voltamperogramos.

Draustinės juostos plotis E_g^{CV} , apskaičiuojamas iš voltamperogramos pagal formulę:

$$E_g^{CV} = I_{p(CV)} - E_{A(CV)}$$

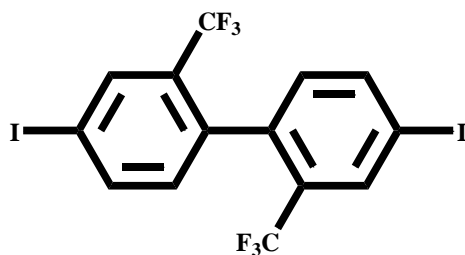
Elektronų fotoemisijos spektrometrija naudota nustatyti susintetintų junginių sluoksnių jonizacijos potencialų ($I_{p(PE)}$) vertes ore. Fotoelektroninės emisijos spektrui užrašyti paruošti junginių sluoksniai iš tolueno tirpalų ant švarių indžio alavo oksidu (angl. indium tin oxide (ITO)) dengtų stiklelių. Per paruoštus bandinius leista neigiama 300 V įtampa. Tyrimo metu, bandiniams apšviesti monochromatine šviesa, naudotas giliosios UV deuterio šviesos šaltinis *ASBN-D130-CM* ir monochromatorius *CM110 1/8 m*. Srovės, tekančios grandine apšvietimo metu, matavimui prie standartinio elektrodo prijungtas *A 6517B Keithley* elektrometras.

Jautrumas deguoniui. Deguonis ir azotas sumaišytas skirtingomis koncentracijomis naudojant dujų srauto reguliatorius *SmartTrak50* (azoto dujoms) ir *SmartTrak101* (deguoniui). Sumaišytas dujų srautas tiekiamas į uždara kamerą su tiriamos medžiagos bandinio laikikliu. Jautrumo deguoniui analizė atlikta registruojant fotoluminescencijos spektrus (spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS980* spektrometru. Tirtų bandinių fosforescencijos emisijos intensyvumo priklausomybė nuo deguonies koncentracijos išmatuota kambario temperatūroje (21 °C).

2.2. Medžiagos

2,2'-Bis(trifluormetil)bifenil-4,4'-diaminas, 18 – krauneteris – 6, 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas ir fentiazinas įsigyti iš Fluorochem. Druskos rūgštis (1 M) tirpalas, kalio jodidas, kalio karbonatas, bevandenis natrio sulfatas įsigyti iš Eurochemicals, varis – Sigma Aldrich. Organiniai tirpikliai įsigyti iš Merck ir Reachem, ir naudoti be papildomo paruošimo. Esant poreikiui tirpikliai džiovinti pagal standartinius metodus [78]. 3,6-Di-*tret*-butil-9H-karbazolas paruoštas pagal literatūroje aprašytą procedūrą [79].

4,4'-Dijodo-2,2'-bis(trifluormetil)bifenilas (1)



Junginys **1** susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodą [80]. 4 g (12,49 mmol) pradinio junginio ištirpinta 240 ml H₂O ir 80 ml 1M HCl tirpale. Junginiui ištirpus reakcijos mišinys ataušintas ledo vonelėje iki 0 °C. Ataušinus vykdyta diazotavimo reakcija į mišinį pridėjus 2,155 g (31,23 mmol) NaNO₂. Maišoma 20 minučių. Į reakcijos mišinį lėtai suberta 5,184 g (31,23 mmol) KI, vykdoma jodavimo reakcija, kurios trukmė 30 minučių. Reakcijos eiga stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas). Reakcijai pasibaigus produktas ekstrahuojamas DCM, ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄. DCM nudistiliuojamas. Produktas gryninamas sėsdinant iš heksano. Gauti baltos spalvos milteliai.

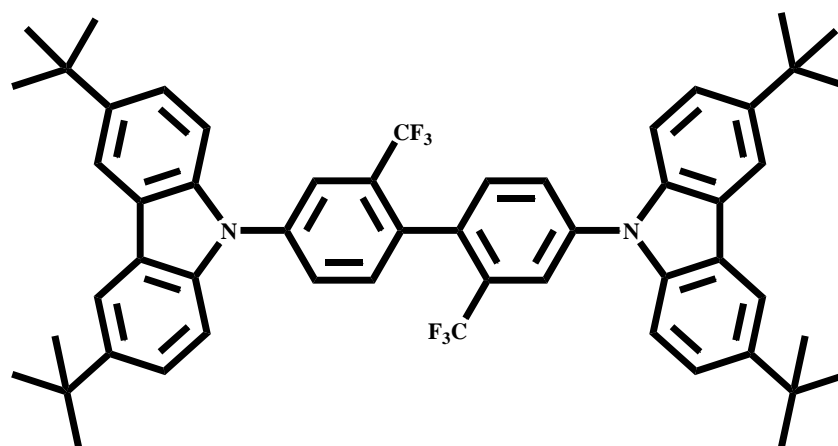
Išeiga: 70 % (4,716 g) (C₁₄H₆F₆I₂, M = 541,85 g/mol).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.07 (s, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H), 6.99 (d, *J* = 8.1 Hz, 2H).

IR ν, (cm⁻¹): 3072 (C-H Ar.), 1469, 1394 (C=C Ar.), 1120, 1053 (C-F), 902, 885, 830 (C-H Ar.).

MS (ESI) m/z: 541 ([M]⁺).

9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolas) (2)



Junginys **2** sintetintas naudojant *Ullmann*'o kopuliavimo metodą [81]. 1 g (1,85 mmol) junginio **1** ir 1,237 g (4,43 mmol) 3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolo ištirpinta *o*-DCB (10 ml). Į mišinį suberiamas 1,018 g (7,38 mmol) K₂CO₃ ir 0,049 g (0,18 mmol) tarpfazinio katalizatoriaus 18-krauneteris-6. Reakcijos inde sudaroma inertinė aplinka, per ją leidžiant azoto dujas, mišinys šildomas. Po 10 minučių į mišinį suberiama 0,256 g (4,06 mmol) Cu. Reakcija vykdoma inertinėje azoto aplinkoje 24 valandas, 180 °C temperatūroje. Reakcijos eiga stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu, kaip eluentą naudojant heksaną. Reakcijai pasibaigus, mišinys nufiltruojamas per celitą, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas iškristalinant iš heksano. Gaunami gelsvos spalvos kristalai T_{lyd} > 280 °C.

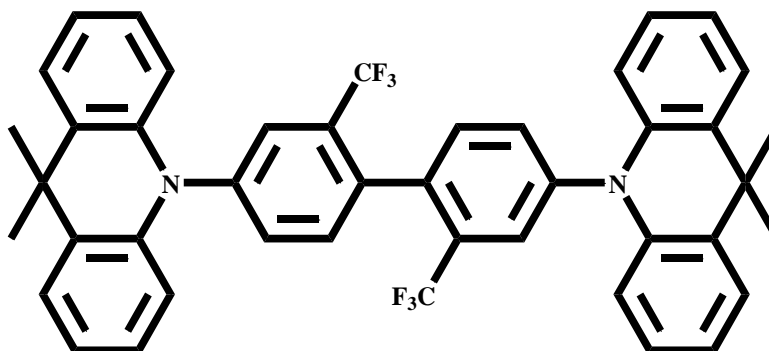
Išeiga: 62 % (0,969 g) (C₅₄H₅₄F₆N₂, M = 844,42 g/mol).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.18 (d, *J* = 1.5 Hz, 4H), 8.05 (d, *J* = 1.9 Hz, 2H), 7.86 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.84 (d, *J* = 2.0 Hz, 1H), 7.66 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 7.56 (d, *J* = 1.8 Hz, 1H), 7.54 (d, *J* = 1.8 Hz, 3H), 7.48 (s, 2H), 7.46 (s, 2H), 1.50 (s, 36H).

IR ν, (cm⁻¹): 2961, 2905, 2866 (C-H Alif.), 1754 (C-H Ar.), 1491 (C=C Ar.), 1364, 1295 (C-N), 1115, 1072 (C-F), 843, 814 (C-H Ar.).

MS (ESI), m/z: 844 ([M]⁺).

9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) (3)



Kaip ir medžiaga **2**, junginys **3** sintetintas *Ullmann* 'o kopuliavimo metodu [81]. Junginys **1** (0,5 g, 0,92 mmol) ir 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas (0,483 g, 2,31 mmol) ištirpinti 5 ml *o*-DCB. Į reakcijos mišinį suberiamas K_2CO_3 (0,636 g, 4,61 mmol) ir tarpfazinis katalizatorius 18-krauneteris-6 (0,024 g, 0,9 mmol). Mišinys šildomas 10 minučių, per reakcijos indą leidžiant azoto dujas, tada į mišinį suberiamas Cu (0,174 g, 2,77 mmol). Reakcija vykdoma 24 valandas, 180 °C temperatūroje, inertinėje azoto atmosferoje. Reakcijos eiga stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant heksaną-EA santykiu 9:1. Reakcijai pasibaigus, mišinys nufiltruojamas per celitą, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonelinės chromatografijos metodu, gryninimo metu naudojant eliuentus: heksanas, heksanas – EA santykiu 10:1, heksanas – EA santykiu 5:1. Išsėdinta iš metanolio, gaunami baltos spalvos milteliai.

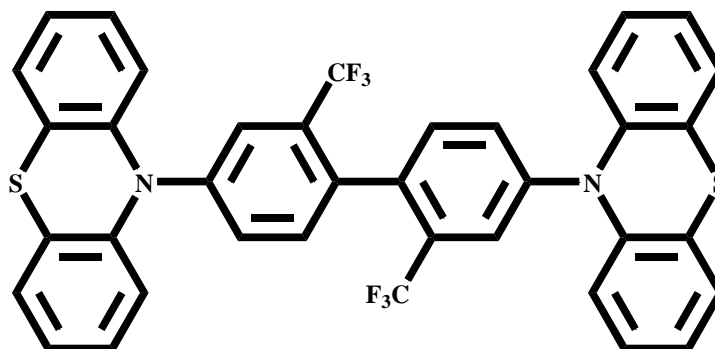
Išeiga: 16 % (0,102 g) ($C_{44}H_{34}F_6N_2$, $M = 704,26$ g/mol).

1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.08 (d, $J = 1.2$ Hz, 1H), 7.91 (s, 1H), 7.89 (s, 1H), 7.49 – 7.41 (m, 5H), 7.21 (dd, $J = 6.0, 3.6$ Hz, 2H), 6.97 (dd, $J = 28.0, 16.5$ Hz, 8H), 6.36 (s, 4H), 1.69 (s, 12H).

IR ν (cm^{-1}): 3058, 3033 (C-H Ar.), 2969, 2924, 2856 (C-H Alif.), 1738 (C-H Ar.), 1590, 1504, 1471, 1448, 1414 (C=C Ar.), 1372, 1315, 1259 (C-N), 1175, 1128, 1083, 1046 (C-F), 927, 825, 774, 663 (C-H Ar.).

MS (ESI), m/z : 735 ($[M + CH_3OH]^+$).

9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) (4)



Medžiaga **4** sintetinta analogišku metodu, kaip junginiai **2** ir **3** [81]. Junginys **1** (1 g, 1,85 mmol) ir fentiazinas (1,103 g, 5,54 mmol) ištirpinti *o*-DCB (10 ml). Į mišinį suberiama 1,273 g (9,23 mmol) K_2CO_3 ir 0,049 g (0,18 mmol) 18-krauneteris-6. Šildoma 10 minučių, per reakcijos indą leidžiant azoto dujas. Po 10 minučių į mišinį suberiamas 0,29 g (4,61 mmol) Cu, reakcija vykdoma 24 valandas, 180 °C temperatūroje, inertinėje azoto atmosferoje. Reakcijos eiga stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant heksaną. Reakcijai pasibaigus, mišinys nufiltruojamas per celitą, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonelinės chromatografijos metodu, gryninimo metu naudojant eliuentus: heksanas, heksanas – EA santykiu 10:1. Išsėdinama iš heksano, gaunami violetinės spalvos milteliai.

Išeiga: 59 % (0,746 g) ($C_{38}H_{22}F_6N_2S_2$, $M = 684,11$ g/mol).

1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$) δ 8.14 (s, 2H), 7.97 (s, 2H), 6.92 (m, 10H), 6.39 (m, 8H).

IR ν , (cm^{-1}): 3117, 3101 (C-H Ar.), 1756 (C-H Ar.), 1573, 1460, 1440 (C=C Ar.), 1373, 1302, 1233 (C-N), 1175, 1127, 1054 (C-F), 957, 922, 820, 773, 741 (C-H Ar.), 649 (C-S).

MS (ESI), m/z : 684 ($[M]^+$).

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Sintezė

Junginių **2**, **3** ir **4** sintezės kelias pateiktas **3** *scheme*je. Junginys **1** susintetintas naudojant dvipakopę reakciją. Pirmoji pakopa yra diazotavimo reakcija. Pradinis junginys ištirpintas 240 ml H₂O ir 80 ml 1M HCl tirpale. Gautas tirpalas ataušintas ledo vonelėje iki 0 °C į reakcijos mišinį lėtai beriant natrio nitritą. Mišinys paliktas maišyti 20 minučių. Antroji pakopa – gauto diazotinto junginio jodimas. Tam tikslui į reakcijos mišinį lėtai subertas kalio jodidas. Reakcijos mišinys maišomas 30 minučių. Gautas 4,4'-dijodo-2,2'-bis(trifluorometil)bifenilas (**1**). Reakcijos išeiga – 70 %.

