

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

LINA SKARDŽIŪTĖ

AZOTO HETEROCIKLINIŲ DARINIŲ FLUORESCENCINIŲ SAVYBIŲ
VALDYMAS POLINIAIS PAKAITAIS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, Medžiagų inžinerija (08 T)

Vilnius, 2015 metai

Disertacija rengta 2010 – 2014 metais Vilniaus universitete

Mokslinis vadovas - prof., habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas,
fiziniai mokslai, fizika - 02 P)

Mokslinis konsultantas - dr. Karolis Kazlauskas (Vilniaus universitetas,
fiziniai mokslai, fizika - 02 P)

Padėka

Visų pirma nuoširdžiai dėkoju savo vadovui prof. habil. dr. Sauliui Antanui Juršėnui už suteiktas žinias, konsultacijas bei kantrią pagalbą rašant šį darbą bei visos doktorantūros metu. Taip pat esu dėkinga dr. Karoliui Kazlauskui už konsultacijas ir pagalbą nuo pat darbo organinės optoelektronikos laboratorijoje pradžios. Dėkoju Taikomųjų mokslų instituto ir Fizikos fakulteto kolegoms, ypatingai dr. Arūnui Miasojedovui, Tomui Serevičiui, Steponui Raišiui, dr. Sauliui Miasojedovui, Akvilei Zabaliūtei-Karaliūnei, Jonui Jurkevičiui, dr. Mindaugui Karaliūnui bei kitiems. Galiausiai noriu padėkoti savo šeimai bei draugams už nuolatinį palaikymą ir padrąšinimą.

Tekste naudojamų sutrumpinimų sąrašas:

AIE – agregacijos indukuota emisija;

DMF – dimetilformamidas;

SEM – skenuojantis elektroninis mikroskopas (*angl. scanning electron microscope*);

FL – fluorescencija;

FON – fluorescuojantys organiniai nanoagregatai;

m.d. – masės dalis;

OLED – organiniai šviesą emituojantys diodai;

PS – polistirenas;

QY – fluorescencijos kvantinė išeiga (*angl. quantum yield*);

TCSPC – laike koreliuotas pavienių fotonų skaičiavimas (*angl. time-correlated single-photon counting*);

THF – tetrahidrofuranas;

ϕ_F – fluorescencijos kvantinė išeiga.

Turinys

Įvadas	8
I. Azoto heterociklinių darinių taikymai organinei elektronikai ir fotonikai ...	15
1.1. Azoto heterociklinių darinių sandaros ypatybės	15
1.2. Azoto heterocikliniai junginiai krūvininkų pernašai	18
1.2.1. Azoto heterocikliniai dariniai skylių pernašos medžiagose.....	18
1.2.2. Azoto heterocikliniai dariniai elektronų pernašos medžiagose	21
1.2.3. Azoto heterocikliniai dariniai organiniuose lauko tranzistoriuose ..	25
1.3. Azoto heterociklų spinduoliai OLED technologijoms	27
1.3.1. Azoto heterocikliniai dariniai fosforescenciniuose metalų liganduose	27
1.3.2. Termiškai aktyvuotosios uždelstosios fluorescencijos (TADF) spinduoliai	30
1.4. Azoto heterocikliniai dariniai fotoreceptoriams.....	35
1.5. Azoto heterocikliniai dariniai organinėje fotovoltaikoje	38
1.6. Azoto heterociklinių darinių taikymai medicinoje.....	44
1.6.1 Azoto heterociklai DNR fragmentuose.....	46
1.6.2 Azoto heterocikliniai junginiai biojutikliuose	48
II. Tyrimo metodai	52
2.1 Liuminescencijos kvantinės išeigos matavimas palyginamuoju metodu	52
2.2 Absoliutinės kvantinės išeigos nustatymas integruojančiosios sferos metodu	54
2.3 Liuminescencijos gesimo trukmių matavimas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu	56
2.4. Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos matavimai ICCD sistema	57

III. Azoto heterociklinių darinių fluorescencijos valdymas	59
3.1 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių optinės savybės: polinių pakaitų ir jų jungimo topologijos efektai	59
3.1.1 Kvantcheminiai skaičiavimai.....	60
3.1.2 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių optinės savybės	64
3.1.3 Pirimidino junginių sužadavimo rekombinacijos kanalai	66
3.1.4 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių solvatiniai procesai	68
3.1.5 Išvados	73
3.2. Bi-fenil pirol-pirimidinų darinių fotofizikinių savybių valdymas poliniais pakaitais	75
3.2.1 Pirol[2,3- <i>d</i>]pirimidino junginių ypatybės	75
3.2.2 Kvantcheminiai skaičiavimai.....	76
3.2.3 Bi-fenil pirol[2,3- <i>d</i>]pirimidino junginių spektrinės savybės	80
3.2.4 Bi-fenil pirol[2,3- <i>d</i>]pirimidino junginiams būdingi solvatiniai reiškiniai.....	83
3.2.5 Išvados	88
3.3 Bi-fenilkarbazol pirol-pirimidinų junginių fluorescencijos ir krūvio pernašos savybės	89
3.3.1 Bi-fenilkarbazol pirol[2,3- <i>d</i>]pirimidino junginiai.....	89
3.3.2 Kvantcheminiai skaičiavimai.....	90
3.3.3 Bi-fenilkarbazol pirol[2,3- <i>d</i>]pirimidino junginių fluorescencijos savybės	91
3.3.4 Išvados	94
3.4 Pirol-pirimidinų darinių su triazolo fragmentais optinės savybės.....	95
3.4.1 Kvantcheminiai skaičiavimai.....	97
3.4.2 Pirol-pirimidinų darinių su triazolo fragmentais optinės savybės	101

3.4.3 Išvados	106
3.5 Purinų optinės savybės	108
IV Pirimidinų ir pirolo[2,3-d]pirimidinų junginių taikymai.....	113
4.1. Fluorescuojantys pirolo-pirimidinų darinių nanoagregatai	113
4.1.1 Pavienių molekulių fotofizikinės savybės	114
4.1.2 Nanoagregatų formavimas ir fotofizikinių savybių tyrimas	117
4.1.3 Išvados	125
4.2 Pirolo-pirimidino ir pirimidino dariniai su dimetilamino fragmentais fluorescenciniam metalų jonų atpažinimui	126
4.2.1 Fluorescencijos stiprinimas metalų jonais	127
4.2.2 Spalvinis metalų jonų jutimas	131
4.2.3 Kompleksacija pagrindinėje būsenoje	133
4.2.4 Išvados	135
Literatūros sąrašas.....	137

Ivadas

Organiniai junginiai vis plačiau taikomi puslaidininkinės optoelektronikos prietaisų technologijose. Rinkoje vis labiau dominuoja organinės elektronikos produktai, tokie kaip kserografiniai sluoksniai, OLED displejai, grandynai, organinės saulės celės. Organinės elektronikos prietaisai savo efektyvumu ne tik siekia tradicinių puslaidininkinių prietaisų parametrus, tačiau be tradiciniams puslaidininkiams būdingų elektrinių savybių pasižymi ir unikaliomis, plastikams būdingomis ypatybėmis, būtent nedidele kaina, dideliu plotu, lankstumu ir gamybos paprastumu [1]. Spartus technologijų vystymasis nebūtų įmanomas be pažangos naujų organinių medžiagų sintezėje, kur naudojamos vis sudėtingesnės molekulinės sistemos, išsiskiriančios unikaliomis savybėmis. Daugiafragmentės medžiagos su įvairiomis funkcinėmis grupėmis leidžia valdyti organinių darinių elektronines bei fotofizikines savybes, svarbias elektronikos taikymams. Plačias galimybes sintezei ir savybių valdymui atveria heteroatomų įvedimas į π -konjuguotąją sistemą, būdingą cikliniams organiniams junginiams [2].

Optoelektronikos taikymams yra itin svarbu suprasti daugiafragmentinių organinių darinių struktūros-savybių sąryšius, o organinės sintezės metodų įvairovė atveria itin plačias galimybes valdyti organinių puslaidininkinių medžiagų ir jų prietaisų fotofizikines savybes.

Darbo tikslai ir uždaviniai

Šiame darbe tiriamos kelios organinių liuminoforų klasės, išsiskiriančios jautrumu išoriniams poveikiams bei struktūros pokyčiams ir biologiškai aktyviomis savybėmis bei struktūriniu panašumu į DNR fragmentus. Darbo tikslas - detaliai ištirti azoto heterociklinių darinių liuminescencijos savybes bei išsiaiškinti pastarųjų valdymo mechanizmus modifikuojant junginius įvairaus poliškumo ir morfologijos pakaitais. Taip pat

buvo siekiama ištirti naujų junginių taikymo galimybes fluorescenciniam metalų jonų jutimui bei fluorescuojančių nano-agregatų formavimui. Darbe suformuluoti tokie uždaviniai:

- Ištirti naujų donoro-akceptoriaus sistemų su pirimidino kamieniu ir periferiniais karbazolo fragmentais fotofizikinių savybių pokyčius, sąlygojamus pakaitų poliškumo ir jungimo pozicijos. Ištirti fluorescencijos našumo dėsningumus skirtingose terpėse bei įvertinti dominuojančius sužadinimo rekombinacijos vyksmus.
- Ištirti serijos naujų bi-fenil ir bi-fenilkarbazolil pirolo[2,3-d]pirimidino junginių fotofizikinių savybių valdymo poliniais pakaitais dėsningumus. Išnagrinėti vidumolekulinės sąsukos reakcijų įtaką fluorescencijos savybėms įvairiose terpėse.
- Nustatyti polinių ir sterinių pakaitų įtaką naujų D- π -A- π -D pirolo[2,3-d]pirimidino ir triazolo sistemų fotofizikinėms savybėms. Ištirti fluorescencijos našumo dėsningumus skirtingose terpėse bei įvertinti dominuojančius sužadinimo rekombinacijos vyksmus.
- Įvertinti serijos naujų purinų darinių fluorescencines savybes.
- Iš pirolo[2,3-d]pirimidino kamieną turinčių junginių suformuoti fluorescuojančias nanodaleles ir ištirti jų fotofizikinių ir morfologinių savybių prieklausą nuo pakaitų poliškumo ir struktūros.
- Pritaikyti pirimidino ir pirolo[2,3-d]pirimidino junginius metalų jonų fluorescenciniam jutimui.

Darbo naujumas

Visos darbe nagrinėjamos medžiagos yra naujos ir jų optinės bei elektroninės savybės anksčiau nebuvo tiriamos. Nors įvairūs pirimidinų ir pirolo-pirimidinų dariniai yra plačiai tyrinėjami kaip įvairūs mediciniškai aktyvūs komponentai, į jų fluorescenciją iki šiol buvo nedaug atsižvelgiama, o su jų optinėmis savybėmis susijusių darbų yra vos keletas. Darbe parodyta, kad azoto heterocikliniai fragmentai, kartu su poliniais pakaitais sudaro

vidumolekulinės krūvio pernašos kompleksus, kurių fluorescencijos savybės jautriai reaguoja į aplinkos ir pakaitų poliškumo, pakaitų sterinių savybių ir jų vidumolekulinės sąsukos pokyčius. Darbe pademonstruota galimybė formuoti valdomo dydžio fluorescuojančius nanoagregatus bei pademonstruotas gyvsidabrio ir geležies jonų fluorescencinis jutimas.

Ginamieji teiginiai

- Donorinių pakaitų jungimas prie akceptorinių azoto heterociklinių kamienų (pirimidino, pirolo[2,3-d]pirimidino ir purino) lemia vidumolekulinės krūvio pernašos būsenas su būdingu stipriu pozityviu solvatochromizmu, bei sukuria šių junginių fluorescencijos savybių valdymo galimybes pakaitų poliškumu, jungimo pozicija ir vidumolekulinė sąsuka.
- Tokių donoro-akceptoriaus sistemų fluorescencijos kvantinė išėiga skirtingo poliškumo terpėse yra nulemta dviejų konkuruojančių veiksnių:
 - mažėjančios spindulinės sužadavimo rekombinacijos spartos dėl augančio būsenų krūvio pernašos pobūdžio;
 - mažėjančios nespindulinės sužadavimo rekombinacijos spartos dėl galimai sumažėjusios interkombinacinės konversijos.

Spindulinių ir nespindulinių relaksacijos vyksmų optimizacija leidžia pirimidino junginiams pasiekti fluorescencijos kvantinę išėigą iki 71% panaudojant nepolinius pakaitus didžiausio poliškumo aplinkoje.

- Dėl daugiau nei 150 nm lokalaus sužadavimo ir vidumolekulinės sąsukos indukuotos krūvio pernašos būsenų spektrinio atsiskyrimo pirolo[2,3-d]pirimidino ir pirimidino junginiai su donoriniu dimetilamino fragmentu, pridėjus gyvsidabrio ar geležies jonų, demonstruoja lokalaus sužadavimo fluorescencijos stiprinimą iki 200 kartų. Tai įgalina selektyvų šių metalų jonų fluorescencinį atpažinimą kitų metalų jonų (Ag, Cd, Cu, Co, Ni, Pb ir Zn) fone.

Autorės indėlis

Disertacijos autorė atliko bandinių paruošimo, sluoksnių liejimo bei nanodalelių formavimo darbus, medžiagų optinio charakterizavimo tyrimus, atliko duomenų analizę bei apibendrinimus. Autorė ruošė daugumos straipsnių rankraščius, taip pat rengė pranešimus konferencijoms, daugelį jų pristatė pati. Dalis rezultatų gauti bendradarbiaujant su kitomis mokslinėmis grupėmis: medžiagos susintetinos Vilniaus universiteto, Chemijos fakulteto, Organinės chemijos katedroje, prof. Sigito Tumkevičiaus vadovaujamoje mokslinėje grupėje, purinų serijos junginiai susintetinti Rygos Technikos Universiteto Medžiagų mokslo ir taikomosios chemijos fakultete, prof. Maris Turks vadovaujamoje mokslinėje grupėje. Fluorescuojančių organinių nanoagregatų skenuojančio elektroninio mikroskopo matavimus atliko dr. S. Šakirzanovas, kvantcheminius skaičiavimus atliko doc. A. Gruodis ir dokt. Jonas Bucevičius.

Autorės publikacijų sąrašas

Moksliniai straipsniai

1. S. Tumkevicius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, S. Jursenas, „Synthesis and photophysical properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-d]pyrimidine core“, *Tetrahedron Letters* **51**, 3902-3906 (2010).
2. J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevicius, „Synthesis of 4-aryl-, 2,4-diaryl- and 2,4,7-triarylpyrrolo[2,3-d]pyrimidines by a combination of the Suzuki cross-coupling and N-arylation reactions“, *Tetrahedron* **68**, 329-339 (2012).
3. A. Kovaļovs, I. Novosjolova, Ē. Bizdēna, I. Bižāne, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, M. Turks, "1,2,3-Triazoles as leaving groups in purine chemistry: a three-step synthesis of N6-substituted-2-triazolyl-adenine nucleosides and photophysical properties thereof", *Tetrahedron Letters* **54**, 850–853 (2013).

4. L. Skardziute, K. Kazlauskas, J. Dodonova, J. Bucevicius, S. Tumkevicius, S. Jursenas, "Optical study of the formation of pyrrolo[2,3-d]pyrimidine-based fluorescent nanoaggregates", *Tetrahedron* **69**, 9566-9572 (2013).
5. L. Skardziute, J. Dodonova, A. Voitechovicius, J. Jovaisaite, R. Komskis, A. Voitechoviciute, J. Bucevicius, K. Kazlauskas, S. Jursenas, S. Tumkevicius. "Synthesis and optical properties of the isomeric pyrimidine and carbazole derivatives: Effects of polar substituents and linking topology" *Dyes and Pigments* **118**, 118-128 (2015).
6. J. Bucevicius, L. Skardziute, J. Dodonova, K. Kazlauskas, G. Bagdziunas, S. Jursenas, S. Tumkevicius. "2, 4-Bis (4-aryl-1, 2, 3-triazol-1-yl) pyrrolo [2, 3-d] pyrimidines: synthesis and tuning of optical properties by polar substituents." *RSC Advances* **5**, no. 48, 38610-38622 (2015).

Konferencijų pranešimai, pristatyti asmeniškai

1. "Multifunctional iridium-based metal-ligand complexes for phosphorescent OLED's", L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, D. Tomkutė-Lukšienė, T. Malinauskas, V. Getautis, 38-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, 2009 m. birželio 8-10 d.
2. "Phosphorescence of multifunctional iridium-based metal-ligand complexes". L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, D. Tomkutė-Lukšienė, T. Malinauskas, V. Getautis, Advanced Materials And Technologies, 2009 m. rugpjūčio 27-31 d., Palanga
3. "Triplet emitting complexes with charge transporting units", L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, D. Tomkutė-Lukšienė, T. Malinauskas, V. Getautis, 53-ioji studentų mokslinė fizikos konferencija "Laisvieji skaitymai" 2010 m. kovo 24-27 d., Vilnius
4. "Funkcinių arilo grupių įtaka pirol[2,3-d]pirimidino junginių fluorescencinėms savybėms", L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, J. Dodonova, S. Tumkevičius, Pirmoji jaunųjų mokslininkų

- konferencija „*Fizinių ir technologijos mokslų tarpdalykiniai tyrimai*“, 2011 m. vasario 08 d., Lietuvos mokslų akademija, Vilnius
5. *“Influence of Polar Groups on Photophysical Properties of Oligoarylenes with a Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine Core”*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Juršėnas, 4th International Symposium on Flexible Organic Electronics, liepos 11-13, Salonikai, Graikija.
 6. *„Impact of functional Substituents on Photophysical Properties of Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine Compounds“*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, J. Dodonova, S. Tumkevičius. *„Electronic and Related Properties of Organic Systems“*, liepos 11-13, Vilnius.
 7. *„Tailoring of Photophysical Properties of Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine Compounds“*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, J. Dodonova, S. Tumkevičius. *„Advanced Materials and Technologies 2011“*, rugpjūčio 27-31d., Palanga.
 8. *„Pirolo[2,3-d]pirimidino fotofizikinių savybių valdymas poliniais pakaitais“*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, S. Juršėnas, J. Dodonova, S. Tumkevičius. *„Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija“*, 2011 m. spalio 06-08 d., Vilnius
 9. *"Impact of polar substituents on the photophysical properties of the pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives"*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Juršėnas. *"Vth International Conference on Molecular Materials. MOLMAT"*, 3 - 6 July 2012, Barcelona
 10. *"Effect of conformation and polarity changes on the photophysical properties of pyrrolo[2,3-d]pyrimidine compounds"*, L. Skardžiūtė, K. Kazlauskas, A. Gruodis, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Juršėnas. *"International Conference on Optical Probes of Conjugated Polymers and Organic Nanostructures"*, 2013 liepos 14 - 19, Durham.
 11. *“Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives as potential fluorescent sensors”*, L. Skardziute, J. Jovaisaite, A.Gruodis, K. Kazlauskas, J.

Dodonova, S. Tumkevicius, S. Jursenas' XVth International Krutyn Summer School "Challenges to open up the new era of organic photonics and electronics from material to market – from Asian perspective", Krutyn, Masurian Lake district, Poland, June 8 -14, 2014.

12. "Impact of polar substituents on the photophysical properties of novel pyrimidine based compounds", Lina Skardžiūtė, Justina Jovaišaitė, Jonas Bucevičius, Jelena Dodonova, Sigitas Tumkevičius, Saulius Juršėnas, Electronic Processes in Organic Materials, 05/04/2014 - 05/09/2014, Lucca (Barga) Italy .

Konferencijų pranešimai, kuriuos pristatė bendraautoriai

1. "2,4-Diarylpyrrolo[2,3-d]pyrimidines: synthesis and photophysical properties", J.Dodonova, L.Skardžiūtė, K.Kazlauskas, S.Juršėnas, S.Tumkevičius, 9-oji Lietuvos chemikų konferencija "Chemija 2009", Vilnius, 2009, spalio 14, p.91.
2. „Synthesis and properties of ditriazolylpurine nucleosides“, I. Novosjolova, A. Kovalovs, I. Bizane, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S.Jursenas, E. Bizdena, M. Turks, , Mokslinės konferencijos "Organinė chemija"pranešimų medžiaga (Kaunas, balandžio 25 d., 2012), p. 51-55.
3. „Pyrrolo[2,3-d]pyrimidine derivatives as fluorescent agents“, L. Skardziute, J. Jovaisaite, A. Gruodis, K. Kazlauskas, J. Dodonova, S. Tumkevicius, And S. Juršėnas, , International materials research congress IMRC XXIII, General program (17-21 August, 2014, Cancun, Mexico), p. 54

I. Azoto heterociklinių darinių taikymai organinei elektronikai ir fotonikai

Heterocikliniais organiniais junginiais yra vadinami cikliniai molekuliniai junginiai, kuriuose vienas ar daugiau anglies atomų yra pakeisti kitų elementų atomais. Tai bene didžiausia ir įvairiausia organinių junginių klasė. Heterocikliniame žiede gali būti daugiau nei vienas heteroatomas, be to, jie gali būti skirtingi. Net ir keičiant karbociklinių junginių anglies atomus tik dažniausiai pasitaikančiais deguonies, sieros ar azoto heteroatomais gaunama daugybė permutacijų ir kombinacijų [2]. Heteroatomai stipriai keičia tokių junginių fizikines ir chemines savybes, tokias kaip molekulių poliškumas, energijos lygmenų išsidėstymas, būsenų tipas, koordinaciniai ryšiai, molekulių geometrija, pakaitų jungimo galimybės ir kt. [2]. Tai, savo ruožtu, atveria plačias heterociklinių junginių taikymų galimybes organinėje elektronikoje, kaip medžiagos organiniams plonasluoksniams tranzistoriams (OTFT), fotoreceptoriams, saulės celėms (OPV), organiniams šviestukams (OLED) [1], [3].

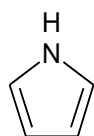
Heterocikliniai junginiai taip pat paplitę ir daugybėje sintetinių medžiagų plačiai naudojamų sintetiniams vaistams, dažalams, funkciniam polimerams [4]. Jie yra dažnai sutinkami gyvosiose sistemose. Heterocikliniai junginiai yra pagrindinių amino rūgščių, alkaloidų, antibiotikų, vitaminų, hemoglobino, bei hormonų sudedamoji dalis [4]. Dėl savo suderinamumo su biomolekulėmis tokie junginiai yra tinkami ir taikymams bio-elektronikoje, kaip įvairūs jutikliai ir žymekliai [5]–[9].

1.1. Azoto heterociklinių darinių sandaros ypatybės

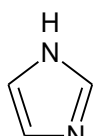
Azotas yra vienas dažniausių heteroatomų cikliniuose organiniuose dariniuose. Azoto heterocikliniai dariniai dažniausiai pasižymi elektronų

akceptorinių savybėmis (pažymėtini tokie paplitę junginiai kaip pirolai, pirimidinai, triazinai, triazolai, imidazolai ir kt., 1.1 a pav.), tačiau yra ir gerai žinomų donorinių darinių (pvz. karbazolai, akridiniai ir kt. 1.1 b pav.).

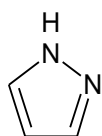
Azoliai



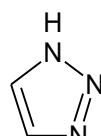
Pirolas



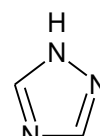
Imidazolas



Pirazolas

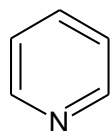


1,2,3-
triazolas

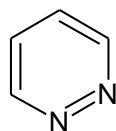


1,2,4-
triazolas

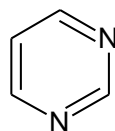
Azinai



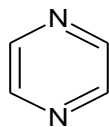
Piridinas



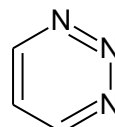
Piridazinas



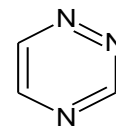
Pirimidinas



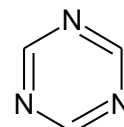
Pirazinas



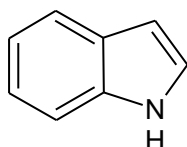
1,2,3-
triazinas



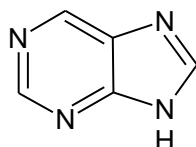
1,2,4-
triazinas



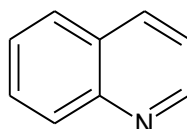
1,3,5-
triazinas



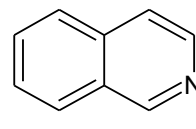
Indolas



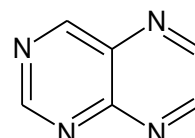
Purinas



Chinolinas

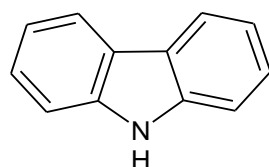


Izochinolinas

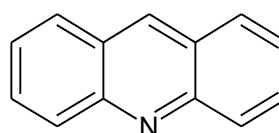


Pteridinas

a)



Karbazolas

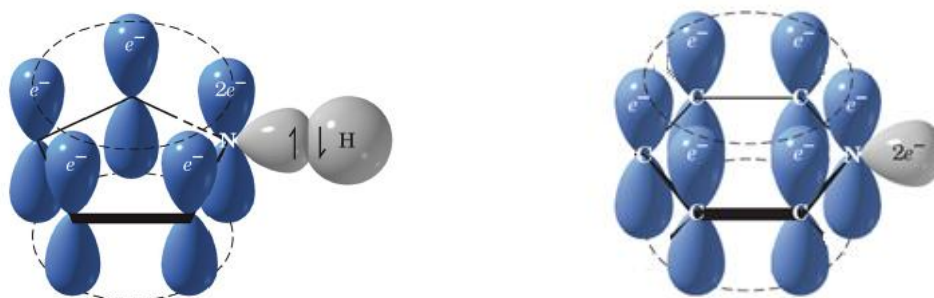


Akridinas

b)

1.1 pav. Būdingų akceptorinių (a) ir donorinių (b) azoto heterociklinių darinių struktūrinės formulės

Būdinga azoto heteroatomų ypatybė yra nepadalintos n elektronų poros, kurios ne tik įtakoja molekulių poliškumą (neigiamas potencialas daugiausia lokalizuotas ties azoto atomu), bet ir leidžia sudaryti naujas chemines jungtis per koordinacinius ir vandenilinius ryšius. n elektronų poros dalyvauja sudėtingos geometrijos heterociklinių darinių konjuguotosios π sistemos formavime [10]. Pavyzdžiui, azolų (penkianarių heterociklinių žiedų, turinčių azoto atomų, 1a pav.) π elektronų sistemoje dalyvauja ne tik anglies atomai, bet ir azoto hetero atomų hibridizuotos orbitalės. Pagal Huckel'io taisyklę aromatinėms medžiagų savybėms užtikrinti reikalingi bent 6 π elektronai, o toks penkianaris žiedas su heteroatomu turi tik 4 anglies π elektronus ir likusius du elektronus panaudoja iš nepadalintos heteroatomų sp^2 orbitalių elektronų poros (1.2 pav.).



1.2 pav. Pirolo ir piridino molekulių π orbitalės [11]

Piridine (šešianariame heterocikliniame aromatiname žiede, turinčiame vieną azoto atomą) visiems šešiams atomams yra būdinga sp^2 hibridizacija (1.2 pav.), taigi, molekulė turi 6 π elektronus. Nesuporuotoji azoto elektronų pora lemia išskirtines junginio chemines ir fizikines savybes, kadangi neigiamas potencialas daugiausia lokalizuotas ties azoto atomu. Nesuporuotoji n orbitalė yra statmena π orbitalėms.

Taigi, heteroatomai lemia tokias ypatingas heterociklinių darinių savybes, kurios yra svarbios šių junginių naudojimui organinės elektronikos prietaisuose:

- poliškumą,
- n - π būsenų dalyvavimą,

- koordinacinių ir vandenilinių ryšių sudarymą,
- azoto ir deguonies (ar kitų) atomų elektronines sąveikas kristalo gardelėje,
- sudėtingą darinių erdvinę struktūrą,
- naujas pakaitų jungimo galimybes.

Toliau detaliau apžvelgsime paplitusius azoto heterociklinių darinių junginius ir jų taikymus organinės optoelektronikos technologijose.

1.2. Azoto heterocikliniai junginiai krūvininkų pernašai

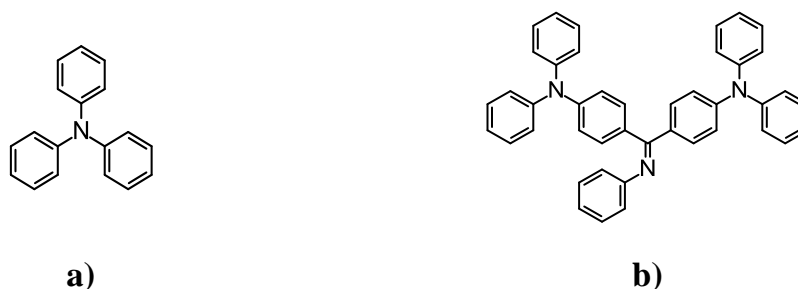
Paprastai krūvio pernašos mechanizmas organiniuose puslaidininkiuose yra pagrįstas π -elektronų konjugacija ir gretimų molekulių banginių funkcijų sanklota [12, 13]. Organiniai krūvio pernaša pasižymintys junginiai gali būti tiek mažų molekulių, tiek polimerai. Pernašos sluoksniams keliami terminio stabilumo, geros plevedaros, valdomų elektronų poliaronų lygmenų ir aukšto krūvininkų judrio reikalavimai. Krūvio pernašos sluoksniai reikalingi organiniams švietukams, kserografiniams sluoksniams, organiniams plonasluoksniams tranzistoriams, saulės celėms. Atskiri elektronų ir skylių injekcijos bei transporto sluoksniai prietaisų efektyvumą pagerina keliomis eilėmis [14]. Paprastai donorinėmis savybėmis pasižyminčių organinių medžiagų sluoksniai formuoja skylių pernašos sluoksnius, o akceptorinėmis savybėmis - elektronų transporto sluoksnius.