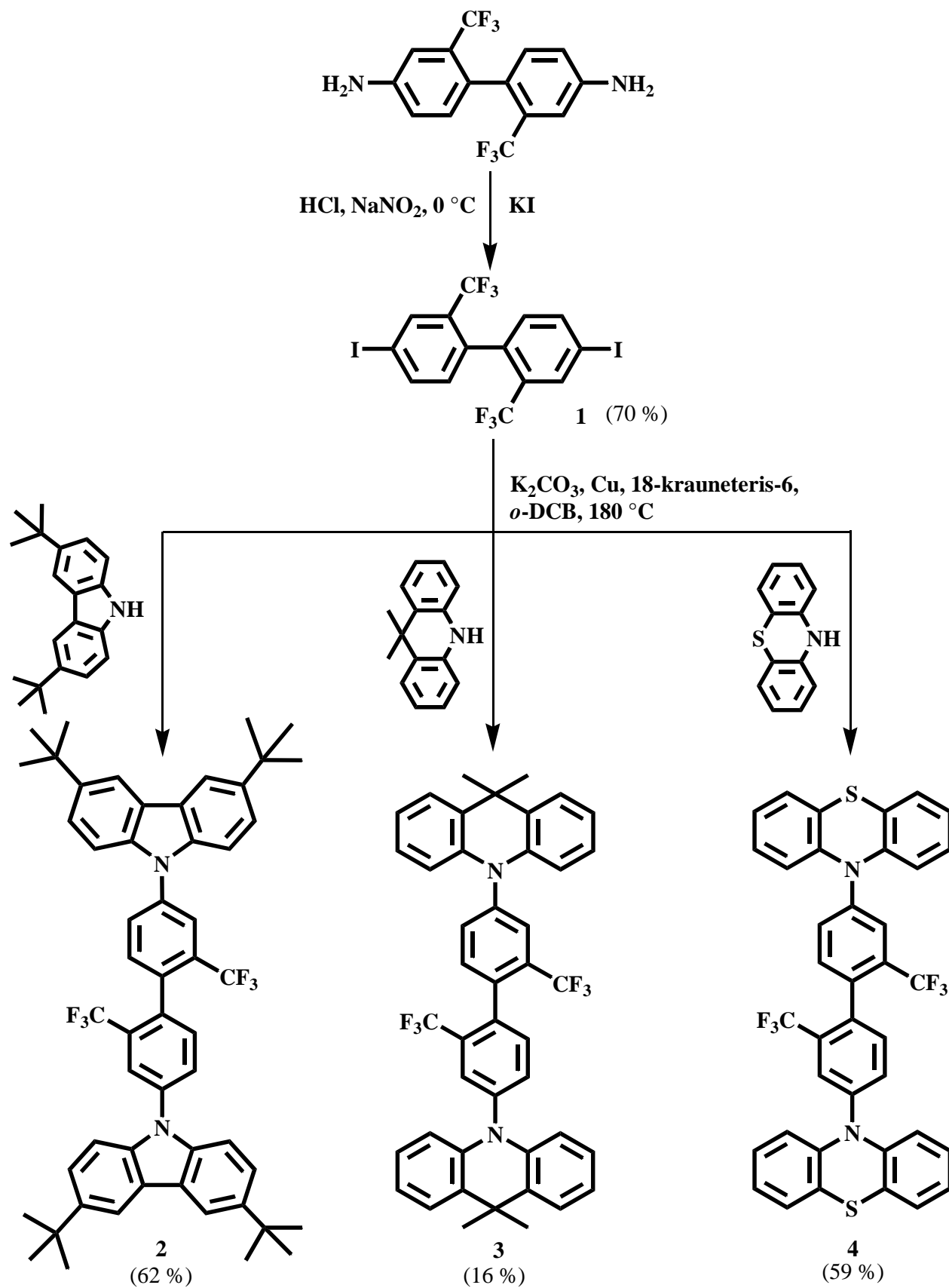
Junginiai **2**, **3** ir **4** gauti prie tarpinio junginio **1** prijungiant 3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolo, 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino ir fentiazino pakaitus *Ullmann'o* kopuliavimo metodu. Tam tikslui tarpinis junginys **1** ir atitinkamas pakaitas ištirpinti *o*-DCB. Ištirpus į reakcijos mišinį suberiamas kalio karbonatas ir tarpfazinis katalizatorius 18-krauneteris-6. Reakcijos mišinys šildomas. Po 10 minučių suberiamas varis. Reakcija vykdoma 180 °C temperatūroje 24 valandas. Gauti junginiai 9,9'-[2,2'-bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diil]bis(3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolas) (**2**), 9,9'-[2,2'-bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diil]bis(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) (**3**) ir 9,9'-[2,2'-bis(trifluorometil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) (**4**). Susintetintų junginių reakcijos išeigos: **2** – 62 %, **3** – 16 % ir **3** – 59 %. Junginių struktūros patvirtintos ¹H BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

¹H BMR spektruose (**1** – **4** junginiai) bifenilo fragmento protonų signalai išsidėsto 6,99 – 8,07 m.d. srityje. Junginio **2** atveju ¹H BMR spektre matomi nauji signalai, kurie persidengia su bifenilo signalais ir pasiskirsto 8,18 – 7,46 m.d. intervale. Šie signalai priskiriami karbazolo fragmentų protonams. 1,50 m.d. atsiradusi ryški smailė priskiriama *-tret*-butil grupių protonams. Junginio **3** ¹H BMR spektre signalai yra 8,08 – 6,36 m.d. intervale. 1,69 m.d. stebima smailė, kurioje užfiksuoti -metil grupių protonai. Junginio **4** ¹H BMR spektras – 8,14 – 6,39 m.d.

Užrašyti pradinio (bifenilamino) ir **1** – **4** junginių IR spektrai. Junginio **1** spektre, lyginant su bifenilamino spektru, nelieka amino grupėms būdingų smailių (3443, 3338, 3222 cm⁻¹). Galutinių junginių **2** – **4** IR spektruose atsiranda su naujai įvestais fragmentais susiję signalai. Junginio **2** atveju atsiranda smailės: 3058, 3033 (C-H Ar.), 2961, 2905, 2866 (C-H Alif.), 1754 (C-H Ar.), 1491 (C=C Ar.), 1364, 1295 (C-N) cm⁻¹. Junginio **3** spektre naujos smailės: 2969, 2924, 2856 (C-H Alif.), 1590, 1504, 1471, 1414 (C=C Ar.), 1372, 1315, 1259 (C-N) cm⁻¹. Junginio **4** IR spektrą charakterizuojantys nauji pikai: 3117, 3101 (C-H Ar.), 1573, 1460, 1440 (C=C Ar.), 1373, 1302, 1233 (C-N), 649 (C-S) cm⁻¹.

Masių spektruose junginių **2** – **4** molekulinį jonų signalai sudaro 100%.

Gautieji junginiai pasižymi tirpumu įprastuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip chloroformas, tetrahidrofuranas, toluenas.



3 schema. Junginių 2 – 4 sintezė

3.2. Terminės savybės

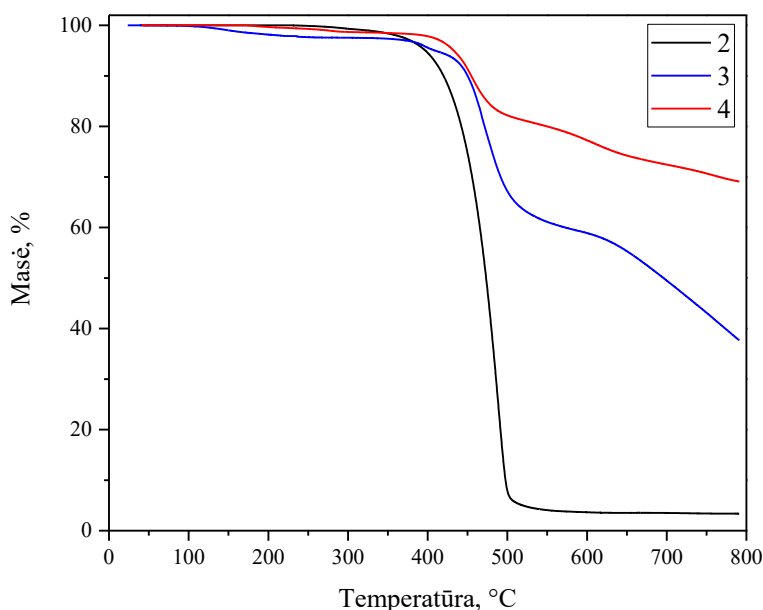
Kad tiksliniai junginiai galėtų būti panaudojami optoelektronikos prietaisuose, pavyzdžiui, organiniuose šviestukuose, turi būti nustatytas junginių terminis stabilumas bei morfologiniai virsmai. Junginių terminis stabilumas nurodo temperatūrinę ribą iki kurios junginys gali būti efektyviai naudojamas organiniame šviestuke. Tai labai svarbu ir todėl, kad žemiausio terminio stabilumo individualus sluoksnis organiniame šviestuke lemia viso šviestuko terminį stabilumą. Junginių gebėjimas sudaryti stabilus amorfinius stiklus taip pat yra svarbi terminė organinių junginių naudojamų OLED savybė. Junginių gebėjimas sudaryti stabilus amorfinius stiklus nustatomas tiriant stiklėjimo temperatūrą T_{st} . Kuo aukštesnė stiklėjimo temperatūra, tuo morfologiškai stabilesnis tiriamas junginys. Aukšta T_{st} vertė yra labai svarbi liuminoforų naudojamų OLED struktūrose charakteristika, parodanti, kad panaudojus šį morfologiškai stabilų junginį OLED struktūroje, galima tikėtis ilgaamžiško šviestuko [82]. Tuo tikslu junginių **2**, **3** ir **4** terminės savybės analizuotos termogravimetrinės analizės (TGA) metodu siekiant nustatyti terminį junginių stabilumą ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu, kuris parodo morfologinius virsmus palaiptamui kaitinant ($10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$) ir šaldant susintetintus junginius. Terminių junginių analizių rezultatai pateikti **1 lentelėje**.

1 lentelė. Junginių **2**, **3** ir **4** terminės charakteristikos.

| Junginys | T_{lyd} , $^{\circ}\text{C}$ | T_{st} , $^{\circ}\text{C}$ | $T_{des-5\%}$, $^{\circ}\text{C}$ |
|----------|--------------------------------|-------------------------------|------------------------------------|
| 2 | 287 | 152 ^a | 397 |
| 3 | - | 248 ^a | 442 |
| 4 | - | 172 ^a | 433 |

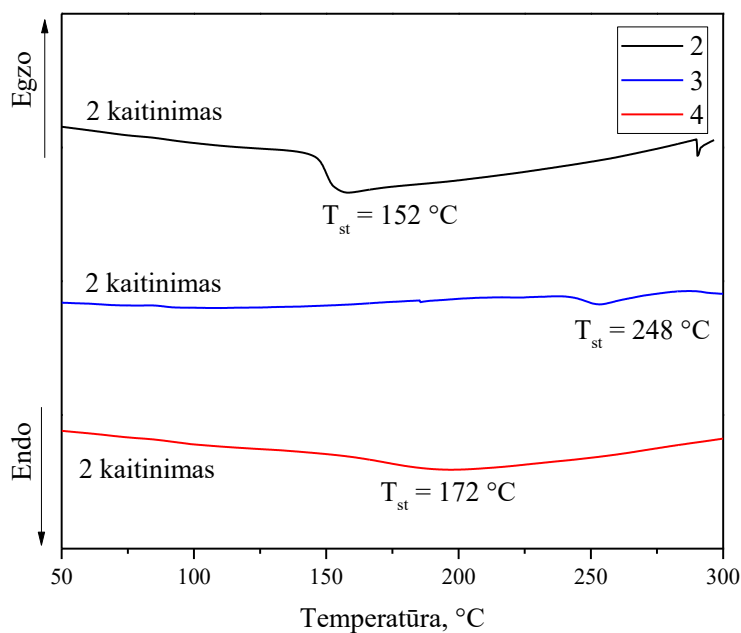
T_{lyd} – lydimosi temperatūra; T_{st} – stiklėjimo temperatūra; $T_{des-5\%}$ - 5% junginio masės netekimo temperatūra; a – nustatyta II kaitinimo metu.

Junginiai pasižymi terminiu stabilumu. 5 % masės nuostoliai stebimi 397 – 442 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje (**5 pav.**). Aukštesnėje nei 400 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje junginys **2** sublimuojasi.