1.2.1. Azoto heterocikliniai dariniai skylių pernašos medžiagose

Organinių junginių, pasižyminčių geromis skylių pernašos savybėmis yra, palyginus, daug. Pagrindiniai reikalavimai organinio šviestuko skylių pernašos sluoksniui yra šie [12]:

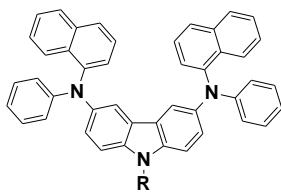
- pakankamai aukštas skylių judris, ne mažesnis nei $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$;
- pakankamai žemas HOMO energijos lygmuo, pageidautina, artimas anodo (dažniausiai ITO);
- aukštas LUMO energijos lygmuo bei platus draustinis tarpas, kad skylių transporto sluoksnis galėtų atlikti ir elektronų blokavimo sluoksnio funkcijas bei būtų skaidrus;
- aukšta stiklėjimo temperatūra bei terminis stabilumas, leidžiantis atlaikyti prietaisuose neišvengiamą Džaulio šilumos poveikį;
- sluoksnio grynumas (priemaišos, turinčios aukštesnę HOMO energijos lygmenį, neturi viršyti 0,1%);
- amorfinė sluoksnio morfologija, leidžianti išvengti sklaidos kristalėliuose bei kristalizacijos sukeltos degradacijos, ir medžiagos technologiškumas sluoksnių liejimui, garinimui ar purškimui.

Kadangi plataus tarpo ir žemo LUMO energijos lygmens reikalavimai yra prieštaraujantys vienas kitam, moderniuose OLED prietaisuose naudojami du skirtingi krūvininkų injekcijos ir skylių pernašos bei elektronų blokavimo sluoksniai.

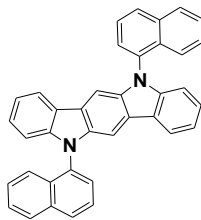


1.3 pav. Trifenilamino (a) ir fenilazometino dendrimero DP-G₁ (b) [1] cheminės struktūros

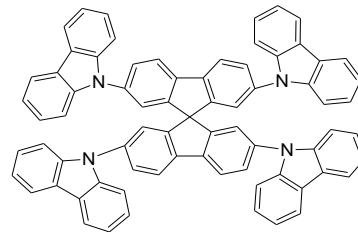
Dažnai skylių pernašos sluoksniams naudojamas medžiagas, atitinkančias anksčiau išvardintus kriterijus, galima suskirstyti į tris grupes - triarilaminus, trifenilaminus (1.3 pav. a) bei fenilazometinus [1] (1 pav. b).



a) TCB



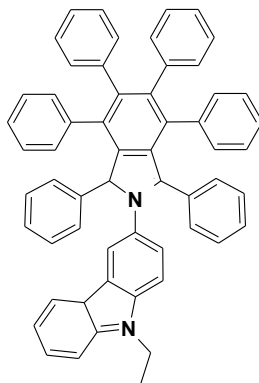
b) TPOTA



c) TDCTA

1.5 pav. Skylių transporto medžiagos su karbazolo fragmentais [12].

Dar viena skylių pernašos junginių grupė - izoindolai, išsiskiriantys stabilumu (1.6 pav.).



1.6 pav. Skylių pernašos medžiaga su izoindolo kamieniu.

HPCzl sluoksnis išsiskiria didesniu srovės efektyvumo stabilumu, esant aukštiems srovėms tankiams, nei anksčiau tirti junginiai [19].

1.2.2. Azoto heterocikliniai dariniai elektronų pernašos medžiagose

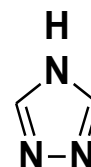
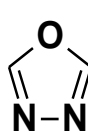
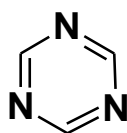
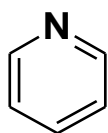
Jeigu skylių pernašos medžiagų yra daugybė, tai tinkamos elektronų pernašos sluoksniams medžiagos yra retos. Elektronų pernašos sluoksnio kokybė dideliu dalimi nulemia organinės elektronikos prietaisų efektyvumą. Dauguma žinomų elektronų pernašos sluoksnių medžiagų yra kuriamos azoto

heterociklinių darinių pagrindu, dėl jų išskirtinių elektronų akceptorinių savybių.

Elektronų pernašos sluoksnių medžiagos turi atitikti keletą svarbiausių reikalavimų [20]:

- turi pasižymėti grįžtamu elektrocheminiu redukavimu su pakankamai aukštu redukcijos potencialu;
- gerą krūvinikų injekciją užtikrinančiomis bei sudarančiomis efektyvų skylių blokavimo barjerą elektronų giminingumo ir jonizacijos potencialo vertėmis (pageidautina plati draustinė juosta, aukšta jonizacijos potencialo vertė, o elektronų giminingumas artimas p-tipo emituojančios medžigos);
- geru elektronų judriu, leidžiančiu rekombinacijos sritį patraukti pakankamai toli nuo katodo ir taip padidinti eksitonų susidarymo tikimybę;
- formuoti homogeniškus, pakankamai aukštą stiklėjimo temperatūrą turinčius ir terminiu stabilumu pasižyminčius sluoksnius [12], [20].

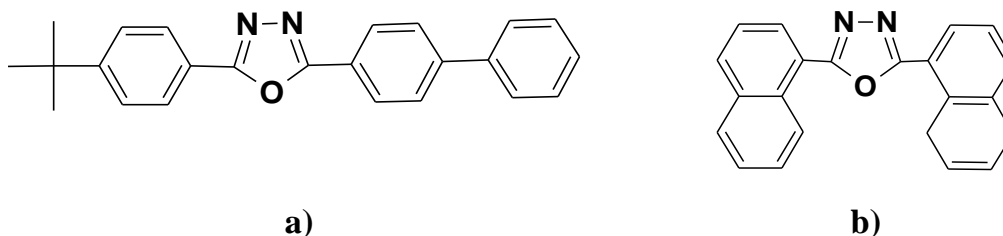
Elektronų pernaša organiniuose amorfiniuose sluoksniuose dažniausiai apibrėžiama kaip krūvinikų šokavimas tarp erdviškai lokalizuotų būsenų. Žemą elektronų judrį sąlygoja nepakankamai aukštas elektronų giminingumas ir atmosferinio deguonies sąlygojamos elektronų gaudyklės [20]. Aukšą elektronų judrį (iki $10 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ eilės) galima pasiekti tvarkinguose organiniuose kristaluose [21], tačiau pagrindinis iššūkis yra pasiekti gerų elektronų dreifinio judrio verčių ir stabilumo gaminant sluoksnius įprastose deguonies prisotintos aplinkos sąlygose [20].



1.7 pav. Elektronų pernašos medžiagų funkcinės grupės - piridinas, triazinas, oksidiazolas ir triazolas.

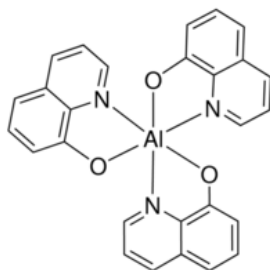
Vienos dažniausiai elektronų pernašos sluoksnių medžiagose pasitaikančių akceptorinių funkcinių grupių yra tokie azoto heterociklai kaip piridinas, triazinas, 1,3,4-oksiazolas ir triazolas (1.7 pav.) [12].

Oksadiazolo darinys PBD (1.8 a pav.) buvo pirmoji medžiaga panaudota dvisluoksniu organinio šviestuko elektronų transporto sluoksniui ir prietaiso išorinį našumą pagerino 10^4 karto [22]. Panašus darinys (1.8 b pav.) išsiskyrė geresniu elektronų judriu ($\sim 2 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}$), sąlygojamu specifinio plokščio molekulių pakavimosi [23].



1.8 pav. Elektronų pernašos medžiagos su oksadiazolo fragmentais

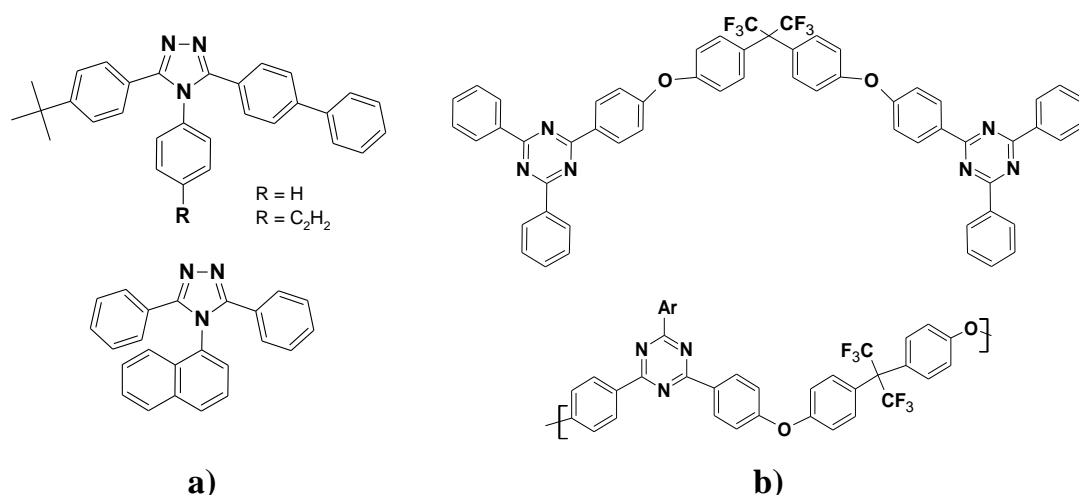
Azoto heterociklų sudaromi koordinaciniai ryšiai yra svarbūs metalų chelatų kūrimui, kurie taip pat yra dažni elektronų pernašos sluoksnių junginiai, ypač aliuminio trichinolinatas (Alq_3) (1.9 pav.) [24]. Šios medžiagos taip pat buvo vienos pirmųjų pritaikytos elektronų pernašos sluoksniuose ir ilgą laiką buvo vienos iš geriausių savybes demonstruojančių elektronų pernašos medžiagų bei spinduolių [1].



1.9 pav. Elektronų pernašos medžiaga - Alq_3

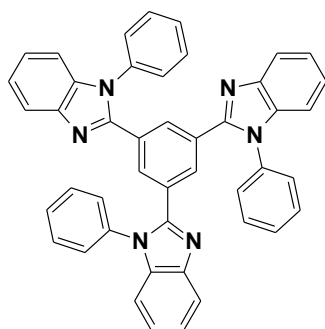
Elektronų pernašos sluoksniams šviestukose dažnai naudojami ir išvestiniai azolų dariniai (triazolai, imidazolai, oksazolai, tiazolai bei

tiadiazolai) [20]. Kai kurie triazolų dariniai (1.10 a pav.) pasižymi geresnėmis skylių blokavimo savybėmis, o jų elektroninio giminingumo vetės (~2,3 eV) yra didesnės nei oksadiazolo (2.16 eV) darinių [25]. Triazinų dariniai, kurie pavaizduoti 1.10 b pav., išsiskiria dar aukštesnėmis elektroninio giminingumo vertėmis ir geromis skylių blokavimo savybėmis (~2,5-2,8 eV) [24], tačiau prastas tokių medžiagų elektronų pernašos sluoksnių efektyvumas OLED prietaisuose leidžia daryti išvadą, jog jose elektronų judris nėra didelis [20].

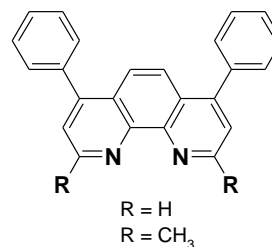


1.10 pav. Elektronų transporto medžiagos su triazinų fragmentais

Dar vienas itin plačiai tyrinėtas azoto heterociklinis junginys - dendritinė 1,3,5-tris(N-fenil-benzimidazol-2-yl)benzeno molekulė (TPBI) (1.11 a pav.). TPBI išsiskiria mažesniu elektronų giminingumu ir aukštesniu jonizacijos potencialu (dėl to ir geresnėmis skylių blokavimo savybėmis) nei Alq₃, be to, dėl didesnio energijų skirtumo yra tinkamas ir kaip matrica, ir kaip elektronų pernašos sluoksnis ne tik žaliems, bet ir mėlyniems spinduoliams [26,27]. Dėl aukšto jonizacijos potencialo (~6,5-6,7 eV) fenantrolinio dariniai (1.11 b pav.) iš pradžių buvo naudojami skylių blokavimo sluoksniams gaminti, tačiau jų kieta plokščia struktūra užtikrina ir aukštus elektronų judrius ($5,2 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ prie $5,5 \times 10^5 \text{ V/cm}$) [28], [29], [30]. Deja, jų garinti sluoksniai dėl žemos stiklėjimo temperatūros (62° C) yra nestabilūs ir neatsparūs prietaiso veikimo sąlygoms [31].



a)



b)

1.11 pav. Elektronų pernašos medžiagos: TPBI (a) ir fenantrolino darinys (b).

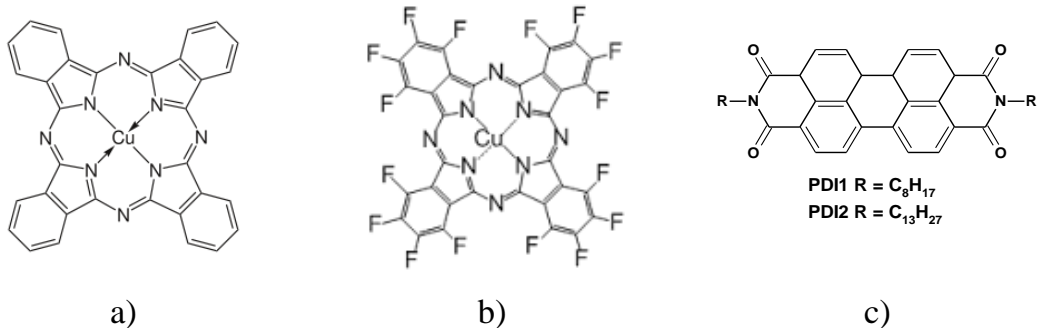
Taigi, dėl azoto heteroatomo nulemtų akceptorinių savybių, azoto heterocikliniai dariniai yra labiausiai paplitusi elektronų pernašos organinių junginių klasė.

1.2.3. Azoto heterocikliniai dariniai organiniuose lauko tranzistoriuose

Organiniuose tranzistoriuose (OTFT) taip pat naudojami azoto heterocikliniai dariniai [3]. Jau dabar OTFT prietaisai yra plačiai naudojami įvairiuose jutikliuose, organiniuose šviestukuose ir monituoriuose [3]. Kitaip nei įprastinės silicio ir galio arsenido technologijos, organiniai lauko tranzistoriai leidžia kurti nebrangius, didelio ploto, lanksčius prietaisus garinimo ir liejimo būdais bei yra gerai suderinami su įvairiais padėklais. Vienas svarbiausių reikalavimų, keliamų OTFT organiniams puslaidininkiams - geras krūvininkų judris. Medžiagos kristalinėje struktūroje turi būti užtikrintas pakankamas molekulių orbitalių persiklojimas. Be to, judriui labai svarbus medžiagų grynumas. Taip pat, svarbi efektyvi krūvininkų injekcija, todėl tokių molekulių elektroninis lygmuo turėtų sutapti su metalo.

Vario ftalocianinas (1.12 a pav.) buvo viena pirmųjų mažų molekulių sistemų, pradėta taikyti OTFT kaip skylių pernašos medžiaga [32]. Šių molekulių, kurių laidumo savybių tyrimai pradėti jau nuo 1970, skylių judris

siekia $0,02 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [32], [33], [34]. Vienas iš išpūdingiausių vario ftalocianino OTFT taikymų - dirbtinėje odoje [35].



1.12 pav. OTFT molekulių struktūrinės formulės - ftalocianinai (a ir b) ir PDI (c).

Perfluoruotas vario ftalocianinas (1.12 b pav.) yra sėkmingai taikomas kaip elektronų pernašos medžiaga, kurių, priešingai nei skylių pernašos medžiagų, įvairovė nėra didelė. Perfluoruoti metalo ftalocianinai yra gan nesudėtingai gryninami vakuuminės sublimacijos būdu. Perfluoroto vario ftalocianino elektronų judris siekia $0,03 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [32], [36]. Plokščia geometrija bei azoto heteroatomų sąlygojamos elektroninės savybės lemia ir perileno diimidų (PDI) taikymą elektronų pernašai organiniuose tranzistoriuose. PDI1 (1.12 c pav.) elektronų judris siekia $0,6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, o PDI2 (1.12 c pav.), po atkaitinimo 140° C temperatūroje pasiekta rekordinė judrio vertė - $2,1 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [37].

Taigi, junginių pritaikymui organiniuose lauko tranzistoriuose yra svarbūs azoto heteroatomų nulemti koordinaciniai ryšiai, užtikrinantys dideles plokščias konjuguotas sistemas, bei geresnis junginių pakavimasi kristale dėl polinių fragmentų ryšių.

1.3. Azoto heterociklų spinduoliai OLED technologijoms

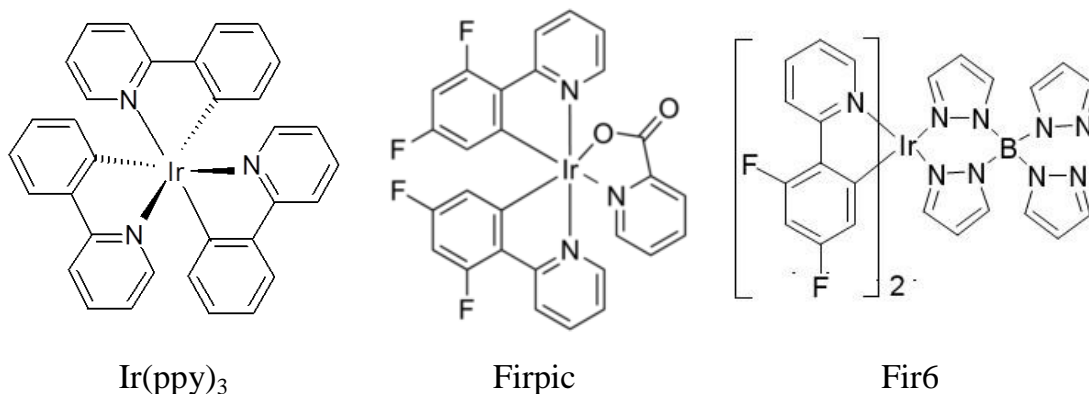
Išskiriamos kelios organinių spinduolių kartos [38]. Pirmieji pradėti tyrinėti bei taikyti šviestukuose buvo fluorescenciniai, pasižymintys gera π -konjugacija. Paprastai tai plokščios geometrijos molekulės. Antrajai organinių spinduolių kartai priklauso fosforescencinės medžiagos, kurioms būdinga metalų-ligandų kompleksų sąlygojama efektyvi liuminescencija iš tripletinių būsenų. Trečioji karta - termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) spinduoliai, kuriuose nebenaudojami brangūs retųjų žemių metalai, o tripletiniai sužadینimai gražinami į singuletinius lygmenis termiškai padidinant pirmųjų energiją. Pirmosios kartos fluorescenciniuose spinduoliuose pasitaiko ir azoto heterociklinių darinių (pavyzdžiui klasikinis žaliasis spinduolis Alq3 arba klasikinis raudonasis PDI), tačiau nėra dominuojantys. Fluorescenciniams spinduoliams azoto heteroatomų sąlygojami ypatumai nėra būtini. Tačiau paskutiniu metu fluorescenciniai spinduoliai yra išstumti paskutinių dviejų organinių spinduolių klasių. Fluorescencinių spinduolių vis dar pasitaiko OLED prietaisuose formuojant mėlynuosius spinduolius.

1.3.1. Azoto heterocikliniai dariniai fosforescenciniuose metalų liganduose

Fluorescencinių prietaisų pagrindinė problema yra ta, kad tik viena ketvirtoji elektriškai injektuotų krūvininkų, pakludami sukinių statistikai, susiriša į singuletinius eksitonus. Kiti trys ketvirčiai sužadینimų susiriša į ilgai gyvuojančius tripletinius eksitonus, kurie paprastai dėl sužadینimo migracijos rekombinuoja nespinduliniu būdu ir lemia OLED našumą ne didesnę nei 5% [39]. Ši problema išspręsta panaudojus metalų ligandų kompleksus, kuriuose dėl metalo ir ligando sąveikos susidaro mišrios metalo-ligando krūvio pernašos būsenos, kurių gyvavimo trukmė sumažėja iki kelių mikrosekundžių. Ši trumpai gyvuojanti fosforescencija rodo aukštą išorinį kvantinį našumą (iki

100%). Fosforescenciniai metalų - ligandų kompleksai šiuo metu yra pagrindinės medžiagos naudojamos OLED technologijose spinduolių sluoksniams [40], [41], [42], [43], [44], [45], [46], [47], [48], [49]. Naudojant tokius kompleksus jau yra pasiektas 30% OLED be fotoninių struktūrų išorinis našumas (EQE) [50], [51], [52]. Šiuose kompleksuose metalai ir organiniai ligandai sąveikauja specifiniais koordinaciniais ryšiais, kuriuose dalyvauja ligandų atomų nepadalintos elektronų poros [53]. Dėl to itin dažnai liganduose sutinkami azoto heterociklai, kurių azoto atomai turi nepadalintų elektronų porų.

Fosforescenciniams metalų - ligandų kompleksams dažniausiai naudojami retųjų žemių metalai yra iridis ir platina [54], [55], [56], [57], [58], [59]. Iridžio (Ir(III)) kompleksų liuminescencijos gesimo trukmės paprastai yra gana trumpos (1-100 μ s), kvantinės išeigos kambario temperatūroje gan aukštos, o spalvos keičiamos modifikuojant ligandų cheminę struktūrą [1]. Pirmasis fosforescenciniame šviestuke panaudotas iridžio kompleksas - Ir(ppy)₃ (1.13 pav.), pasižymintis žalia fosforescencija (λ_{\max} ~510 nm,) turintis trumpą tripletų gyvavimo trukmę (~1 μ s) ir gan aukštą 40% fosforescencijos kvantinę našumą [60], [61].

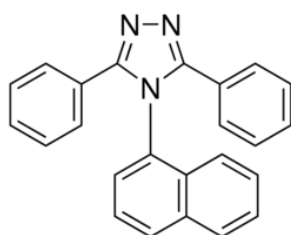


1.13 pav. Iridžio tripletinių spinduolių cheminės struktūros

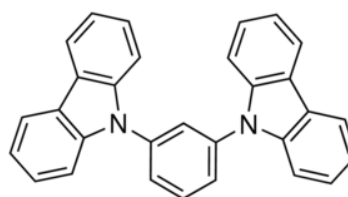
Dauguma iridžio kompleksų kietame būvyje dėl agregacijos sukkelto gesinimo pasižymi daug žemesnėmis (apie 10 kartų) liuminescencijos

kvantinėmis išieigomis, dėl to turi būti įterpiami į matricas [1]. Koncentracinio gesinimo dažnai siekiama išvengti modifikuojant ligandus šakotesniais pakaitais arba jų dendrimerinę struktūrą [1]. Dar viena dažnai naudojama žalių fosforescencinių iridžio spinduolių klasė yra benzimidazolai [1], [61]. Pirmasis ir vienas geriausiai žinomų mėlynų tripletinių spinduolių yra iridžio (III) bis(4,6-difluorofenilpiridanto)picolatas (Firpiq) (1.13 pav.) [62], [63], [64]. Šviestuko su šiuo spinduoliu išorinis kvantinis našumas siekė 10%, tačiau pasižymėjo prastomis spalvinėmis savybėmis [60]. Spalvinę kokybę ir efektyvumą (iki 12%) pavyko pagerinti naudojant iridžio kompleksą Fir6 (1.13 pav.) [65].

Deja, fosforescenciniai spinduoliai turi keletą trūkumų, ribojančių jų naudojimą organiniuose šviestukuose. Be minėto koncentracinio gesinimo, palyginus ilgos (μs eilės) iridžio kompleksų fosforescencijos gesimo trukmės, esant aukštoms srovėms, gali lemti išaugusią triplet-triplet anihiliaciją bei išaugusį eksitonų difuzijos nuotolį, siekiantį gretimų šviestuko sluoksnius [66]. Šiuos ribojimus, kaip ir koncentracinį gesinimą, leidžia įveikti spinduolių įterpimas į tinkamai parinktą matricą [1], [66]. Mėlynų fosforescencinių spinduolių matricos turi turėti aukštą tripletų energiją bei geras krūvio pernašos savybes. Viena dažniausių šiam tikslui naudojamų medžiagų klasių yra arilaminų turinčios medžiagos, ypač karbazolai [1], [66].



TAZ1



mCP

1.14 pav. Dažnai naudojamų fosforescencinių spinduolių matricų struktūrinės formulės

Dvi dažnos elektronų laidumu pasižyminčios matricos yra TPBI ir feniltriazolo dariniai TAZ. Pirmoji išsiskiria dideliu energijų tarpu ir yra

tinkama ir fluorescenciniams, ir fosforescenciniams spinduoliams [26]. Naudojant TAZ1 junginį (1.14 pav.) kaip matricą $\text{Ir}(\text{ppy})_3$, buvo pasiektas 15,5% išorinis prietaiso kvantinis našumas [67]. Kai kurių dažnai naudojamų žalių ir raudonų spinduolių matricos turi nepakanamai aukštą T_1 energiją mėlyniems spinduoliams. Vienas iš aukšta T_1 pasižyminčių junginių yra Foresto grupės pademonstruotas mCP junginys (1.18 pav.), kurį naudojant kaip matricą Firpic buvo pasiektas 7,5% išorinis prietaiso našumas [62].

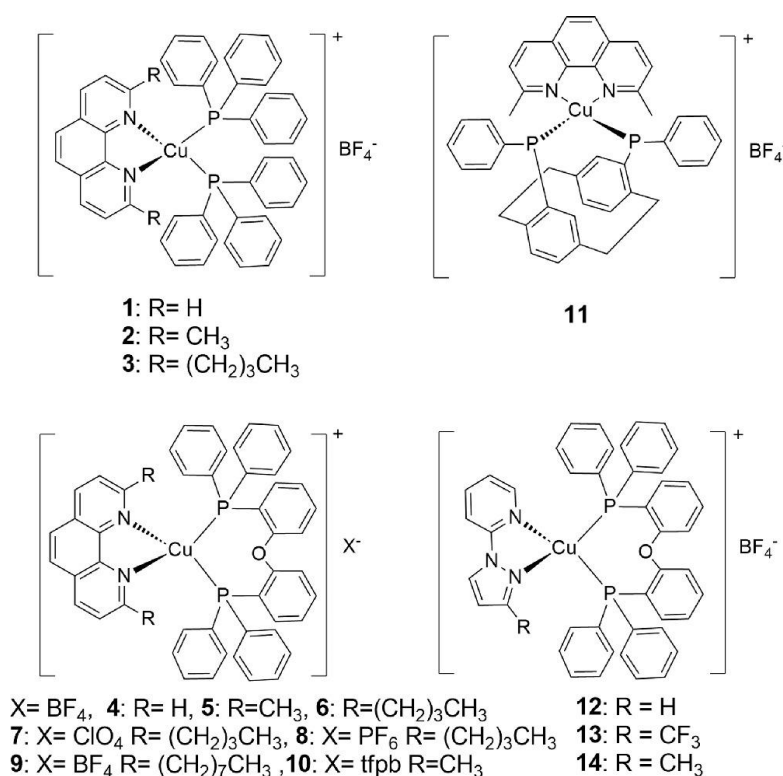
Taigi, azoto heterociklų sąlygojami koordinaciniai ryšiai bei poliškumas leidžia kurti sunkiųjų metalų - ligandų kompleksus, išsiskiriančius metalo-ligando krūvio pernašos būsenomis, lemiančiomis trumpai gyvuojančias tripletų būsenas.

1.3.2. Terminiškai aktyvuotosios uždelstosios fluorescencijos (TADF) spinduoliai

Mėlynieji fosforescenciniai metalų-ligandų kompleksai nėra stabilūs dėl koordinacinių ryšių pažeidos ultravioletine spinduliuote. Be to, fosforescenciniams metalų-ligandų kompleksams dažniausiai naudojami sunkieji metalai, iridis ir platina, yra brangūs, o jų išteklių riboti. Siekiant išvengti brangių metalų naudojimo masiniuose taikymuose, tripletinių eksitonų panaudojimo siekiama ir kitais būdais: triplet-triplet anihiliacija (TTA) [68], sukinio-orbitos sąveikos moduliacija siekiant apeiti Kaša taisyklę [69], hibridizuota lokalia ir krūvio pernašos fluorescencija (HLCT) [70], [71], [72], [73], [74]. ir terminiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija (TADF) [75], [76], [38]. TADF proceso tyrimai pastaruoju metu vystosi sparčiausiai. Didžiausias proveržis įvyko 2012 metais po Ch. Adachi darbų šia tema, kur buvo pademonstruotas 19% EQE OLED su TADF medžiagų spinduoliais [76]. TADF medžiagos pagal savo struktūrą gali būti suskirstytos į tris grupes: metalų-ligandų kompleksus, donoro - akceptoriaus sistemas ir fulerenus. Azoto

heterocikliniai junginiai yra dažna pirmųjų dviejų grupių medžiagų struktūrų dalis.