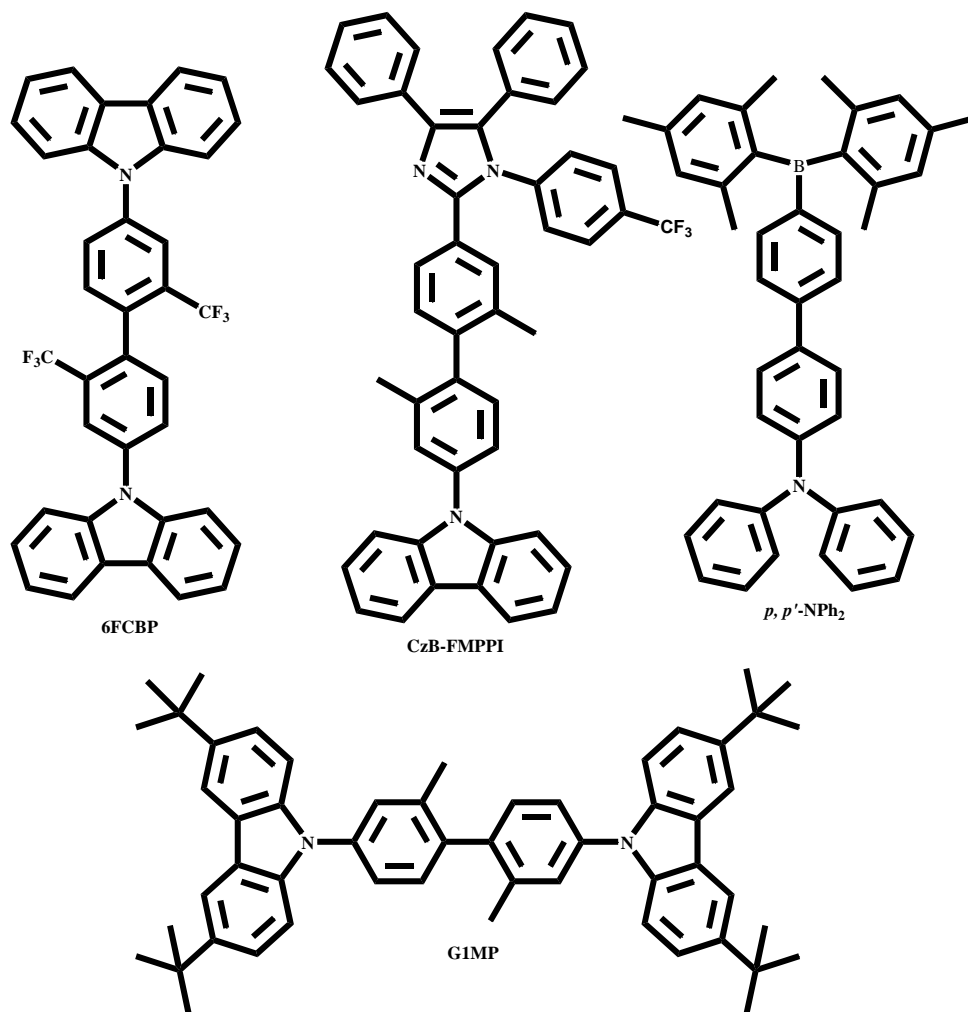


5 pav. Junginių **2**, **3** ir **4** TGA termograma

Susintetintas junginys **2** išskirtas kaip kristalinė medžiaga, tai įrodo DSK analizės pirmojo kaitinimo metu stebimas lydymasis, vykstantis 287 °C temperatūroje. Iš DSK termogramų matoma, jog junginiai **3** ir **4** išskirti kaip amorfinės medžiagos. Gautieji junginiai sudaro morfologiškai stabilius stiklus, pasižyminčius aukštomis stiklėjimo temperatūromis, kurios išsidėsto intervale nuo 155 iki 248 °C (**6 pav.**). Junginių **2** – **4** terminės savybės panašios į straipsniuose aprašomų panašios struktūros organinių junginių terminės savybes (**7 pav.**), kurių T_{st} išsidėsto intervale nuo 135 iki 232 °C ir kurių $T_{des-5\%}$ - 348 – 414 °C [3, 6 – 8]. Apibendrinant terminės savybes galima daryti išvadą, jog junginiai **2** – **4** tinkami sluoksnių formavimui vakuuminio užgarinimo būdu [84].



6 pav. Junginių **2**, **3** ir **4** DSK 2 kaitinimo termogramos

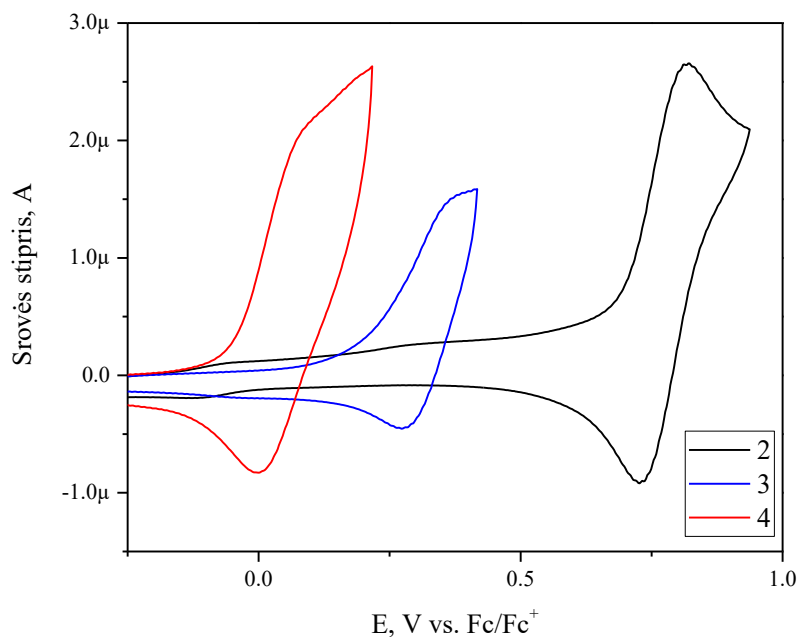


7 pav. Panašios struktūros junginiai 6FCBP [80], CzB-FMPPI [83], *p, p'*-NPh₂ [84], G1MP [85].

3.3. Elektrocheminės savybės

Elektrocheminių savybių tyrimu nustatomos svarbios organinių junginių charakteristikos: jonizacijos potencialo ir elektroninio giminingumo energetiniai lygmenys, bei draustinės juostos plotis tarp jų [86]. Ištyrus elektrochemines savybes taip pat galima spręsti ir apie tiriamos medžiagos ilgaamžiškumą vykstant serijai oksidacijos – redukcijos reakcijų [87].

Junginių **2–4** elektrocheminės savybės nustatytos ciklinės voltamperometrijos metodu. Analizės metu naudotas feroceno standartas. Nustatyta, kad gautieji junginiai **2–4** pasižymi elektrocheminiu stabilumu, kartojant oksidacijos – redukcijos ciklą junginio voltamperograma išlieka nepakitusi. Voltamperogramose stebimas grįžtamasis oksidacijos – redukcijos procesas (**8 pav.**).



8 pav. Junginių **2 – 4** voltamperogramos

Jonizacijos potencialų $I_{p(CV)}$ ir elektroninio giminingumo $E_{A(CV)}$ vertės apskaičiuotos iš voltamperogramų nustatčius junginių **2 – 4** oksidacijos potencialus. $I_{p(CV)}$ vertės išsidėsto intervale nuo 5,05 iki 5,75 eV, o $E_{A(CV)}$ vertės yra nuo -2,95 iki -2,76 eV. Rezultatai pateikiami **2 lentelėje**.

2 lentelė. Junginių **2 – 4** elektrocheminės savybės

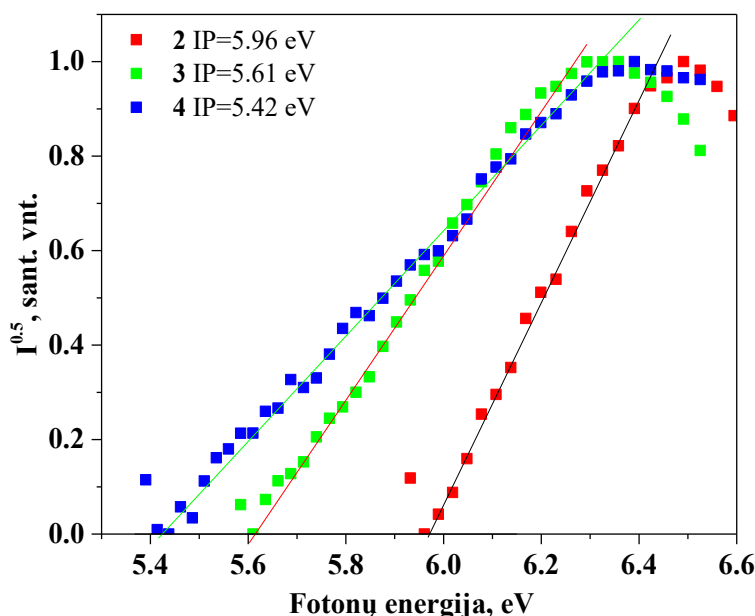
| Junginys | E_{oks}^{onset} , V ^a | $I_{p(CV)}$, eV ^b | $I_{p(PE)}$, eV ^c | $E_{A(CV)}$, eV ^d | E_g^{CV} , eV ^e | E_g^{opt} , eV ^f |
|----------|------------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|
| 2 | 0,69 | 5,79 | 5,96 | -2,76 | 3,03 | 3,45 |
| 3 | 0,11 | 5,21 | 5,61 | -2,95 | 2,26 | 3,57 |
| 4 | -0,05 | 5,05 | 5,42 | -2,85 | 2,20 | 3,00 |

^a oksidacijos potencialas vs. FC/FC⁺; ^b $I_{p(CV)} = 5,1 + E_{oks (pr)}$ [77]; ^c jonizacijos potencialas, nustatytas iš elektronų fotoemisijos spektro; ^d $E_{A(CV)} = 5,1 + E_{red (pr)}$ [77]; ^e draustinės juostos plotis, apskaičiuotas iš voltamperogramos $E_g^{CV} = I_{p(CV)} - E_{A(CV)}$; ^f draustinės juostos plotis, nustatytas iš absorbcijos juostos krašto $E_g^{opt} = \frac{1240}{\lambda_{abs}}$.

Junginių **2 – 4** E_A vertės artimos tarpusavyje dėl visoms medžiagoms bendros elektronų akceptorinės grupės. Aukščiausia $I_{p(CV)}$ verte pasižymi junginys **2** – 5,79 eV, o žemiausia $I_{p(CV)}$ nustatyta junginiui **4** – 5,05 eV. $I_{p(CV)}$ verčių skirtumas priskiriamas skirtingom elektronų donorinėms grupėms. **1**

junginio 3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolinės grupės yra silpniausia sintezės metu prijungtos elektronų donorinės grupės, o **4** junginio atveju prijungtos fentiazininės grupės pasižymi stipriausiomis elektronų donorinėmis savybėmis.

Iš junginių **2** – **4** elektronų fotoemisijos spektrų (**9 pav.**) nustatytos $I_{P(PE)}$ vertės, kurios yra nežymiai didesnės nei $I_{P(CV)}$ vertės, ir išlaikančios jonizacijos potencialo verčių priklausomybę nuo prijungtų donorinių grupių dėsningumus. $I_{P(PE)}$ vertės parodo, jog junginiai **2** – **4** yra stabilūs ore [88].