Metalų-ligandų kompleksiniai junginiai susidaro ligando nepadalintai elektronų porai jungiantis su metalo jonu. Azoto hetero atomai tokiuose junginiuose leidžia sudaryti koordinacinius ryšius su pigesniais ir mažiau toksiškais d^{10} pirmos eilės metalais nei brangūs antros ir trečios eilių metalai (Ru, Ir, Pt, Os). Paprastai tokie kompleksai pasižymi silpnesne sukinio-orbitos sąveika ir draudžiamu $T_1 \rightarrow S_1$ šuoliu, tačiau jų energijos tarpas tarp singletų ir tripletų būsenų ΔE_{ST} yra nedidelis, o T_1 pakankamai stabilus. Tokių junginių savybes lemia stipri vidumolekulinė krūvio pernaša iš metalo centro į ligandą (MLCT). Vienas dažniausiai naudojamų metalų, siekiant sukurti kompleksus pasižymintčius efektyvia TADF, turinčius žemą MLCT lygmenį ir mažą ΔE_{ST} yra varis. Siekiant didesnio kvantinio našumo ir silpnesnės nespindulinės rekombinacijos dažniausiai vario kompleksuose naudojami masyvūs, molekulės geometrijos kitimą apsunkinantys organiniai ligandai [50].



1.15 pav. Cu(I) kompleksų **1-14** molekulinės struktūros

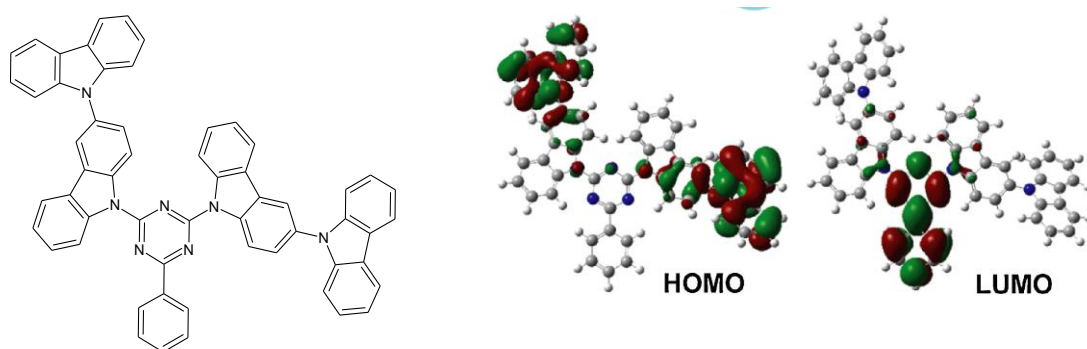
2004 metais Wang et al. [76] pademonstravo Cu(I) kompleksus su fenantrolino ligandais su masyviais pakaitais (1.15 pav. 2-6 junginiai), didinančiais erdvinį atskyrimą. Masyvesni pakaitai sąlygojo didesnę fluorescencijos kvantinį našumą, junginio 6 fluorescencijos kvantinis našumas (QY) siekė 69%. Pademonstruota panaši sistema padidino QY iki 80% (1.15 pav. 11 junginys) [77]. 2013 metais Lu et al. [78] pademonstravo Cu(I) TADF spinduolius su diimino ligandais (1.15 pav. 12-14), fluorescuojančius žaliai mėlyname - mėlyname spektro ruože, o jų gryno sluoksnio kvantinė išeiga siekia 87%.

TADF metalų ligandų kompleksuose naudojami ir Ag(I) bei Au(I) metalai, Ogawa et al. [79] pademonstruoti kompleksai pasižymėjo geltonai oranžine fluorescencija, kurios kvantinis našumas siekia 32% kietame būvyje.

Kitas šios problemos sprendimo būdas yra bemetalių vidumolekulinio krūvio pernašos kompleksų, išsiskiriančių nedideliu ΔE_{ST} , kūrimas. TADF efektyvumas stipriai priklauso nuo atvirkštinės interkombinacinės konversijos iš tripletinių į singuletinius lygmenis (RISC). TADF spinduolių EL kvantinis našumas auga mažėjant singuletinių ir tripletinių lygmenų energijų skirtumui. Dažniausiai efektyvia fluorescencija pasižymintiems policikliniams aromatiniams junginiams (pvz. antracenui) ΔE_{ST} yra gan didelis (daugiau nei 1 eV), o junginių, kurių ΔE_{ST} nedidelis, fluorescencijos kvantinis našumas kambario temperatūroje yra mažas [50]. ΔE_{ST} priklauso nuo būsenų sanklotos integralo, kuris yra tiesiogiai proporcingas pagrindinės ir sužadintosios būsenų banginių funkcijų persiklojimui. Taigi, aromatinų junginių, turinčių π -elektronų sistemą, π - π^* orbitalės stipriai persikloja, o ΔE_{ST} yra daugiau nei 1 eV. Heterocikliniams junginiams, turintiems priemaišinių atomų, būdingos nerišančiosios n-elektronų orbitalės. Kuomet nerišančioji n-elektronų orbitalė ir sužadinta π -elektronų orbitalė (n - π^* orbitalės) persikloja statmenai, dėl mažo sanklotos integralo ΔE_{ST} yra nedidelis. Tačiau nedidelis būsenų persiklojimas lemia ir palyginus nedidelę spindulinės rekombinacijos spartą (k_r), taigi ir žemą fluorescencijos našumą. Todėl pagrindinis uždavinys kuriant TADF spinduolius - užtikrinti dvi viena kitai prieštaraujančias sąlygas (nedidelį ΔE_{ST}

ir našią EL). Abi šias sąlygas patenkinti leidžia junginiai, turintys abu - donorinį, ir akceptorinį - fragmentus. Neseniai tokia molekulė, pasižyminti beveik 100% EL našumu ir mažesniu nei 0,2 eV ΔE_{ST} , buvo pademonstruota prof. Ch. Adachi grupės [38].

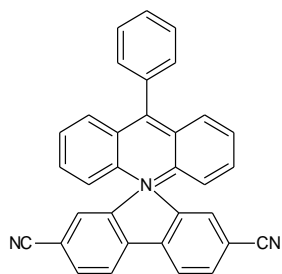
Donoro-akceptoriaus sistemose HOMO paprastai pasiskirstęs donoriniuose fragmentuose, o LUMO akceptoriniuose. Mažas erdvinis persiklojimas sąlygoja nedidelį ΔE_{ST} . Minėtame darbe pademonstruotos molekulės 2,4-bis(3-(9H-carbazol-9-yl)-9H-carbazol-9-yl)-6-phenyl-1,3,5-triazino (CC2TA) kamienas - azoto heterociklinis darinys triazinas, pasižymintis akceptorinėmis savybėmis, o bikarbazolo fragmentai yra elektronų donoriai (1.16 pav.). Kvantcheminiai skaičiavimai parodė, kad HOMO ir LUMO yra pasiskirstę atitinkamai donoriniuose ir akceptoriniuose fragmentuose ir nepersikloja, o ΔE_{ST} yra vos 0,06 eV. Donorinius fragmentus pakeitus karbazolais, HOMO ir LUMO persiklojimas padidėjo, o ΔE_{ST} išaugo iki 0,35 eV.



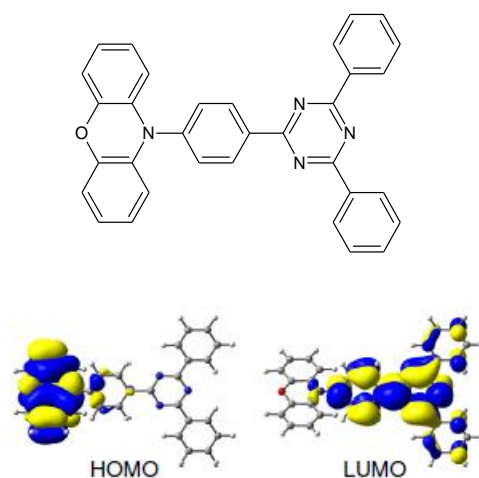
1.16 pav. TADF spinduolio CC2TA molekulinė struktūra ir HOMO bei LUMO orbitalės [38].

Dar viena grupė TADF spinduolių - spiro junginiai, kurių HOMO ir LUMO yra atskirti erdviškai ir jų sanklotos integralas yra nedidelis dėl vienas kito atžvilgiu pasuktų donorinių ir akceptorinių fragmentų. Čia pasitarnauja dar viena heterociklinių darinių ypatybė - hetero atomų salygojama sterinė sąveika, dėl kurios molekulių fragmentai vienas kito atžvilgiu yra pasisukę. Tokiose sistemose azoto heterocikliniai dariniai yra naudojami ir kaip donoriai, ir kaip akceptoriai. Vienas iš prof. Ch. Adachi grupės pademonstruotų junginių

- spiro junginiai su akridinu (ACRFLCN), kurių donorinį fragmentą sudaro fluorenas ir akridinas, o uždelstosios fluorescencijos kvantinis našumas siekia 67% (1.17 pav.). Mažą ΔE_{ST} turi ir fenoksazino dariniai, taip pat pasžymintys išsukta struktūra. 10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-yl)fenil)-10H-fenoksazinas (PXZTRZ) (1.18 pav.), kurio donorinis fenoksazino fragmentas yra pasisukęs 74.9° kampu akceptorinio difeniltriazino atžvilgiu turi itin mažą ΔE_{ST} (0,01 eV) ir taip pat pasižymi efektyvia uždelstą fluorescencija, o jo šviestuko išorinis kvantinis našumas siekia 12,5% [38].

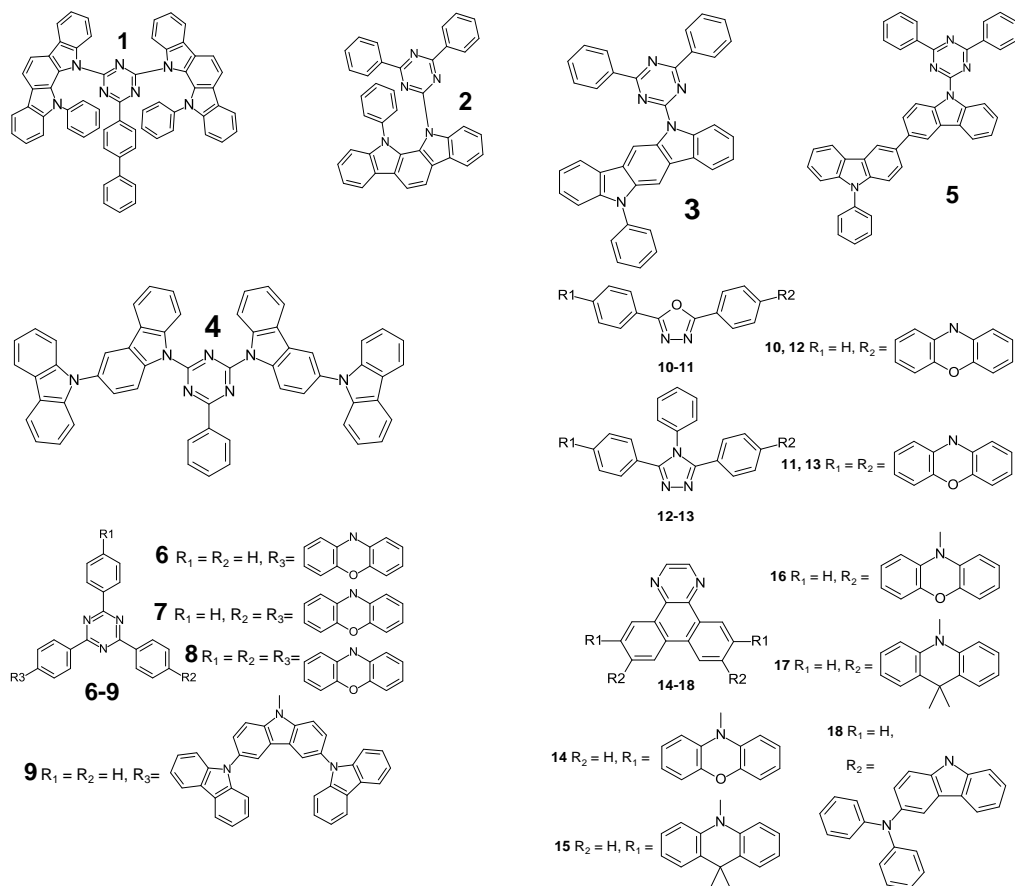


1.17 pav. Spiro-akridino struktūrinė formulė [38]



1.18 pav. Spiro-fenoksazino struktūrinė formulė ir HOMO bei LUMO orbitalės [38]

Nors yra daug įvairių donoriniam fragmentui tinkamų organinių darinių, dažniausiai jiems naudojami azoto atomų turintys aromatiniai junginiai: karbazolai, difenilaminai, fenoksazinais ir jų dariniai, pasižymintys stipriomis elektronų donorų savybėmis, stabiliomis ir aukštos energijos tripletinėmis būsenomis [50]. Siekiant varijuoti TADF spinduolių liuminescencijos kvantinį našumą, spalvą, prietaisų savybes, akceptoriniams fragmentams naudojamos įvairesnės organinių darinių klasės, tačiau azoto heterocikliniai dariniai, dėl savo akceptorinių savybių yra vieni dažniausiai naudojamų D-A TADF junginių kamienų. Dažniausiai naudojami fragmentai - triazinai (1.19 pav. 1-9), oksidazolai ir triazolai (1.19 pav. 10-13) ir 1,4-diazatrifilenai (1.19 pav. 14-18) [50].



1.19 pav. Azoto heterociklinių TADF spinduolių molekulinės struktūros [50].

Taigi, kuriant trečiosios kartos spinduoliuos ypatingai atsiskleidžia azoto heterociklinių darinių privalumai dėl jų poliškumo, koordinacinių ryšių, $n-\pi$ ryšiais sujungtų fragmentų sterinės sąveikos bei mažos $n-\pi$ tripletinių būsenų suskilimo energijos nulemtų savybių.

1.4. Azoto heterocikliniai dariniai fotoreceptoriams

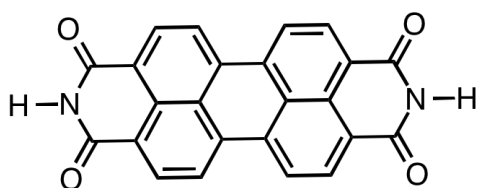
Fotoreceptoriais vadinamos medžiagos, kuriose aktyviai generuojami krūvininkai jas apšvietus. Organiniai fotoreceptoriai kserografijos ir lazerinio spausdinimo procesuose naudojami nuo pat šių technologijų vystymo pradžios, keletas reikšmingų tyrimų pasirodė jau 20 amžiaus viduryje [80]. Pirmieji

organinių fotoreceptorių sluoksnį komerciniame lazeriniame spausdintuve pritaikė IBM [81]. Tai buvo vienasluoksnis fotoreceptorius, kurio laidumo vertė siekė tik trečdalį amorfinio seleno laidumo [81]. Organinių fotoreceptorių sluoksnių kokybę reikšmingai pagerino daugiasluoksnių struktūrų taikymas, daugiausia dvisluoksnių, sudarytų iš krūvio generacijos sluoksnio ir krūvio pernašos sluoksnio [80], [81], [82]. Pagrindinės savybės, kuriomis turėtų pasižymėti fotoreceptoriai:

- pakanamai nedidelė terminės krūvininkų generacijos sparta,
- jautrumas apšvitai tam tikro regimojo spektro ruožo šviesa,
- geras krūvininkų judris,
- atsparumas aukštiems elektriniams laukams, korozijai ir mechaninis stabilumas [82].

Vieni svarbiausių organinių fotoreceptorių privalumų, lyginant su tradiciniais puslaidininkiais, yra tokių junginių sluoksnių lankstumas ir galimybė fotoreceptoriumi padengti didelį plotą. Taip pat jie pranašesni žema terminės generacijos sparta, jautrumu plačiam spektriniam šviesos intervalui nuo regimųjų iki infraraudonųjų bangų bei nedidele kaina [80]. Organinius fotoreceptorius galima suskirstyti į medžiagas, pasižyminčias vidumolekuline krūvio pernaša bei donoro-akceptoriaus kompleksus.

Keletas svarbiausių fotoreceptorių junginių klasių, kuriems būdinga vidumolekulinė krūvio pernaša, yra azopigmentai, skvarainiai, bei azoto heterociklų turintys perilenu diimidai (1.20 a pav.) ir ftalocianinai (1.20 b pav.) [83]. Abiejų junginių klasių vidumolekulinio krūvio pernašos būsenas įtakoja joms būdinga plokščia molekulių geometrija, nulemta azoto heteroatomų specifinės sterinės sąveikos su kitais molekulių atomais. Perileno diimidų savybėms svarbus ir heteroatomų bei įvairių pakaitų sąlygojamas poliškumas. Ftalocianinų išskirtines savybes sąlygoja galimybė per koordinacinius ryšius įterpti įvairius metalus, nulemta plokščios molekulių geometrijos ir heteroatomų elektronų sistemos ypatybių.



a)



b)

1.20 pav. Perileno diimido (a) ir ftalocianino (b) struktūrinės formulės (M - metalo atomas).

Perileno dariniai yra plačiai taikomi įvairių dažų pigmentų gamybai. Jie yra jautrūs regimojo diapazono šviesai, bei pasižymi geru krūvininkų judriu [84]. Pigi gamybos technologija, aukštas jautris, atsparumas drėgmei ir fotoelektrinis stabilumas lemia perileno pigmentų technologinį pranašumą kserografijos technologijose [83]. Ftalocianino dariniai pasižymi aukštu jautriu infraraudonojo diapazono spinduliuotei, atsprumu drėgmei, fotoelektriniu stabilumu, jų gamybos technologija yra nebrangi, o gryninimas gan paprastas [83], [85]. Abi šios medžiagos dažnai sutinkamos ir organinių saulės celių aktyviuosiuose sluoksniuose.

Taigi, organinių fotoreceptorių medžiagoms yra svarbios azoto heterociklinių darinių akceptorinės savybės, bei koordinacinių ryšių formavimas.

1.5. Azoto heterocikliniai dariniai organinėje fotovoltaikoje

Pastaruoju metu organinių fotovoltaikos medžiagų ir prietaisų tyrimai sulaukia didelio susidomėjimo dėl jų potencialo ženkliai atpiginti saulės energetikos įrenginių gamybą. Lyginant su neorganinių puslaidininkių technologijomis, pigesni yra tiek patys organiniai junginiai, tiek organinių saulės celių gamybos technologija [86]. Organiniai junginiai yra suderinami su lanksčiais padėklais ir didelio našumo "roll-to-roll" gamybos procesais, todėl puikiai tinka pigių didelio ploto optoelektronikos prietaisų gamybai [87]. Be to, organinių junginių sintezė leidžia įvairiai modifikuoti jų savybes, parenkant tinkamiausias konkrečioms taikymams [88]. Organiniai saulės moduliai greičiau atsiperka, o jų gamybos technologija yra ekologiškesnė nei įprastų puslaidininkių [86], [87].

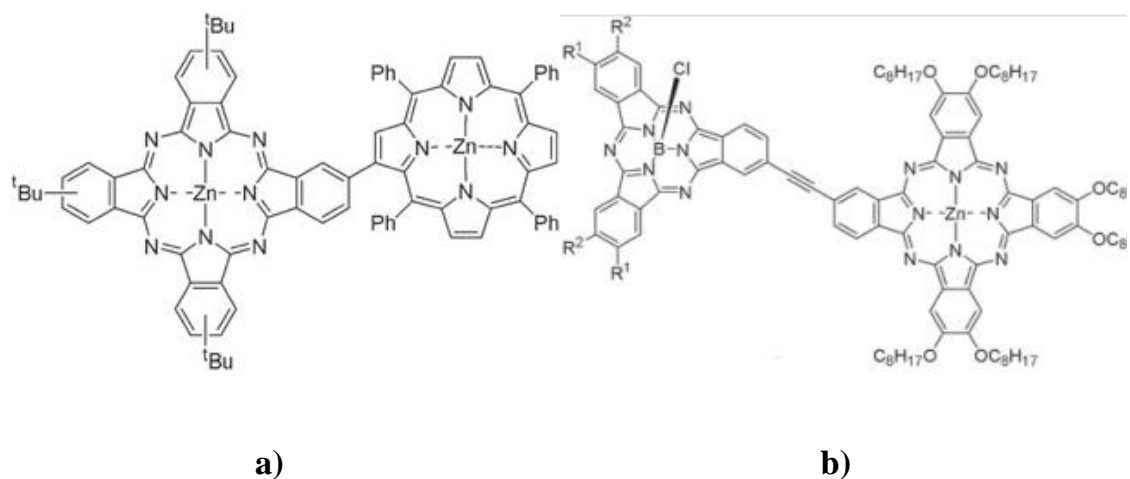
Dėl organinių puslaidininkių ypatumų (lokalizuotų būsenų, stiprios eksitoninės sąveikos) organinių saulės celių veikimo principai skiriasi nuo įprastų puslaidininkių prietaisų [89]. Galima išskirti tris pagrindines organinės fotovoltaikos prietaisų klases, besiskiriančias donor-akceptorinio sluoksnio savybėmis:

- mažų molekulių organinės saulės celės, kurių aktyviuosiuose sluoksniuose naudojamos mažų molekulių donoro ir akceptoriaus sistemos,
- tūrinės heterosandūros organinės saulės celės, kuriose donoro funkciją atlieka organiniai polimerai, o akceptoriaus - paprastai fulerenai,
- Grečio celės, hibridiniai prietaisai, kuriuose tūrinę heterosandūrą sudaro elektrolitas ar organinis polimeras ir metalo oksidas, panaudojant organinius dažalus.

Aktyviojo sluoksnio donoro ir akceptorius medžiagų savybės yra esminis prietaisų efektyvumą lemiantis veiksnys [89]. Vienas iš svarbiausių reikalavimų šioms medžiagoms yra platus, saulės spinduliuotei artimas, sugerties spektras. Siekiant efektyvaus krūvio atskyrimo, donoro HOMO ir LUMO lygmenys turi būti 0,2-0,3 eV aukštesni nei akceptorius [90]. Kitas svarbus veiksnys - krūvininkų judris, kuriam įtakos turi ir vidumolekulinė, ir tarpmolekulinė krūvio pernaša. Jau žinoma, kad pastarosios savybes pagerina specifinis molekulių pakavimasis, o ši savo ruožtu lemia molekulių struktūros ypatumai [90]. Taip pat svarbios junginių savybės yra jų tirpumas įvairiuose tirpikliuose bei cheminis stabilumas [90].

Šiuo metu nėra vyraujančios organinių saulės celių gamybos technologijos. Mažų molekulių daugiasluoksnės saulės celės sparčiai progresuoja. Atskirų sluoksnių struktūra leidžia gerai kontroliuoti krūvio atskyrimo ir ekstrakcijos vyksmus. Metalų ftalocianinai yra vieni dažniausių mažų molekulių organinių saulės celių donorų (1.21 pav.) [91]. Ftalocianinai yra porfirino sintetiniai analogai, į kuriuos, dėl ypatingos koordinacinės sąveikos su azoto atomais, galima inkorporuoti 70 skirtingų metalų, taip gan plačiai varijuojant jų fizikines savybes [85]. Laidumo fenomeną metalų ftalocianinių sistemose lemia savosios konkrečių junginių savybės ir specifinis molekulių pakavimasis, su išplitusiu orbitalių persiklojimu [85]. Kietame būvyje kai kurie ftalocianinų junginiai gali demonstruoti ir n, ir p tipo laidumą [92]. Dėl išskirtinių sugerties ir redukcijos savybių ftalocianinai gerokai dažniau yra donoriai, tačiau sistemoje su donoriškesniais porfiriniais ar subftalocianiniais jie yra elektronų akceptoriai [85] (1.21 pav.).

Vario bei cinko ftalocianinai (CuPc ir ZnPc atitinkamai) yra du dažniausiai naudojami mažų molekulių organinių saulės celių donoriai [91]. Švino ftalocianinas dėmesio susilaukia dėl itin plataus, daugiau nei 1000 nm, sugerties spektro [93].

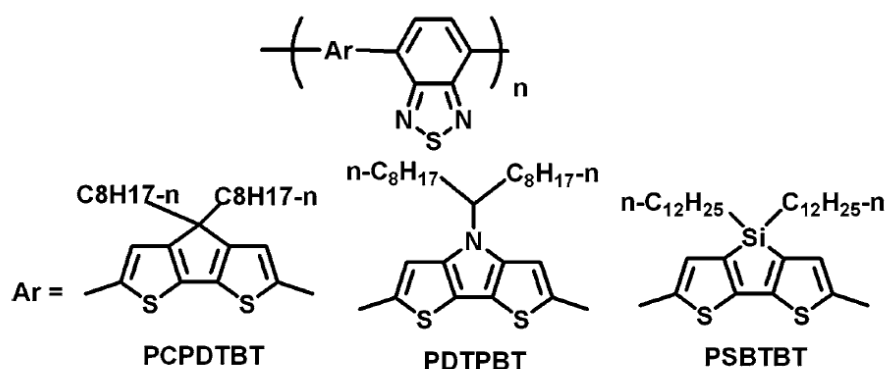


1.21 pav. Cinko ftalocianinai kaip elektronų akceptoriai dimeruose su porfiriniais (a) ir subftalocianiniais (b).

Tūrinių heterosandūrų saulės celės taip pat rodo aukštas išorinio našumo vertes, be to yra ypač tinkamos pigiai gamybai liejimo būdu [94]. Tokiose saulės celėse efektyviam skylių ir elektronų atskirymui po sužadavimo naudojama donoro-akceptoriaus mišinio struktūra [89]. Tūrinės heterosandūros prietaisai pirmą kartą paskelbti dviejuose nesusijusiuose Heeger'io ir Friend'o darbuose [95], [96], kuriuose pademonstruotos liejimo būdu pagamintos atitinkamai polimero-fulereno ir polimero-polimero mišinių heterostruktūros. Žymiai didesnis sandūros tarp donoro ir akceptoriaus plotas ženkliai palengvina eksitonų difuziją net ir sluoksniuose, kurių plotis yra pastebimai didesnis nei difuzijos nuotolis [89]. Vienas didžiausių iššūkių siekiant kuo didesnio tūrinių heterosandūrų saulės celių efektyvumo yra valdyti trimatės struktūros morfologiją [89].

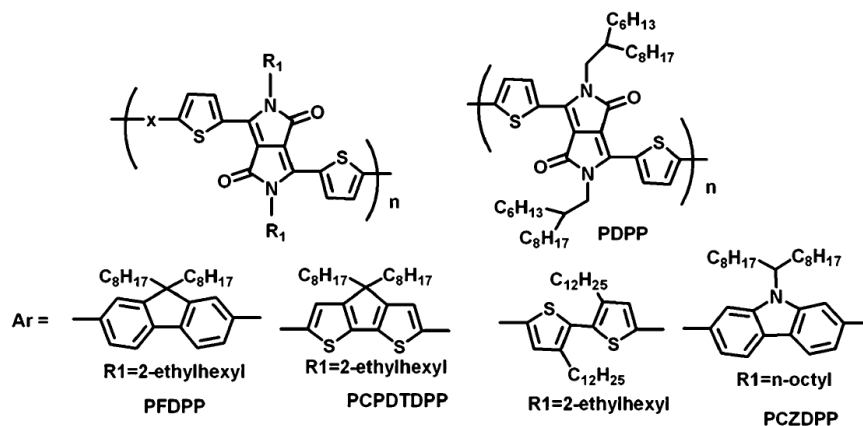
Polimerinių saulės celių aktyviuosiuose sluoksniuose kaip donorai yra naudojamos medžiagos, pasižyminčios gilesniais HOMO lygmenimis [97]. Vienas iš būdų užtikrinti nedidelį energijų tarpą, o tuo pačiu platesnį ir saulės spektrui artimą sugerties spektrą, yra besikartojančių kovalentiniiais ryšiais sujungtų donoro - akceptoriaus fragmentų struktūra [98], [99]. 2,1,3-Benzotiadiazolai (BT) yra plačiai naudojamas tokių struktūrų donorinis fragmentas (1.22 pav.) [90]. Benzotiadiazolo darinys PCPDTBT (1.22 pav.)

yra pirmasis mažo energijų tarpo polimeras sėkmingai pritaikytas polimerinėse saulės celėse [100][101]. Jam būdinga stipri sugertis plačiame, infraraudonąją sritį siekiančiame spektro ruože, kuri atitinka 1,5 eV energijų tarpas, o tokios polimerinė saulės celės išorinis efektyvumas siekė ~3,2% [100]. Benzotiadiazolo fragmentai dažnai sutinkami ir Grecelio celių skylių pernašos polimeruose.



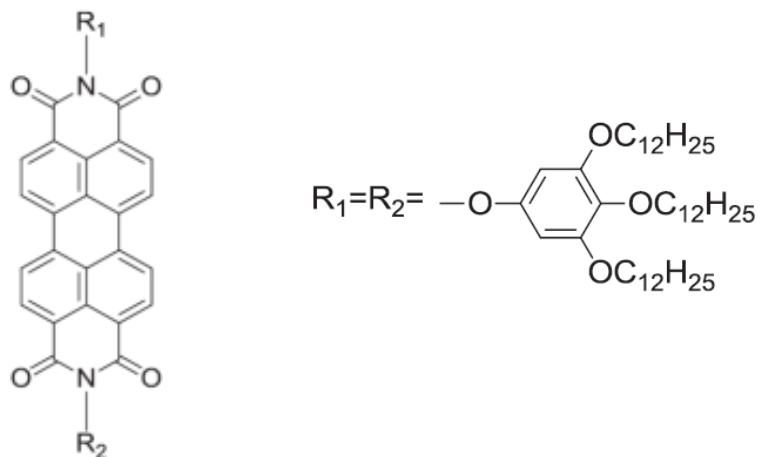
1.22 pav. Keletas BT pagrindo polimerų donoro/akceptoriaus struktūrų.