9 pav. Junginių **2** – **4** sluoksnių fotoelektronų emisijos spektras

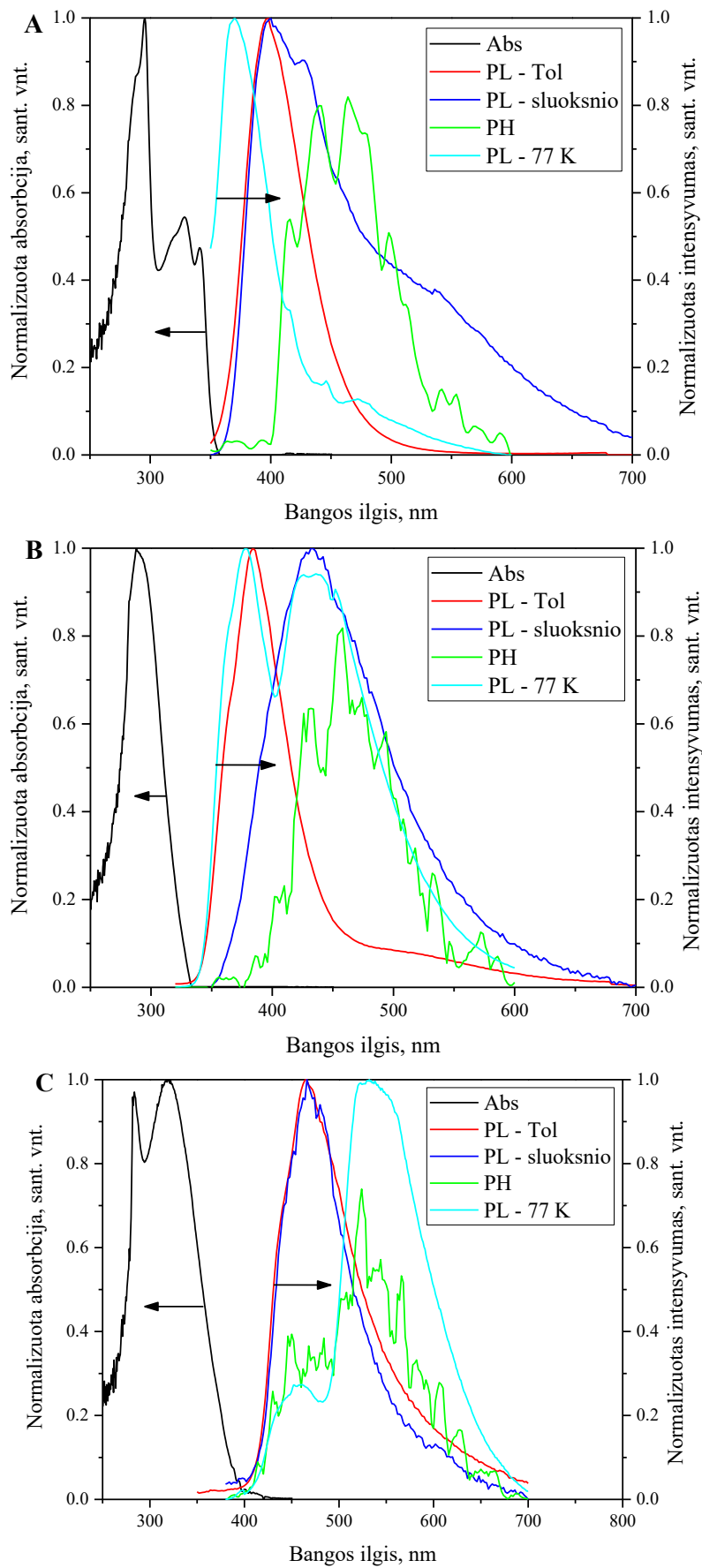
Draustinės juostos plotis (E_g) nurodo energetinį skirtumą tarp HOMO (angl. highest occupied molecular orbital) ir LUMO (angl. lowest unoccupied molecular orbital) lygmenų. E_g^{CV} vertė, apskaičiuota iš voltamperogramos, parodo, kiek energijos reikės norint sužadinti molekulę elektriniu būdu, o E_g^{opt} , vertės, nustatomos iš absorbcijos juostos krašto, parodo, kokią energiją fotonų pavidalu turi sugerti molekulės, kad pereitų į sužadintą būseną [89]. Didžiausia E_g^{CV} verte pasižymi junginys **2**, o mažiausia – junginys **4**, kas reiškia, jog junginiui **4** reikalinga mažiausia energija, tam kad pereitų į sužadintą būseną. Didžiausia E_g^{opt} vertė – **3** junginio, mažiausia – **4** junginio. E_g^{opt} vertės yra didesnės nei E_g^{CV} , iš to galima daryti išvadą, kad junginių **2** – **4** sužadimui fotonais, reikalinga didesnė energija, nei elektriniu būdu.

Junginių **2** – **4** elektrocheminės savybės palygintos su panašios struktūros junginių, pavaizduotų **7 paveiksle**, elektrocheminėmis savybėmis. Publikacijose aprašomų junginių I_p vertės išsidėsto intervale nuo 5,20 iki 5,98 eV, o E_A vertės – nuo -2,41 iki -1,90 eV, E_g – nuo 3,16 iki 3,57 eV. Junginio **2** elektrocheminės savybės panašiausios į publikuojamų panašių junginių, tačiau junginių **3** ir **4** E_g vertės yra gerokai mažesnės, nei aprašytų publikacijose.

3.4. Fotofizikinės savybės

UV absorbcija – tai energijos sugėrimas šviesos kvanto pavidalu organinėje molekulėje. Kvanto absorbcijos metu valentiniai elektronai pereina iš nesužadintosios į sužadintą būseną. Tai reiškia, jog UV absorbcijos spektruose galima registruoti elektronų šuolius, vykstančius molekulėje [89].

Užrašius junginių **2** – **4** praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5}M) UV absorbcijos spektrus (pavaizduoti **10 pav.**), matyti, jog junginio **2** absorbcijos juostos kraštas siekia 359 nm, junginio **3** – 337 nm, o junginio **4** – 402 nm. Spektrai yra panašaus pobūdžio dėl sąlyginai sutampančių molekulių struktūrų ir panašaus ilgio π -konjuguotų grandinių ilgio. Skirtingas absorbcijos juostos krašto vertės ir stebimus absorbcijos maksimumus lemia skirtingi pakaitai 4,4' padėtyse bifenilo dariniuose. Lyginant junginių **2** – **4** UV absorbcijos spektrus su 4,4' padėtyse esančių fragmentų absorbcijos spektrais, pastebima, kad **2** – **4** UV spektrai beveik atitinka donorinių fragmentų UV absorbcijos spektrus [3, 12, 13]. Toks spektrų sutapimas reiškia, jog junginių **2** – **4** UV absorbcines savybes ir elektronų šuolius lemia donoriniuose fragmentuose vykstantys lokalūs sužaditimai. Junginių absorbcijos spektrai būtų priskiriami $\pi - \pi^*$ elektronų šuoliui [3, 12].



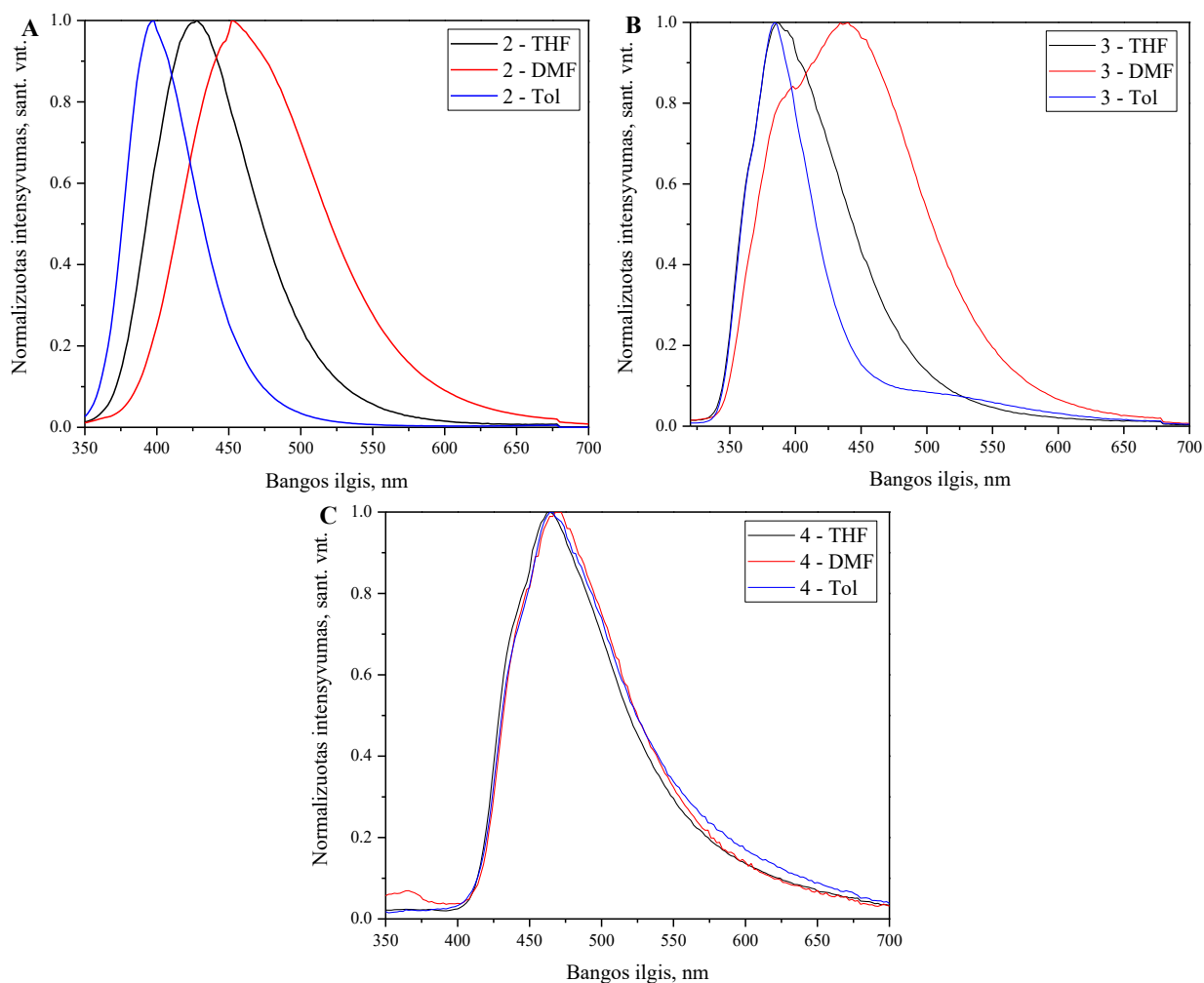
10 pav. Junginių A – 2, B – 3, C – 4 absorbcijos (Abs), emisijos (PL) toluene ir sluoksniuose 77 ir 300 K temperatūroje ir fosforescencijos (PH) spektrai

Tiriant junginių **2** – **4** emisijos prigimtį užrašyti praskiestų tirpalų (10^{-5}M) ir sluoksnių (20 % junginio Zeonex matricoje) spektrai įvairiomis sąlygomis. Junginių **2** – **4** plėvelių fotofizikinės savybės tirtos patalpinus juos į Zeonex matricą. Užrašyti gautų sluoksnių fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai (**10 pav.**). Kaip ir tolueno tirpaluose, junginių **2** ir **3** sluoksniai išspinduliuoja violetinės spalvos šviesą, o junginio **4** – mėlyną. Fosforescencijos spektrai užrašyti 77 K temperatūroje naudojant mikrosekundinę lempą kaip sužadavimo šaltinį su 0,1 μs uždelsimu siekiant užfiksuoti fosforescencijos procesą. Junginių **2** ir **4** plėvelių emisijos maksimumai atitinka Tol emisijos maksimumus, kai junginio **3** sluoksniu spektre stebimas batochrominis 50 nm poslinkis, siejamas su agregaciniais procesais. Fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje įgyja papildomų emisijos pikų. Junginio **2** atveju, tai nežymūs papildomi pikai. Junginio **3** spektre atsiradęs naujas pikas sutampa su sluoksniu 300 K temperatūroje pikų, o jo intensyvumas mažesnis nei pirmojo piko. Junginio **4** atveju spektre matomi taip pat 2 emisijos pikai, iš kurių pirmasis sutampa su fluorescencijos emisijos maksimumo bangos ilgiu, o antrasis pikas, kuris yra intensyvesnis, sutampa su fosforescencijos pikų. Fotofizikinės savybės apibendrintos **3 lentelėje**.

Užrašius spektrus skirtinguose tirpikliuose (THF, DMF, Tol) junginių **2** ir **3** emisijos maksimumai pasiskirsto netolygiai (**11 pav.**). Šiuo atveju, stebima fluorescencijos emisijos maksimumo priklausomybė nuo tirpiklio poliškumo – solvatochromizmo reiškinys, rodantis, kad emisijos pobūdis tirpaluose yra intramolekulinė krūvio pernaša (angl. CT – charge transfer). Vertinant pagal tirpiklių salyginius poliškumus (Tol – 2,4, THF – 4,0, DMF – 6,4), pastebima, jog fluorescencijos maksimumo batochrominis poslinkis vyksta didėjant tirpiklio poliškumui [91]. **4** junginio emisijai tirpiklio poliškumas įtakos neturi. Tolueno tirpale junginiai **2** ir **3** emituoja violetinės, o junginys **4** mėlynos spalvos šviesą.

Deguoonis atmosferoje gesina emisinius procesus iš sužadintųjų tripletinių energetinių lygmenų [92]. Deguonies įtaką emisijai nustatyti, junginių **2** – **4** tolueno tirpalų spektrai užrašyti prieš ir po degazavimo (**12 pav.**). Junginio **2** emisijos maksimumas padidėja 1,2 karto, junginio **3** – 1,4 karto, o junginio **4** – 1,1 karto. Taip pat prieš ir po degazavimo išmatuotos junginių **2** – **4** fluorescencijos gesimo trukmės (**13 pav.**). Junginys **2** pasižymi vienkomponente gesimo trukme, ns intervale, prieš ir po degazavimo. Junginių **3** ir **4** atveju stebimas dvikomponentis gesimas ns intervaluose. Nedidelis fotoluminescencijos intensyvumo bei gyvavimo trukmių padidėjimas rodo, kad tripletų dalyvavimas emisijoje nėra ryškus. Ilgiausiomis gesimo trukmėmis pasižymėjo junginys **4**. Gesimo trukmės apibendrintos **4 lentelėje**.

Išmatavus junginių **2** – **4** tolueno tirpalų kvantines išeigas nustatyta, jog aukščiausia kvantinės išeigos vertė pasižymi junginys **2**, o mažiausią kvantinės išeigos vertę turi junginys **4**.