Junginys su silicio atomu pakeistu 3-ioje pozicijoje (PSBTBT) (1.22 pav.) turėjo šiek tiek siauresnį sugerties spektrą, tačiau pasižymėjo geresniu skylių judriu bei kristališkumu [102]. Aukštu našumu (7,3%) išsiskyrė saulės celės su PDTPBT, kuriame toje pačioje pozicijoje anglies atomas pakeistas azotu [103]. Nemažai tyrimų susilaukė ir pirol[3,4-c]pirol-1,4-diono (DPP) (1.23 pav.) junginiai. Šių medžiagų struktūros su tiofenu pasižymi gerai apribotomis konjuguotomis stuktūromis bei geru skylių ir elektronų judriu, itin mažais energijos tarpais (~1,2-1,3 eV), tačiau didžiausias pademonstruotas prietaiso našumas tik 4,7% [104], [105].



1.23 pav. Keletas dažnai pasitaikančių DPP polimerų struktūrų

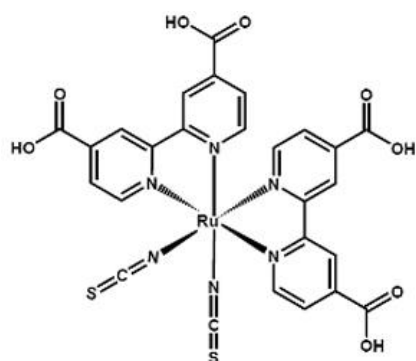
Kol kas efektyviausios ir daugiausiai tyrinėjamos akceptorinės organinių saulės celių medžiagos - fulerenai, pasižymintys dideliu krūvininkų judriu ir aukštomis elektronų giminingumo vertėmis, krūvio perkoliacijai palankia sferine molekuline struktūra [106]. Ilgą laiką organinės saulės celės buvo tobulinamos tik naujų efektyvesnių donorinių medžiagų tyrimais [106]. Neseni tyrimai, kuriuose buvo lyginami P3HT/PCBM ir P3HT/PDI (1.24 pav.) mišiniai, parodė, kad esant vienodoms krūvio atskyrimą lemiančios energijos skirtumo vertėms, perileno diimidai pasižymėjo didesniu krūvio generacijos efektyvumu. Nors krūvio generacijos našumas priklauso nuo keleto sąlygų, tikėtina, kad perileno diimido dariniai pasižymi geresniu krūvininkų judriu, ir jei krūvio surinkimo ribojimai būtų peržengti, perileno diimidai galėtų būti alternatyva PCBM [107], [108]. Be to, lyginant su fulerenais, perileno diimido junginiai pasižymi didesniu moliniu sugerties koeficientu, geru terminiu stabilumu, pigumu ir yra daug paprasčiau funkcionalizuojami įvairiais pakaitais imidų arba įlankos pozicijose, taip valdant junginių HOMO ir LUMO lygmenis [106].



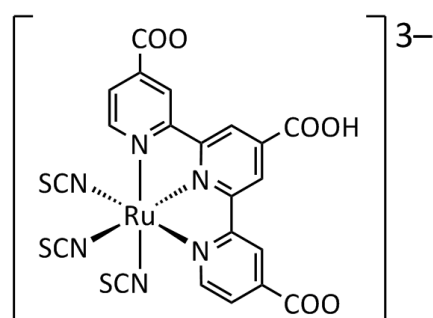
1.24 pav. Perileno diimido junginio struktūra

Nors jau yra rimtų tyrimų, nagrinėjančių perileno diimidų naudojimą tūrinių heterosandarų prietaisuose, jų efektyvumas išlieka ribotas, pagrinde dėl didelio perileno diimidų junginių kristališkumo, lemiančio ydingą saulės celių aktyviojo sluoksnio morfologiją [109]. Todėl vienas iš pagrindinių tikslų tobulinant šiuos junginius - kurti struktūras su mažesniu π - π pakavimusi, nepabloginant krūvio pernašos savybių [106].

Grėcelio celės rodo aukštą išorinį našumą, didesnę nei 11% [94] ir jose vienas svarbesnių uždavinių yra pakeisti elektrolitą laidžiu polimeru, kur paprastai naudojamos medžiagos, panašios į tūrinių heterosandūros skylių pernašos polimerus. Azoto heterocikliniai dariniai taip pat naudojami kuriant Grėcelio celių dažalus, kurie padengia nano-daleles šviesai jautrių eksitonų sugerties ir krūvio atskyrimo sluoksniu. Ilgą laiką Grėcelio celėse geriausias rezultatus rodė rutenio ir osmio metalų ligandų kompleksai. Rutenio kompleksas pavadintas N3 (1.25 pav.) [110] ilgą laiką buvo standartinis Grėcelio celėse naudojamas heterogeninis krūvio sensibilizatorius. Vėliau rekordinė tokio tipo saulės celių efektyvumo vertė (10,4 %) pasiekta naudojant rutenio kompleksą su terpiridino ligandu (1.25 pav.) [111].



N3



"Black dye"

1.25 pav. Rutenio kompleksų, naudojamų Grėcelio celėse, struktūros

Daug tyrimų kaip Grėcelio celių dažalai susilaukia porfirinai ir ftalocianinai. Pirmieji, dėl analogijos su natūraliais fotosintetiniais procesais, antrieji dėl galimų fotocheminių ir fototerapeutinių taikymų. Tačiau porfirinai efektyvumu negali varžytis su anksčiau aprašytais rutenio kompleksais dėl per mažos raudonųjų ir infraraudonųjų spindulių sugerties. Ftalocianinai, nors ir sugeria ilgesniųjų bangų spektro dalyje, bet turi trūkumų dėl molekulių agregacijos ir prastai su metalo oksidais suderinamos LUMO energijos lygmens padėties [112].

1.6. Azoto heterociklinių darinių taikymai medicinoje

Visi biologiniai procesai savo prigimtimi yra cheminiai. Beveik visos gyvybei svarbios reakcijos, pavyzdžiui, aprūpinimas energija, nervinių impulsų perdavimas, regėjimas, metabolizmas, paveldimosios informacijos perdavimas remiasi įvairiomis cheminėmis reakcijomis, kuriose dalyvauja daugybė heterociklinių darinių. Priklausomai nuo aplinkos poliškumo, jie gali formuoti katijonus ar anijonus. Kai kurie sąveikauja su elektrofiliniais reagentais, kiti su nukleofiliniais, tretieji su abiejų tipų reagentais. Kai kurie yra lengvai oksiduojami, bet atsparūs redukcijai, kiti gali būti lengvai hidrogenuojami, bet yra stabilūs oksiduojančių dalelių poveikiui. Kai kurios amfoterinės heterociklinės sistemos pasižymi visomis anksčiau išvardintomis savybėmis. Reakcijų įvairovę lemia ir heteroatomų įtakojamas nehomogeniškas

elektroninis pasiskirstymas [113]. Dar viena labai svarbi biocheminė heterociklinių darinių savybė - gebėjimas sudaryti stabilius kompleksus su metalų jonais. Pavyzdžiui fiksuota ir į išorę nukreipta nepadalinta piridino azoto atomo elektronų pora gali sudaryti koordinacinius ryšius su praktiškai visų metalų jonais. Ligandai gali atiduoti ir daugiau nei vieną porą nepadalintų elektronų. Tokie, chelatinio ir makrociklinio efektų nulemti, poliniai kovalentiniai ryšiai yra itin stiprūs. Iš tokių ryšių jungiamų molekulių gyvuosiuose organizmuose formuojasi daugybė svarbių struktūrų (pavyzdžiui, lastelių membrana), jie tarnauja ir kaip energijos šaltinis. Tačiau kai kurios biocheminės reakcijos yra grįžtamosios, kuomet ta pati molekulė gali atlikti tūkstančius reakcijų kiekvieną kart atsinaujindama (pavyzdžiui deguonį pernašantis hemoglobinas). Tokios sistemos geba keisti savo struktūrą greitai ir grįžtamai dėl joms būdingų gerokai silpnesnių nekovalentinių sąveikų, tokių kaip Van der Valso jėgų, vandenilinių ryšių, dipol-dipolinių ir kitų elektrostatinių sąveikų, hidrofobinio efekto, donoro-akceptoriaus sąveikų ir kitų.

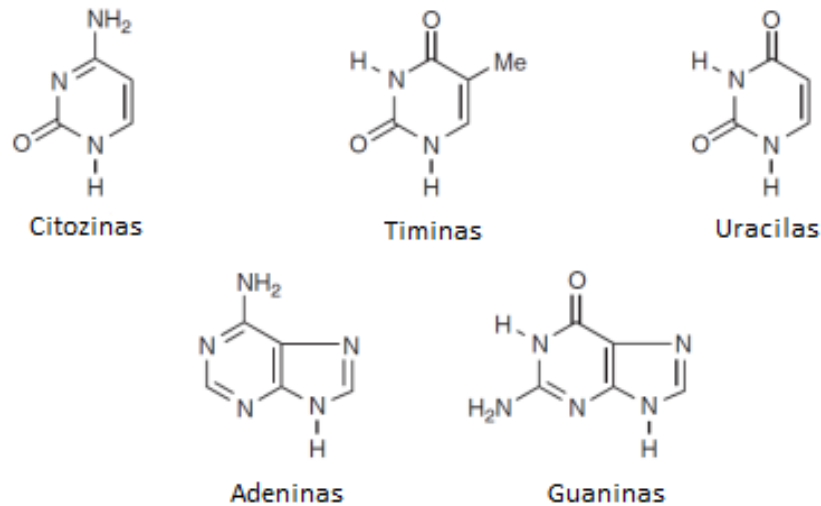
Azoto heterociklai yra itin dažni bio-sistemų komponentai ir gali atlikti daugybę funkcijų. Pavyzdžiui, fermentai, kofermentai ir vitaminai atlieka itin svarbų vaidmenį - jie yra savotiški daugybės gyvųjų organizmų lastelėse vykstančių reakcijų biokatalizatoriai. Daugelio fermentų aktyviųjų sričių sudedamoji dalis yra histidinas - imidazolo fragmentą turinti molekulė. Būtent imidazolo žiedo unikalios savybės ir lemia histidino katalitinį aktyvumą. Pirmiausia, aukštas jo baziškumas leidžia ne tik sudaryti stiprius vandenilinius ryšius, bet ir ištraukti protoną iš tokių rūgštinių grupių kaip vandens ir alkoholių OH grupė. Taip pat, jau seniai pastebėta, kad didelė dalis gyvybei svarbių prekursorių, iš kurių organizmas geba sintetinti reikalingus fermentus, turi azoto jonų, ir dažniausiai gali būti priskiriami aminams. Lenkų mokslininkas Funk šias medžiagas pavadino vitaminais (lot. *vitta* - gyvybė, gyvenimas) [113], [114]. Gan unikali vitamino B12 (kobalamino) struktūra, kur cobalto(III) jonas koordinaciniais ryšiais jungiasi su donoriniu ligandu korinu, savo struktūra primenančiu porfiriną.

Azoto heterociklai yra ir dažni vaistinių medžiagų fragmentai. Turbūt viena geriausiai žinomų tokių medžiagų yra alkaloidas chininas. Alkaloidais vadinami azoto atomų turintys organiniai junginiai randami ir sintetinami augaluose. Daugeliui alkaloidų būdinga savybė yra poveikis centrinei ar periferinei nervų sistemai. Askorbo rūgšties atradėjas, Nobelio premijos laureatas Szent-Gyorgy pastebėjo, kad tokie alkaloidai fenotiazinai (1.27 pav.), panašiai kaip adrenalinas ir seratoninas, yra stiprūs elektronų donoriai ir priėjo išvados, kad jų biologinis efektyvumas kyla ne tik iš jų molekulių formos, bet ir elektroninių savybių. Fenotiazino sistemos iš tiesų sudaro donoro-akceptorius kompleksus su biologinio taikinio aktyviaja sritimi.

Azoto heterocikliniai dariniai yra itin svarbi ir daugelio kitų medikamentų klasių struktūrinė dalis - antidepresantų, skausmą malšinančių, širdies ir kraujagyslių, antivirusinių ir priešvėžinių medikamentų.

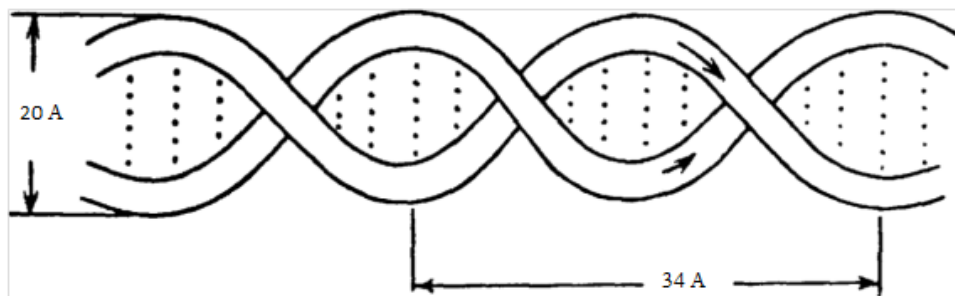
1.6.1 Azoto heterociklai DNR fragmentuose

Visų gyvųjų organizmų genetinė informacija koduojama ir perduodama specifinėmis deoksiribonukleorūgšties molekulėmis (DNR) [115]. Ląstelės turi dar vieną nukleorūgštį - ribonukleino (RNR), kuri valdo baltymų sintezę. Nukleorūgštys sudarytos iš gerai žinomų azoto heterociklų purinų ir pirimidinų darinių (citozino, tymino, uracilo, adenino ir guanino), kurie tiesiogiai dalyvauja genetinės informacijos kodavime ir perdavime (1.26 pav.) [116].



1.26 pav. Nukleorugščių azotinės bazės

DNR ir RNR skiriasi viena azotine baze - DNR turi tyminą, o RNR uracilą. Neskaitant molekulių ilgio, visos nukleorugščių polinukleotidų grandinės savo struktūra yra panašios. Tačiau visos skiriasi specifine, kiekvienai individualiai deoksiribonukleorūgščiai skirtinga, azotinių bazių seka. Iš esmės, šiomis sekomis ir koduojama genetinė informacija.



1.27 pav. DNR dvigubos spiralės struktūros schema (punktų linija vaizduojami purinų - pirimidinų porų vandeniliniai ryšiai) [113].