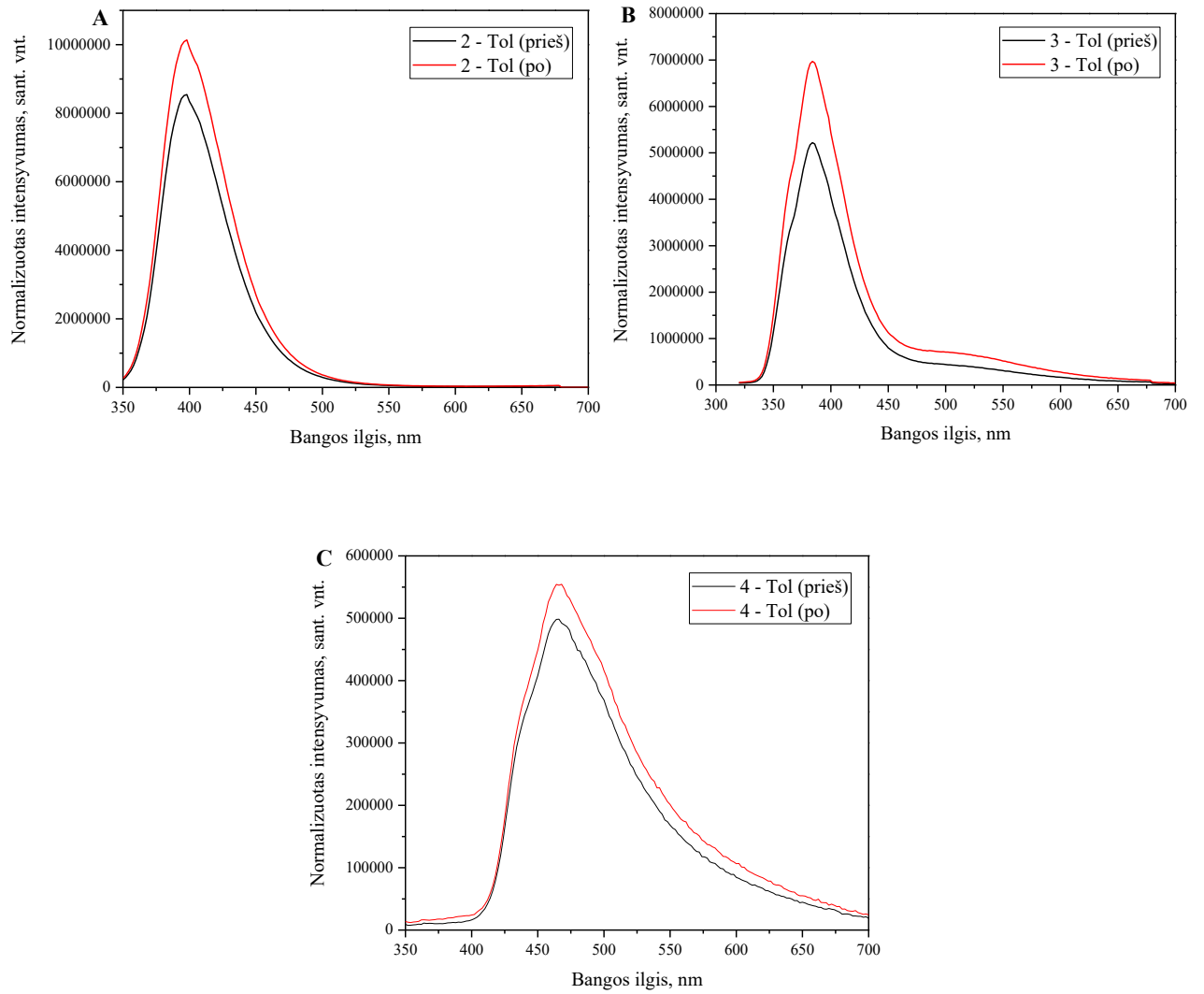


11 pav. Junginių 2 – A, 3 – B ir 4 – C tirpalų skirtinguose tirpikliuose fotoluminescencijos spektrai

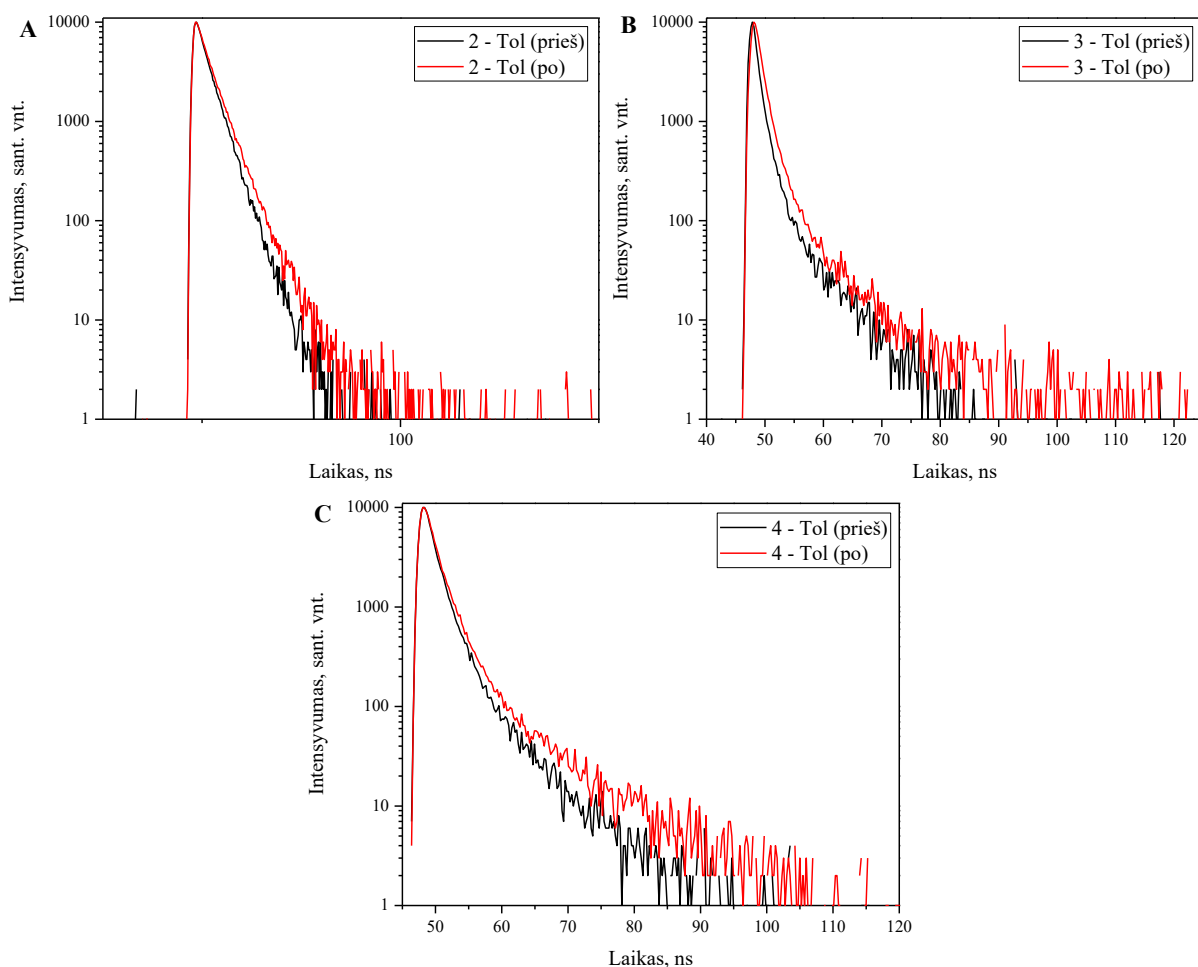
3 lentelė. Junginių 2 - 4 fotofizikinės savybės

| Junginys | THF ^a | DMF ^a | Tol ^a | Sluoksnis ^a | SP, nm ^b | QY, % ^c | E _S , eV ^d | E _T , eV ^e | ΔE _{ST} , eV ^f |
|----------|------------------|------------------|------------------|------------------------|---------------------|--------------------|----------------------------------|----------------------------------|------------------------------------|
| 2 | - / 428 | - / 454 | 328/ 398 | - / 400 | 39 | 25/ 5 | 3,54 | 3,01 | 0,53 |
| 3 | - / 388 | - / 441 | 337/ 384 | - / 433 | 47 | 3/ 2 | 3,67 | 2,96 | 0,71 |
| 4 | - / 463 | - / 471 | 320/ 465 | - / 466 | 63 | <1/ <1 | 3,07 | 2,35 | 0,72 |

^a $\lambda_{Abs}/\lambda_{PL}$. λ_{Abs} – absorbcijos maksimumo vertė, λ_{PL} – fotoluminescencijos emisijos maksimumo vertė; ^b Stokso poslinkis toluene; ^c QY – kvantinis našumas tolueno tirpale ir sluoksnyje; ^d E_S singletinio energetinio lygmens energija apskaičiuota iš λ_{PL} pagal formulę $E_S = 1240/\lambda_{PL}$; ^e E_T tripletinio energetinio lygmens energija apskaičiuota iš fosforescencijos emisijos maksimumo vertės λ_{PH} pagal formulę $E_T = 1240/\lambda_{PH}$; ^f $\Delta E_{ST} = E_T - E_S$ [6].



12 pav. Junginių 2 – A, 3 – B ir 4 – C fosforescencijos spektrai prieš ir po degazavimo



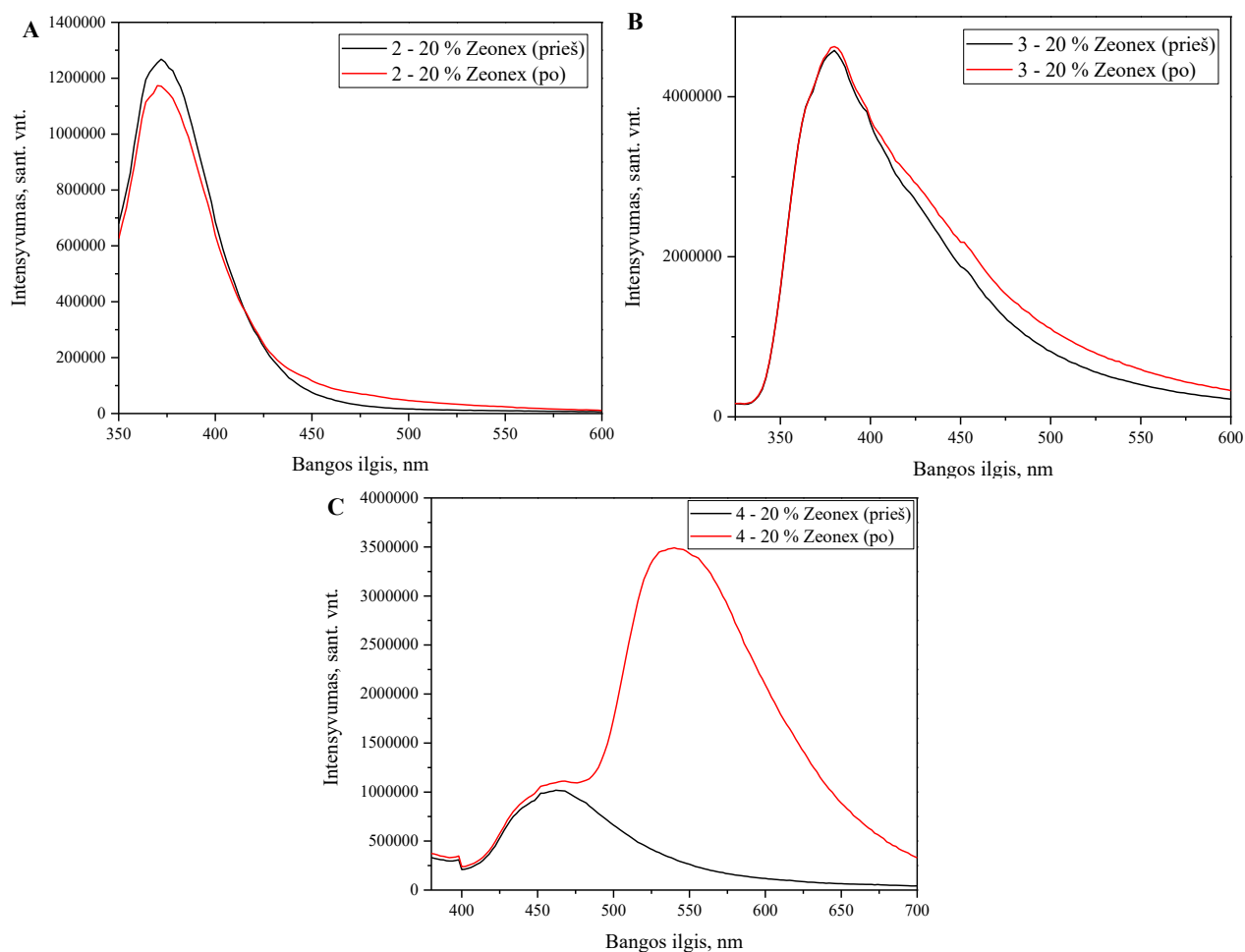
13 pav. Junginių **2** – A ($\lambda_{\text{sužad.}} = 400 \text{ nm}$), **3** – B ($\lambda_{\text{sužad.}} = 380 \text{ nm}$) ir **4** – C ($\lambda_{\text{sužad.}} = 450 \text{ nm}$) praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5}M) liuminescencijos gyvavimo trukmės

4 lentelė. Junginių **2** – **4** praskiestų tolueno tirpalų (10^{-5}M) ir sluoksnių 20 % Zeonex matricioje liuminescencijos gyvavimo trukmės

| Junginys | Tolueno tirpalas | | Sluoksnis | |
|----------|-------------------------------------------------------|----------------------------------------------------|-----------------------------------------|------------------------------------------|
| | τ_1/τ_2 , ns (χ^2), prieš ^a | τ_1/τ_2 , ns (χ^2), po ^b | τ_1/τ_2 , ns (χ^2), 77 K | τ_1/τ_2 , ns (χ^2), 300 K |
| 2 | 3,26/ - (0,386) | 3,76/ - (0,547) | 0,81 / 5,09 (0,512) | 0,99/ 5,35 (0,494) |
| 3 | 0,93/ 4,91 (0,272) | 1,21/ 6,12 (0,434) | 1,26/ 6,20 (0,756) | 1,09/ 5,89 (0,736) |
| 4 | 1,53/ 5,51 (0,285) | 1,80/ 7,95 (0,388) | 0,51/ 3,28 (1,164) | 0,42/ 2,72 (0,723) |

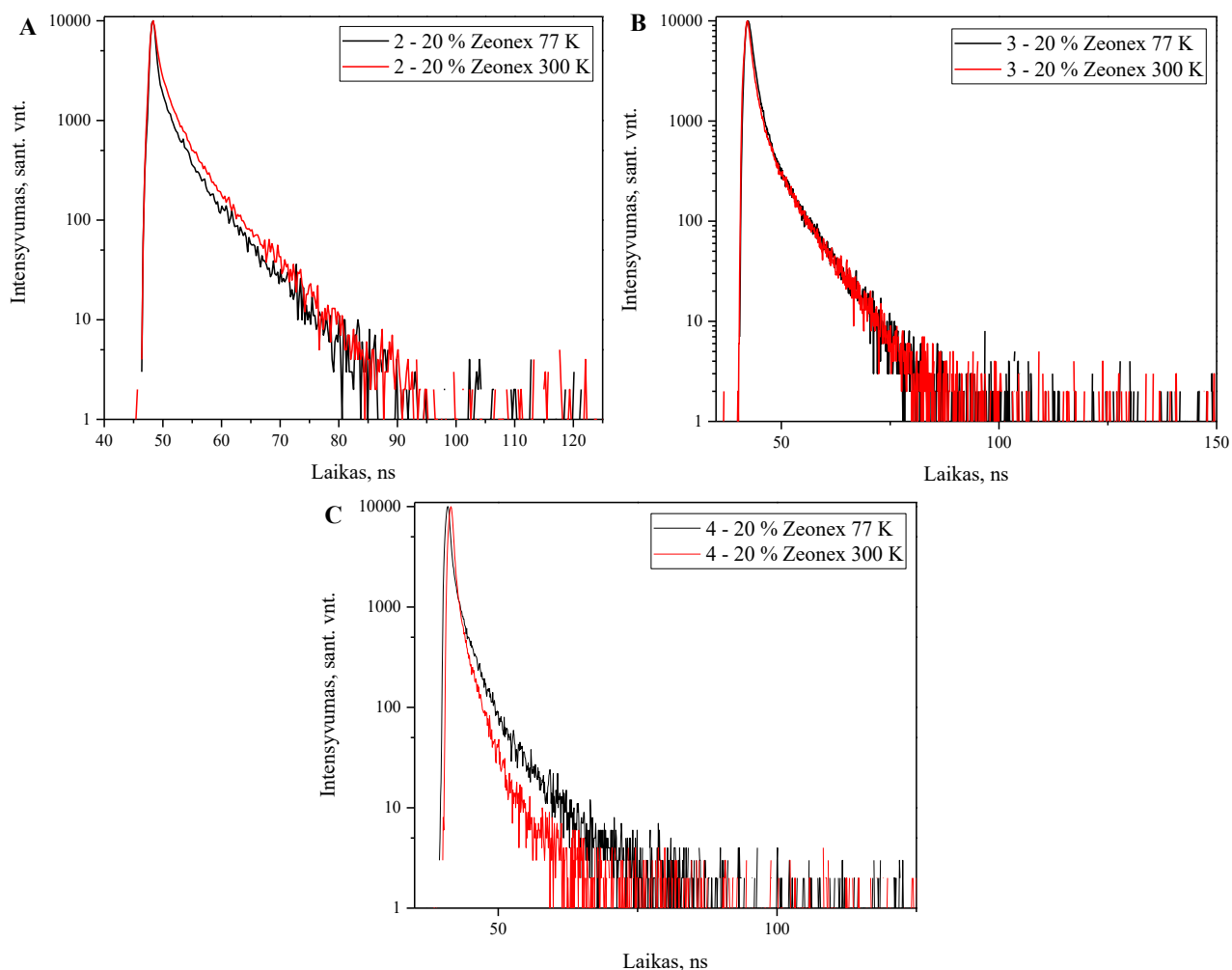
^a prieš degazavimą; ^b po degazavimo

Kadangi fosforescencijos procesus gesina deguonis, analogiškai tirpalams, užrašyti sluoksnių spektrai prieš ir po degazavimo, kurie pavaizduoti **14 paveiksle**. Iš spektrų matyti, jog junginys **4** (**14 pav. C**) kambario temperatūroje bedeguoninėje aplinkoje įgyja emisijos maksimumą ties 550 nm, kas atitinka šio junginio fosforescencijos maksimumą (**10 pav. C**). Junginio **2** emisijos maksimumas po degazavimo sumažėja 1,1 karto, o junginio **3** emisija nekinta. Iš gautų rezultatų galima spręsti, jog junginys **2** Zeonex matricioje pasižymi vietinio sužadavimo (angl. LE – locally excited) emisija, kurią lemia karbazolo fragmentas [93]. Junginio **3** Zeonex matricioje emisija yra termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos prigimties (angl. TADF – thermally activated delayed fluorescence), junginys **4** pasižymi kambario temperatūros fosforescencija [92].



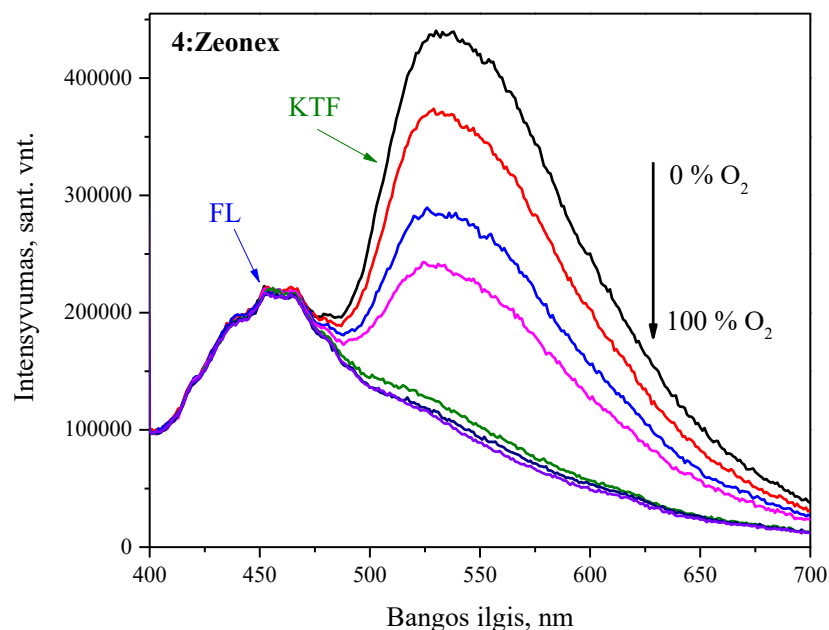
14 pav. Junginių **2** – **A**, **3** – **B** ir **4** – **C** sluoksnių 20 % Zeonex matricoje fotoluminescencijos spektrai prieš ir po degazavimo

Kaip ir tirpalams, junginių **2** – **4** sluoksniams nustatytos kvantinių išeigų vertės. Lyginant su tirpalų kvantinėmis išeigomis, sluoksnių kvantinės išeigos ženkliai mažesnės. Tai gali vykti dėl agregacijos sukkelto emisijos gesinimo (angl. AIQ – aggregation induced quenching), kuri sukelia kietoje būsenoje vykstantys nespinduliniai procesai [94]. Junginio **2** kvantinė išeiga analogiškai aukščiausia, o junginys **4** pasižymėjo žemiausia kvantinės išeigos verte. Taip pat nustatytos ir fluorescencijos gesimo trukmės 77 K ir 300 K temperatūrose (**15 pav.**, **4 lentelė**). Nustatyta, kad junginiai **2** – **4** sluoksniai pasižymi dvikomponenčiu gesimu ns intervale, kurio trukmė pailgėja po degazavimo. Ilgiausiomis gesimo trukmėmis 77 K temperatūroje pasižymėjo junginys **3**.

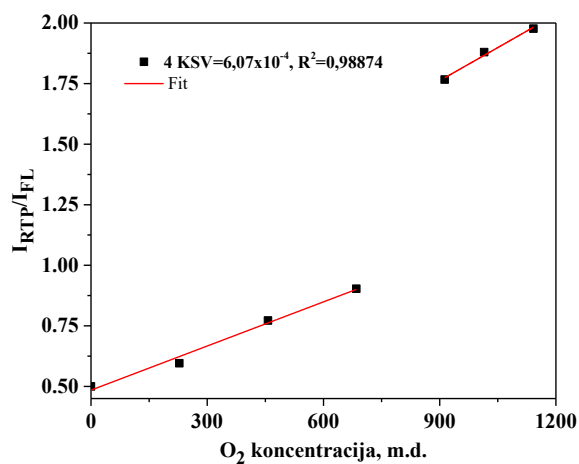


15 pav. Junginių **2** – A ($\lambda_{\text{sužad.}} = 400 \text{ nm}$), **3** – B ($\lambda_{\text{sužad.}} = 390 \text{ nm}$) ir **4** – C ($\lambda_{\text{sužad.}} = 440 \text{ nm}$) sluoksnių 20 % Zeonex matricoje fotoluminescencijos gesimo trukmės

Junginiai, pasižymintys kambario temperatūros fosforescencija gali būti labai plačiai pritaikomi įvairiuose detekciniuose metoduose [95]. Pavyzdžiui, boro turintys junginiai pasižymintis reguliuojama fluorescencija ir fosforescencija, naudojami nustatyti auglių hipoksijai [96]. O baltyminio pagrindo molekulės efektyviai naudojamos lokaliai deguonies koncentracijos nustatymui gyvoje ląstelėje [6]. Užrašyti junginio **4** sluoksniu 20 % Zeonex matricoje emisijos spektrai 300 K temperatūroje keičiant deguonies koncentraciją atmosferoje nuo 0 iki 100 %, maišant su azoto dujomis. Iš grafiko (**16 pav.**) matyti, kad kambario temperatūroje didėjant deguonies koncentracijai atmosferoje, junginio **4** emisijos maksimumo intensyvumas ties 550 nm mažėja, kas įrodo, jog šiuose emisiniuose procesuose tikrai dalyvauja tripletai ir galutinai įrodo, jog junginys **4** pasižymi kambario temperatūros fosforescencija. Sudarytas Stern-Volmer grafikas (**17 pav.**), iš kurio nustatyta Stern-Volmer konstantos K_{SV} vertė lygi $6,07 \cdot 10^{-4} \text{ m.d.}^{-1}$. Lyginant su panašiomis savybėmis pasižyminčių junginių K_{SV} vertėmis, galima teigti, jog junginys **4** pakankamai jautrus deguoniui [6].



16 pav. Junginio 4 fosforescencijos maksimumo priklausomybės nuo deguonies koncentracijos atmosferoje spektras. FL – fluorescencija; KTF – kambario temperatūros fosforescencija



17 pav. Junginio 4 Stern-Volmer grafikas

Apibendrinant fotofizikinių tyrimų rezultatus, gauti junginiai 2 – 4 sugeria šviesą iki 402 nm. Emisija tirpaluose yra intramolekulinė krūvio pernašos pobūdžio. Junginys 2 Zeonex matricoje pasižymi vietinio sužadavimo emisija, junginio 3 emisija Zeonex matricoje yra termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos prigimties, o junginys 4 pasižymi kambario temperatūros fosforescencija su geru jautrumu deguoniui.

3.5. Rezultatų apibendrinimas

Junginiai **2** – **4** pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir galimybe sudaryti amorfinius sluoksnius. Tai elektrochemiškai stabilūs junginiai, su sąlyginai žemomis jonizacijos potencialų vertėmis, lyginant su panašios struktūros junginių jonizacijos potencialų vertėmis. Nors junginių kvantinio našumo vertės nėra aukštos, tačiau vertinant pagal kitas savybes (termines, elektrochemines, fotofizikines), galima teigti, jog junginiai **2** – **4** gali būti naudojami OLED aktyviesiems sluoksniams, o junginys **4** dar gali būti naudojamas deguonies jutiklių formavimui, dėl šiam junginiui būdingos kambario temperatūros fosforescencijos reiškinių. Junginių fotoluminescencijos kvantinių našumų vertės galėtų būti padidintos formuojant eksipleksines emisines sistemas arba keičiant donorinius fragmentus.

4. Išvados

Susintetinta serija trifluormetilbifenil- darinių. Nustatyta, kad:

1. Junginiai pasižymi terminiu stabilumu, siekiančiu 397–442 °C ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis, esančiomis intervale 152–248 °C, todėl yra tinkami naudoti aktyviuose šviestukų sluoksniuose.
2. Junginiai pasižymi grįžtama oksidacija ir redukcija. 9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) pasižymi žemiausia jonizacijos energija 5,05 eV.
3. 9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazinas) pasižymi kambario temperatūros fosforescencija, todėl yra tinkamas panaudojimui deguonies jutiklių struktūrose.
4. 9,9'-[2,2'-Bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolo) ir 9,9'-[2,2'-bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino) tirpalai ir sluoksniai emituoja mėlynos spalvos šviesą, o 9,9'-[2,2'-bis(trifluormetil)-bifenil-4,4'-diil]bis(fentiazino) tirpalas ir sluoksnis – violetinės spalvos šviesą.

5. Literatūra

1. TANG, C. W. ir S. A. VANSLYKE. Organic electroluminescent diodes. *Appl. Phys. Lett.* 1987, 51(12), 913–915. Prieiga per: doi:10.1063/1.98799
2. DATA, P. ir Y. TAKEDA. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chemistry - An Asian Journal*. John Wiley and Sons Ltd, 2019, 14(10), 1613–1636. Prieiga per: doi:10.1002/asia.201801791
3. HUANG, Y., *et al.* Mini-LED, Micro-LED and OLED displays: present status and future perspectives. *Light: Science and Applications*. Springer Nature, 2020, 9(1), 2047–7538. Prieiga per: doi:10.1038/s41377-020-0341-9
4. BHRIJESH, M., *et al.* OLED: A Modern Display Technology [interaktyvus]. *Int. J. Sci. Res. Publ.* 2014, 4(6) [žiūrėta: 2019-05-06]. ISSN 2250-3153. Prieiga per: www.ijsrp.org
5. ZISSIS, Georges. Energy Consumption and Environmental and Economic Impact of Lighting: The Current Situation. *Handbook of Advanced Lighting Technology*. 2016 Prieiga per: doi:10.1007/978-3-319-00295-8_40-1
6. KERUCKIENE, R., *et al.* Sensors and Actuators B: Chemical Dual emission fluorescence / room-temperature phosphorescence of phenothiazine and benzotrifluoride derivatives and its application for optical sensing of oxygen. *Sensors Actuators B. Chem.* 2020, 321(June), 128533. Prieiga per: doi:10.1016/j.snb.2020.128533
7. HUNG, W. Y., *et al.* The first tandem, all-exciplex-based woled. *Sci. Rep.* 2014, 4, 4–9. Prieiga per: doi:10.1038/srep05161
8. DUMUR, Frédéric. Zinc complexes in OLEDs: An overview. *Synth. Met.* 2014, 195, 241–251. Prieiga per: doi:10.1016/J.SYNTHMET.2014.06.018
9. DATA, P. ir Y. Takeda. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF- and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chemistry - An Asian Journal*. John Wiley and Sons Ltd, 2019, 14(10), n1613–1636. Prieiga per: doi:10.1002/asia.201801791
10. VOLZ, Daniel. Review of organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence emitters for energy-efficient sustainable light sources and displays. *J. Photonics Energy*. 2016, 6(2), 020901. Prieiga per: doi:10.1117/1.JPE.6.020901
11. PARKER, C.A. Sensitized P -type delayed fluorescence, *Proc. R. Soc. London. Ser. A. Math. Phys. Sci.* 1963, 276(1364), 125–135. Prieiga per: doi:10.1098/rspa.1963.0197
12. PANDER, P., *et al.* Analysis of Exciplex Emitters [interaktyvus]. *Disp. Imaging*. 2017, 2, 249–263 [žiūrėta:2020-01-21]. Prieiga per: Researchgate.net
13. TAO, Y., *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials towards the breakthrough of organoelectronics. *Advanced Materials*. Wiley-VCH Verlag, 2014, 26(47), 7931–7958. Prieiga per: doi:10.1002/adma.201402532
14. ADACHI, C., *et al.* Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*. 2012, 492(7428), 234–238. Prieiga per: doi:10.1038/nature11687
15. DIAS, F. B. *et al.* The role of local triplet excited states and D-A relative orientation in thermally activated delayed fluorescence: Photophysics and devices. *Adv. Sci.* 2016, 3(12). Prieiga per: doi:10.1002/advs.201600080
16. HE, G., *et al.* Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction. *J. Appl. Phys.* 2004, 95(10), 5773–5777. Prieiga per: doi:10.1063/1.1702143
17. DIAS, Fernando B., *et al.* Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Adv. Mater.* 2013, 25(27), 3707–3714. Prieiga per: doi: https://doi.org/10.1002/adma.201300753
18. JANKUS, V., *et al.* Deep blue exciplex organic light-emitting diodes with enhanced efficiency; P-type or E-type triplet conversion to singlet excitons? *Adv. Mater.* 2013, 25(10), 1455–1459. Prieiga per: doi:10.1002/adma.201203615
19. GRAVES, D., *et al.* Photophysical investigation of the thermally activated delayed emission from films of m-MTDATA:PBD exciplex. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24(16), 2343–2351.

- Prieiga per: doi:10.1002/adfm.201303389
20. CHEN, P., *et al.* Identifying the efficient inter-conversion between singlet and triplet charge-transfer states by magneto-electroluminescence study. *Appl. Phys. Lett.* 2013, 102(6), 63301. Prieiga per: doi:10.1063/1.4791562
 21. XIANG, S., *et al.* To improve the efficiency of thermally activated delayed fluorescence OLEDs by controlling the horizontal orientation through optimizing stereoscopic and linear structures of indolocarbazole isomers. *J. Mater. Chem. C.* 2018, 6(21), 5812–5820. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc01419a
 22. SANDANAYAKA, A. S. D., T. Matsushima, ir C. Adachi. Degradation Mechanisms of Organic Light-Emitting Diodes Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence Molecules. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119(42), 23845–23851. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpcc.5b07084
 23. LINFOOT, C. L., *et al.* Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) and enhancing photoluminescence quantum yields of [CuI(diimine)(diphosphine)]⁺ complexes - Photophysical, structural, and computational studies. *Inorg. Chem.* 2014, 53(20), 10854–10861. Prieiga per: doi:10.1021/ic500889s
 24. LIU, W., *et al.* Novel Carbazol-Pyridine-Carbonitrile Derivative as Excellent Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter for Highly Efficient Organic Light-Emitting Devices. *ACS Appl. Mater. Interfaces.* 2015, 7(34), 18930–18936. Prieiga per: doi:10.1021/acsami.5b05648
 25. SHIZU, K., *et al.* Highly Efficient Blue Electroluminescence Using Delayed-Fluorescence Emitters with Large Overlap Density between Luminescent and Ground States. *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119(47), 26283–26289. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpcc.5b07798
 26. ZHANG, Q., *et al.* Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134(36), 14706–14709. Prieiga per: doi:10.1021/ja306538w
 27. ZHANG, Q., *et al.* Anthraquinone-based intramolecular charge-transfer compounds: Computational molecular design, thermally activated delayed fluorescence, and highly efficient red electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136(52), 18070–18081. Prieiga per: doi:10.1021/ja510144h
 28. WANG, H., *et al.* Novel spironaphthalenone-based host materials for efficient red phosphorescent and thermally activated delayed fluorescent OLEDs. *Org. Electron.* 2018, 61, 376–382. Prieiga per: doi:10.1016/j.orgel.2018.06.017
 29. DATA, P., *et al.* Dibenzo[a,j]phenazine-Cored Donor-Acceptor-Donor Compounds as Green-to-Red/NIR Thermally Activated Delayed Fluorescence Organic Light Emitters. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016, 55(19), 5739–5744. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201600113
 30. CHEN, J. X., *et al.* Red Organic Light-Emitting Diode with External Quantum Efficiency beyond 20% Based on a Novel Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitter. *Adv. Sci.* 2018, 5(9). Prieiga per: doi:10.1002/advs.201800436
 31. HIGGINBOTHAM, H. F., *et al.* Triphenylamine disubstituted naphthalene diimide: Elucidation of excited states involved in TADF and application in near-infrared organic light emitting diodes. *J. Mater. Chem. C.* 2018, 6(30), 8219–8225. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc02936a
 32. YANG, J. *et al.* The influence of the molecular packing on the room temperature phosphorescence of purely organic luminogens. *Nat. Commun.* 2018, 9(1), 1–10. Prieiga per: doi:10.1038/s41467-018-03236-6
 33. ADACHI, C., *et al.* Afterglow Organic Light-Emitting Diode. *Adv. Mater.* 2016, 28(4), 655–660. Prieiga per: doi:10.1002/adma.201504321
 34. GU, L. *et al.* Dynamic Ultralong Organic Phosphorescence by Photoactivation. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018, 57(28), 8425–8431. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201712381
 35. SÁNCHEZ-BARRAGÁN, I., *et al.* Room-temperature phosphorescence (RTP) for optical sensing. *TrAC - Trends Anal. Chem.* 2006, 25(10), 958–967. Prieiga per:

- doi:10.1016/j.trac.2006.07.009
36. BIAN, L. *et al.* Simultaneously Enhancing Efficiency and Lifetime of Ultralong Organic Phosphorescence Materials by Molecular Self-Assembly. *J. Am. Chem. Soc.* 2018, 140(34), 10734–10739. Prieiga per: doi:10.1021/jacs.8b03867
 37. HE, Z. *et al.* White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature. *Nat. Commun.* 2017, 8(1), 1–8. Prieiga per: doi:10.1038/s41467-017-00362-5
 38. GIJZEMAN, O. L. J., F. KAUFMAN, ir G. PORTER. Oxygen quenching of aromatic triplet states in solution. Part 1. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 2 Mol. Chem. Phys.* 1973, 69(0), 708–720. Prieiga per: doi:10.1039/F29736900708
 39. WILKINSON, F., D. J. MCGARVEY, ir A. F. Olea. Excited triplet state interactions with molecular oxygen: Influence of charge transfer on the bimolecular quenching rate constants and the yields of singlet oxygen (O_2^* , $^1\Delta_g$) for substituted naphthalenes in various solvents. *J. Phys. Chem.* 1994, 98(14), 3762–3769. Prieiga per: doi:10.1021/j100065a035
 40. WANG, X. D. ir O. S. WOLFBEIS. Optical methods for sensing and imaging oxygen: Materials, spectroscopies and applications. *Chemical Society Reviews*. Royal Society of Chemistry, 2014, 43(10), 3666–3761. Prieiga per: doi:10.1039/c4cs00039k
 41. PENG, D., *et al.* A fast-responding semi-transparent pressure-sensitive paint based on through-hole anodized aluminum oxide membrane. *Sensors Actuators, A Phys.* 2018, 274, 10–18. Prieiga per: doi:10.1016/j.sna.2018.02.026
 42. WU, W., *et al.* Accessing the long-lived emissive 3IL triplet excited states of coumarin fluorophores by direct cyclometallation and its application for oxygen sensing and upconversion. *Dalt. Trans.* 2011, 40(22), 5953–5963. Prieiga per: doi:10.1039/c1dt10344j
 43. GAO, R., *et al.* Layer-by-layer assembly of long-afterglow self-supporting thin films with dual-stimuli-responsive phosphorescence and antiforgery applications. *Nano Res.* 2017, 10(10), 3606–3617. Prieiga per: doi:10.1007/s12274-017-1571-x
 44. BORISOV, S. M. ir I. KLIMANT. Ultrabright oxygen optodes based on cyclometalated iridium(III) coumarin complexes. *Anal. Chem.* 2007, 79(19), 7501–7509. Prieiga per: doi:10.1021/ac0710836
 45. DOU, Z., *et al.* Luminescent metal-organic framework films as highly sensitive and fast-response oxygen sensors. *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136(15), 5527–5530. Prieiga per: doi:10.1021/ja411224j
 46. LIU, W., *et al.* A Family of Highly Efficient CuI-Based Lighting Phosphors Prepared by a Systematic, Bottom-up Synthetic Approach. *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137(29), 9400–9408. Prieiga per: doi:10.1021/jacs.5b04840
 47. GHOSH, Y., *et al.* New insights into the complexities of shell growth and the strong influence of particle volume in nonblinking „giant“ core/shell nanocrystal quantum dots. *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134(23), 9634–9643. Prieiga per: doi:10.1021/ja212032q
 48. LEE, D., *et al.* Room temperature phosphorescence of metal-free organic materials in amorphous polymer matrices. *J. Am. Chem. Soc.* 2013, 135(16), 6325–6329. Prieiga per: doi:10.1021/ja401769g
 49. ZHAO, W., *et al.* Rational Molecular Design for Achieving Persistent and Efficient Pure Organic Room-Temperature Phosphorescence. *Chem.* 2016, 1(4), 592–602. Prieiga per: doi:10.1016/j.chempr.2016.08.010
 50. BARYSHNIKOV, G. V., *et al.* Nine-ring angular fused biscarbazoloanthracene displaying a solid state based excimer emission suitable for OLED application. *J. Mater. Chem. C.* 2016, 4(24), 5795–5805. Prieiga per: doi:10.1039/c6tc01469k
 51. WEI, J., *et al.* Induction of Strong Long-Lived Room-Temperature Phosphorescence of N-Phenyl-2-naphthylamine Molecules by Confinement in a Crystalline Dibromobiphenyl Matrix. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2016, 55(50), 15589–15593. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201607653
 52. AN, Z., *et al.* Stabilizing triplet excited states for ultralong organic phosphorescence. *Nat.*

- Mater.* 2015, 14(7), 685–690. Prieiga per: doi:10.1038/nmat4259
53. WANG, J., *et al.* A facile strategy for realizing room temperature phosphorescence and single molecule white light emission. *Nat. Commun.* 2018, 9(1), 1–9. Prieiga per: doi:10.1038/s41467-018-05298-y
 54. YAMAZAKI, M. Industrialization and application development of cyclo-olefin polymer. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical.* 2004, 213(1), 81–87. Prieiga per: doi:10.1016/j.molcata.2003.10.058
 55. SHINE, H. J. ir E. E. MACH. Ion Radicals. V. Phenothiazine, Phenothiazine 5-Oxide, and Phenothiazone-3 in Acid Solutions. *Journal of Organic Chemistry.* American Chemical Society, 1965, 30(7), 2130–2139. Prieiga per: doi:10.1021/jo01018a004
 56. TANAKA, H., *et al.* Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative. *Chem. Commun.* 2012, 48(93), 11392–11394. Prieiga per: doi:10.1039/c2cc36237f
 57. LIU, T., *et al.* Charge transfer in excited donor-acceptor phenothiazine derivatives. *Chinese J. Chem.* 2005, 23(10), 1430–1436. Prieiga per: doi:10.1002/cjoc.200591430
 58. GRABOWSKI, Z. R., K. ROTKIEWICZ, ir W. RETTIG. Structural Changes Accompanying Intramolecular Electron Transfer: Focus on Twisted Intramolecular Charge-Transfer States and Structures. *Chemical Reviews.* American Chemical Society, 2003, 103(10), 3899–4031. Prieiga per: doi:10.1021/cr9407451
 59. LOW, P. J., *et al.* Crystal, Molecular and Electronic Structure of N,N'-Diphenyl-N,N'-bis(2,4-dimethylphenyl)-(1,1'-biphenyl)-4, 4'-diamine and the Corresponding Radical Cation. *Chem. - A Eur. J.* 2004, 10(1), 83–91. Prieiga per: doi:10.1002/chem.200305200
 60. SCHOLZ, R., *et al.* Asymmetry between absorption and photoluminescence line shapes of TPD: Spectroscopic fingerprint of the twisted biphenyl core. *J. Phys. Chem. A.* 2009, 113(1), 315–324. Prieiga per: doi:10.1021/jp806939q
 61. TSUBOI, T., A. K. BANSAL, ir A. PENZKOFER. Fluorescence and phosphorescence behavior of TPD doped and TPD neat films. *Thin Solid Films.* 2009, 518(2), 835–838. Prieiga per: doi:10.1016/j.tsf.2009.07.098
 62. SHOJI, Y., *et al.* Unveiling a New Aspect of Simple Arylboronic Esters: Long-Lived Room-Temperature Phosphorescence from Heavy-Atom-Free Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* 2017, 139(7), 2728–2733. Prieiga per: doi:10.1021/jacs.6b11984
 63. FRIES, F., *et al.* Dissecting Tetra-N-phenylbenzidine: Biphenyl as the Origin of Room Temperature Phosphorescence. *J. Phys. Chem.* 2020, 2020, 485. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpca.9b09148
 64. THOMAS, H., *et al.* Aromatic Phosphonates: A Novel Group of Emitters Showing Blue Ultralong Room Temperature Phosphorescence. *Adv. Mater.* 2020, 32(19). Prieiga per: doi:10.1002/adma.202000880
 65. REINEKE, S., *et al.* Blue-Light-Absorbing Thin Films Showing Ultralong Room-Temperature Phosphorescence. *Adv. Mater.* 2019, 31(12). Prieiga per: doi:10.1002/adma.201807887
 66. WARD, J. S., *et al.* The interplay of thermally activated delayed fluorescence (TADF) and room temperature organic phosphorescence in sterically-constrained donor-acceptor charge-transfer molecules. *Chem. Commun.* 2016, 52(12), 2612–2615. Prieiga per: doi:10.1039/c5cc09645f
 67. HUANG, R., *et al.* The influence of molecular conformation on the photophysics of organic room temperature phosphorescent luminophores. *J. Mater. Chem. C.* 2018, 6(34), 9238–9247. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc02987c
 68. HUANG, R., *et al.* The contributions of molecular vibrations and higher triplet levels to the intersystem crossing mechanism in metal-free organic emitters. *J. Mater. Chem. C.* 2017, 5(25), 6269–6280. Prieiga per: doi:10.1039/c7tc01958k
 69. PANDER, P., *et al.* Room temperature phosphorescence lifetime and spectrum tuning of substituted thianthrenes. *Dye. Pigment.* 2017, 142, 315–322. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2017.03.049

70. PANDER, P., *et al.* Thermally activated delayed fluorescence with a narrow emission spectrum and organic room temperature phosphorescence by controlling spin-orbit coupling and phosphorescence lifetime of metal-free organic molecules. *J. Mater. Chem. C.* 2018, 6(20), 5434–5443. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc00175h
71. WANG, X.-Y., *et al.* Persistent room-temperature phosphorescence or high-contrast phosphorescent mechanochromism: polymorphism-dependent different emission characteristics from a single gold(Au^{I}) complex. *Dalt. Trans.* 2021. Prieiga per: doi:10.1039/D1DT00959A
72. BHATTACHARJEE, I., *et al.* Dual Emission through Thermally Activated Delayed Fluorescence and Room-Temperature Phosphorescence, and Their Thermal Enhancement via Solid-State Structural Change in a Carbazole-Quinoline Conjugate, *J. Phys. Chem. Lett.* 2018, 9(11), 2733–2738. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpcllett.8b00937
73. LIU, Y., *et al.* Manipulating organic triplet harvesting in regioisomeric microcrystals †. *J. Mater. Chem. C.* 2017, 5, 12547. Prieiga per: doi:10.1039/c7tc04634k
74. SEREVIČIUS, T., *et al.* Room temperature phosphorescence vs. thermally activated delayed fluorescence in carbazole-pyrimidine cored compounds. *J. Mater. Chem. C.* 2018, 6(41), 11128–11136. Prieiga per: doi:10.1039/c8tc02554a
75. CHEN, C., *et al.* Intramolecular Charge Transfer Controls Switching Between Room Temperature Phosphorescence and Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Angew. Chemie - Int. Ed.* 2018, 57(50), 16407–16411. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201809945
76. ZHOU, C., *et al.* Ternary Emission of Fluorescence and Dual Phosphorescence at Room Temperature: A Single-Molecule White Light Emitter Based on Pure Organic Aza-Aromatic Material. *Adv. Funct. Mater.* 2018, 28(32), 1802407. Prieiga per: doi:10.1002/adfm.201802407
77. KERUCKIENE, R., *et al.* Derivatives of 2-phenylindole and carbazole as host materials for phosphorescent organic light emitting diodes. *Dye. Pigment.* 2017, 137, 58–68. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2016.09.038
78. LEWIS, H. ir C. MOODY *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice (Illustrated ed.)*. Oxford: Blackwell, 1989. ISBN: 978-1-119-95238-1.
79. LIU, Y., *et al.* Π -Conjugated Aromatic Enynes As a Single-Emitting Component for White Electroluminescence. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128(17), 5592–5593. Prieiga per: doi:10.1021/ja058188f
80. GE, Z., *et al.* Solution-processible Fluorinated Carbazole Derivative for Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes. *Chem. Lett.* 2008, 37(3), 294–295. Prieiga per: doi:10.1246/cl.2008.294
81. SINGH, N. ir J. PANDEY. An overview of Ullmann Reaction, Its importance and applications in synthesis of Dibenzopyranones [interaktyvus]. *Int. J. Sci. Eng. Res.* 2017, 8(7), [žiūrėta: 2019-05-26]. ISSN 2229-5518. Prieiga per: <http://www.ijser.org>
82. Li, Q., *et al.* Novel red-emitting thieno-[3,4-b]-pyrazine derivatives suitable for vacuum evaporation and solution method to fabricate non-doped OLEDs. *Dye. Pigment.* 2012, 92(1), 674–680. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2011.05.029
83. JIA, Y., *et al.* Achieving non-doped deep-blue OLEDs by applying bipolar imidazole derivatives. *Org. Electron.* 2019, 69, 289–296. Prieiga per: doi:10.1016/j.orgel.2019.03.044
84. WANG, C., *et al.* A highly twisted triarylborane-based biphenyl as an efficient host for blue and green phosphorescent OLEDs. *J. Mater. Chem. C.* 2016, 4(32), 7607–7613. Prieiga per: doi:10.1039/c6tc02451c
85. WANG, X., *et al.* Solution-processible 2,2'-dimethyl-biphenyl cored carbazole dendrimers as universal hosts for efficient blue, green, and red phosphorescent OLEDs. *Adv. Funct. Mater.* 2014, 24(22), 3413–3421. Prieiga per: doi:10.1002/adfm.201302849
86. PLUCZYK, S., M. VASYLIEVA, ir P. DATA. Using Cyclic Voltammetry, UV-Vis-NIR, and EPR Spectroelectrochemistry to Analyze Organic Compounds. *J. Vis. Exp.* 2018, 140, 56656. Prieiga per: doi:10.3791/56656

87. RAWAT, D. B., B. B. BISTA, ir G. YAN. Wireless communication in vehicular networks for intelligent transportation systems: Challenges and perspectives [interaktyvus]. *Proc. 17th Int. Conf. Hong Kong Soc. Transp. Stud. HKSTS 2012 Transp. Logist. Manag.* 2012, 75, 497–504 [žiūrėta 2020-09-18]. Prieiga per: <https://www.semanticscholar.org/paper/Wireless-Communication-in-Vehicular-Networks-for-Rawat-Bista/8d037f2c22440d62d3e39d48cc827113eda825fa>
88. SKUODIS, E., *et al.* OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. *Dye. Pigment.* 2017, 139, 795–807. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2017.01.016
89. COSTA, J. C. S., *et al.* Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Opt. Mater. (Amst).* 2016, 58, 51–60. Prieiga per: doi:10.1016/j.optmat.2016.03.041
90. KERUCKIENE, R., *et al.* Exciplex-forming derivatives of 2,7-di-tert-butyl-9,9-dimethylacridan and benzotrifluoride for efficient OLEDs. *Org. Electron.* 2020, 78, 105576. Prieiga per: doi:10.1016/j.orgel.2019.105576
91. KLEIMAN, M., K. A. RYU, ir A. P. ESSER-KAHN. Determination of Factors Influencing the Wet Etching of Polydimethylsiloxane Using Tetra-n-butylammonium Fluoride. *Macromol. Chem. Phys.* 2016, 217(2), 284–291. Prieiga per: doi:10.1002/macp.201500225
92. HUANG, B., *et al.* Thermally activated delayed fluorescence materials based on 3,6-di-tert-butyl-9-((phenylsulfonyl)phenyl)-9H-carbazoles. *Dye. Pigment.* 2014, 111, 135–144. Prieiga per: doi:10.1016/j.dyepig.2014.06.008
93. KUKHTA, N. A., *et al.* Deep-Blue High-Efficiency TTA OLED Using Para- and Meta-Conjugated Cyanotriphenylbenzene and Carbazole Derivatives as Emitter and Host. *J. Phys. Chem. Lett.* 2017, 8(24), 6199–6205. Prieiga per: doi:10.1021/acs.jpcclett.7b02867
94. YUAN, W. Z., *et al.* Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light Emitters in the Solid State. *Adv. Mater.* 2010, 22(19), 2159–2163. Prieiga per: doi:10.1002/adma.200904056
95. YOSHIHARA, T., *et al.* Ratiometric Molecular Sensor for Monitoring Oxygen Levels in Living Cells. *Angew. Chemie Int. Ed.* 2012, 51(17), 4148–4151. Prieiga per: doi:10.1002/anie.201107557
96. ZHANG, G., *et al.* A dual-emissive-materials design concept enables tumour hypoxia imaging. *Nat. Mater.* 2009, 8(9), 747–751. Prieiga per: doi:10.1038/nmat2509

Rezultatų sklaida

Šio darbo rezultatai pristatyti 9th European Young Engineers Conference 2021. Darbo santrauka „Synthesis and studies of donor-substituted bis(trifluoromethyl)biphenyl derivatives“ publikuojama 9th European Young Engineers Conference 2021 monografijoje.