DNR molekulė yra sudaryta iš dviejų polinukleotidinių grandinių, susisukusių į spiralę apie bendrą ašį [116]. Šios dvi grandinės tarpusavyje jungiasi vandenilinėmis jungtimis, kurios formuojasi tarp nukleotidinių azoto bazių, išsidėsčiusių spiralės viduje, savo plokštuma statmenų DNR spiralės

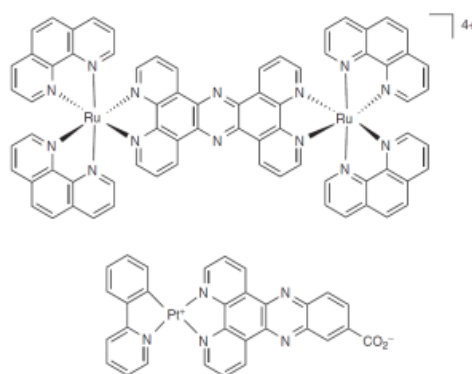
ašiai (1.27 pav). Azotinės bazės jungiasi tik specifinėmis poromis - guaninas tik su citozinu, o adeninas tik su tyminu. DNR struktūrai taip pat svarbi hidrofobinė sąveika tarp vienos virš kitos išsidėsčiusių azotinių bazių.

1.6.2 Azoto heterocikliniai junginiai biojutikliuose

Didžioji dalis biojutiklių veikia molekuliariame lygmenyje. Jie gali atskirti skirtingų, svarbių daugybės biocheminių procesų reguliavimui, molekulių koncentracijas. Molekuliniai jutikliai taip pat dažnai naudojami aplinkos stebėjimams, aptinkant sprogstamąsias ar nuodingas medžiagas transporto bagaže, apsaugant pinigus ir kitus vertingus daiktus [113]. Tačiau vieni svarbiausių molekulių jutiklių taikymų yra biomedicininiai, ypač medicininės diagnostikos. Paprastai dirbtiniai molekuliniai jutikliai yra specialiai sukurti individualūs molekuliniai junginiai, arba tokių junginių, besiskiriančių selektyvumu ir jautrumu, kombinacija. Dauguma atveju molekulių jutiklių veikimas yra paremtas grįžtamu molekulinio atpažinimu. Svarbus procesas, ypač gyvuosiuose audiniuose, yra sąveikos su vienintele taikinio molekule detekcija. Šiam tikslui dažnai naudojami fluorescenciniai jutikliai. Vaizdinimo medžiagos padeda vizualizuoti skirtingo tipo molekules gyvoje ląstelėje ir nustatyti jų koncentraciją. Jos taip pat gali suteikti informacijos apie tiriamų darinių struktūrą, kuri yra itin svarbi tokiems sudėtingiems junginiams kaip baltymai ir DNR.

Dauguma šiuo metu prieinamų fluorescencinių dažų, skirtų DNR vaizdinimui, yra netirpūs vandenyje, toksiški ir nepraleidžiami ląstelių membranų. Visų šių trūkumų iš dalies išvengta neseniai atrastose DNR vaizdinimo medžiagose - azoheterociklų chelatuose (2,2-dipiridile, o-fenantroline) su rutenio, platinos, rodžio atomais. 1.27 paveiksle vaizduojami du tokie junginiai [117], [118]. Tokių jutiklių veikimą sąlygoja jų plokščia geometrija, nulemta interkalicijos efekto [113]. Pavyzdžiui **2** junginys šiuo būdu labai specifiskai ir efektyviai jungiasi prie telomerinių G-kvadrupleksų.

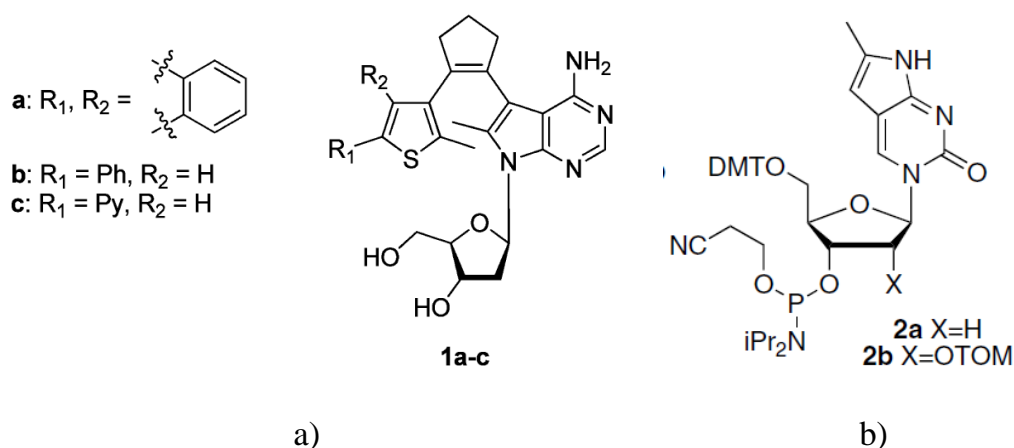
Toki jungimasį lydi maždaug 290 kartų išaugantis fluorescencijos intensyvumas (λ_{\max} 513 nm), leidžiantis vizualizuoti specifines DNR konformacijas, taip pat ir G-kvadrupleksus. Be to, tokios sąveikos, kurios tuo pačiu stabilizuoja telomerų kvadrupleksų struktūras, yra vienas svarbiausių vėžinių ligų prevencijos būdų [113].



1.27 pav. Azoheterociklų chelatai DNR jutikliams [117], [118].

Pirimidinai ir pirolo pirimidinai savo struktūra yra labai panašūs į azotines DNR bazes. Jie taip pat išsamiai tiriama medicininiais tikslais, kaip vaistai nuo įvairių dažnai pasitaikančių virusinių, grybelinių ir net navikinių susirgimų [95], [119]–[134]. Be to, jie pasižymi gan efektyvia fluorescencija [135], [136]. Abi šios ypatybės yra patrauklios pirimidinų ir pirolo-pirimidinų junginių taikymui fluorescenciniuose DNR jutikliuose. Jau dabar yra darbų, kuriuose demonstruojami pirimidinų bei pirolo pirimidinų dariniai kaip fluorescenciniai žymekliai ir jutikliai [137]–[140]. Keletas tokių junginių vaizduojami 1.28 paveiksle. Kuriant DNR ir RNR atpažinimui skirtas molekulinės sistemas yra svarbu išlaikyti junginių struktūrinį ir sterinį panašumą į DNR azotines bazes, taip užtikrinant oligonukleotidų bazėms būdingą gebėjimą sudaryti vandenilines jungtis bei išlaikyti DNR struktūrą. Dažnai DNR jutiklių tyrimuose sutinkami fotoaktyvūs fragmentai yra linke sudaryti negrižtamus kovalentinius ryšius. Savo struktūra labai tiksliai azotines bazes atkartojantys pirolo[2,3-d]pirimidinų junginiai **1a-c**

(1.28 pav. a) leido apeiti šį ribojimą [139]. Jie pasižymi geru fotostabilumu, jutimo proceso grįžtamumu ir terminiu stabilumu [139]. Junginys **2a** (1.28 pav. b) buvo sėkmingai inkorporuotas į oligodeoksiribonukleotidų seką kaip efektyviai fluorescuojantis deoksicitidino analogas, o junginys **2b** kaip oligoribonukleotidų citidino analogas [130]. Šie junginiai savo struktūra labai nedaug skiriasi nuo citozino, yra stabilūs automazuotoje oligonukleotidų sintezėje, jų fluorescencijos savybės yra jautrios oligonukleotidų hibridizacijos būsenoms, o fluorescencijos spektras ($\lambda_{\max}=473$ nm) gerai atsiskiria nuo baltymų fluorescencijos. Visos šios savybės idealiai tinka DNR struktūros tyrimams [130].



1.28 pav. Junginių su pirolo[2,3-d]pirimidino fragmentais, skirtų DNR sekų atpažinimui, struktūros [130], [139].

Biologiniuose procesuose svarbų vaidmenį atlieka ir įvairūs metalų jonai, o jų jutikliai labai reikalingi technologiniuose ir aplinkos taikymuose. Didžioji dalis molekulinį metalų jonų jutiklių yra makrociklinės molekulės su metalo atomu sudarančios vandenilinius ryšius. Efektyviau ryšius sudaro molekulės turinčios polinių fragmentų bei π -konjuguotų sričių. Dėl to metalų jonų jutiklių sistemose dažnai sutinkami azoto heterocikliniai dariniai, taip pat ir pirimidinų bei pirolo pirimidinų dariniai [140]–[142].

Taigi, naujų pirolo-pirimidinų, pirimidinų, purinų sistemų sintezė ir jų fluorescencinių savybių funkcionalizavimas yra svarbus siekiant tolesnio šių medžiagų diegimo biomediciniuose ir cheminių medžiagų atpažinimo

taikymuose. Didelis šių junginių privalumas - struktūrinis panašumas į DNR azotines bazines bei azoto heterociklų junginių optinių savybių jautrumas aplinkos pokyčiams.

II. Tyrimo metodai

Šiame darbe tirti pirimidinų ir pirolo pirimidinų dariniai buvo susintetinti Vilniaus Universiteto Chemijos fakulteto Organinės chemijos katedroje, prof. Tumkevičiaus vadovaujamos mokslinės grupės. Pirolo pirimidinų junginiai susintetinti nauju Suzuki -Myaura paladžio katalizės metodu. Purinų dariniai buvo susintetinti Rygos Technikos Universiteto Medžiagų mokslo ir taikomosios chemijos fakultete, prof. Maris Turks vadovaujamoje mokslinėje grupėje.

Pirimidinų, pirolo - pirimidinų ir purinių darinių fotofizikinės savybės buvo tiriamos keletu spektroskopijos metodų. Sugerties spektrai buvo nustatomi Perkin-Elmer UV-vis-NIR spektrofotometru Lambda 950. Bandinių fluorescencija buvo žadinama 340 nm ir 365 nm šviestukais bei ksenono lempa, reikiamą bangos ilgį parenkant monochromatoriumi, registruojama CCD spektrometru Hamamatsu PMA-11. Bandinių fluorescencijos kvantinės išeigos buvo nustatomos palyginamuoju ir integruojančiosios sferos metodais. Fluorescencijos gesimo trukmės buvo nustatomos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu (TCSPC) naudojant PicoQuant PicoHarp 300 sistemą.

Buvo ruošiami tiriamų junginių praskiestieji tirpalai įvairaus poliškumo tirpikliuose, liejami ploni sluoksniai, įvairios tiriamų junginių koncentracijos buvo įterpiamos į polistireno matricą. Taip pat, precipitacijos metodu buvo formuojami pirolo-pirimidino junginių nanoagregatai.

Kvantcheminį modeliavimą atliko doc. A. Gruodis ir dokt. Jonas Bucevičius Gaussian 09 programų paketu [143].

2.1 Liuminescencijos kvantinės išeigos matavimas palyginamuoju metodu

Liuminescencijos kvantinė išeiga – išspinduliuotų fotonų skaičiaus santykis su medžiagos sugertų fotonų skaičiumi. Iš visų kvantinės išeigos

nustatymo būdų palyginamasis metodas yra turbūt paprasčiausias ir dažniausiai naudojamas, be to, vienas iš patikimiausių. Tiriamosios medžiagos kvantinė išėiga nustatoma lyginant ją su žinomos kvantinės išėigos palyginamosiomis medžiagomis. Šių junginių kvantinė išėiga dažniausiai nedaug priklauso nuo žadinančios šviesos bangos ilgio plačiame spektro intervale, todėl jie gali būti naudojami plačiose efektyvios sugerties spektro srityse.

Žinomos kvantinės išėigos (palyginamieji) tirpalai ir tiriamosios medžiagos, turintys panašius sugerties spektrus, esant vienodomis sąlygomis, turėtų sugerti panašų fotonų skaičių. Taigi, paprastas dviejų spektriškai integruotų liuminescencijos intensyvumų santykis duos šių tirpalų kvantinių išėigų santykį, iš kurio, žinant palyginamojo tirpalo kvantinę išėigą, nesunku rasti mėginio kvantinę išėigą.

Praktikoje matavimai yra kiek sudėtingesni, kadangi tenka atsižvelgti į keletą sąlygų. Pirmiausia, labai svarbu, kad eksperimento sąlygos būtų vienodos visiems tiriamiems mėginiams. Be to, reikia atsižvelgti į tirpalų koncentracijas, siekiant išvengti vidinės sugerties efektų. Pavyzdžiui, standartinei 10 mm kvarcinei kiuvetei optinis tankis neturėtų viršyti 0,1 [144]. Į kvantinės išėigos skaičiavimo formulę turi būti įtraukti jų lūžio rodikliai. Galiausiai, tiriamosios medžiagos kvantinė išėiga skaičiuojama pagal formulę:

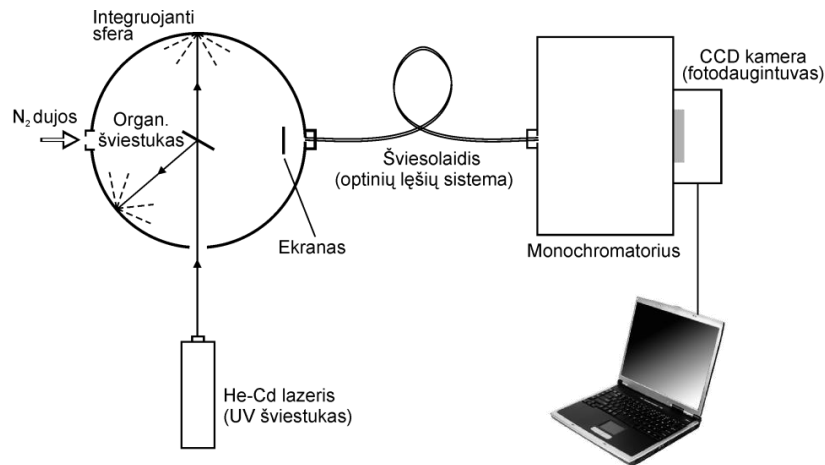
$$Q = Q_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2} \quad (2.1)$$

Čia Q – tiriamo bandinio kvantinė išėiga, I – spektriškai integruotas intensyvumas, n – tirpiklio lūžio rodiklis, o R raide žymimi palyginamosios medžiagos atitinkami parametrai.

Šiame darbe fotoluminescencija žadinta 340 nm bangos ilgio šviestukais bei ksenono lempa, reikiamą bangos ilgį iškerpant monochromatoriumi. Liuminescencijos spektrai registruoti kalibruotu CCD spektrometru (Hamamatsu PMA-11).

2.2 Absoliutinės kvantinės išėigos nustatymas integruojančiosios sferos metodu

Integruojančioji sfera homogenizuoja liuminescencinės spinduliuotės erdvinę anizotropiją, atsirandančą dėl lūžio rodiklio ir spinduliuojančiųjų dipolių poliarizacijos. Jos vidinis paviršius yra padengtas beveik 100% šviesos atspindinčiu specialiu bario sulfato sluoksniu, dėl to bet kuriame sferos paviršiaus taške fotonų srauto intensyvumas yra vienodas ir visiškai nepriklauso nuo kampo. Taigi, spektrometru registruojamo šviesos srauto dalis yra proporcinga visai bandinio liuminescencijai.

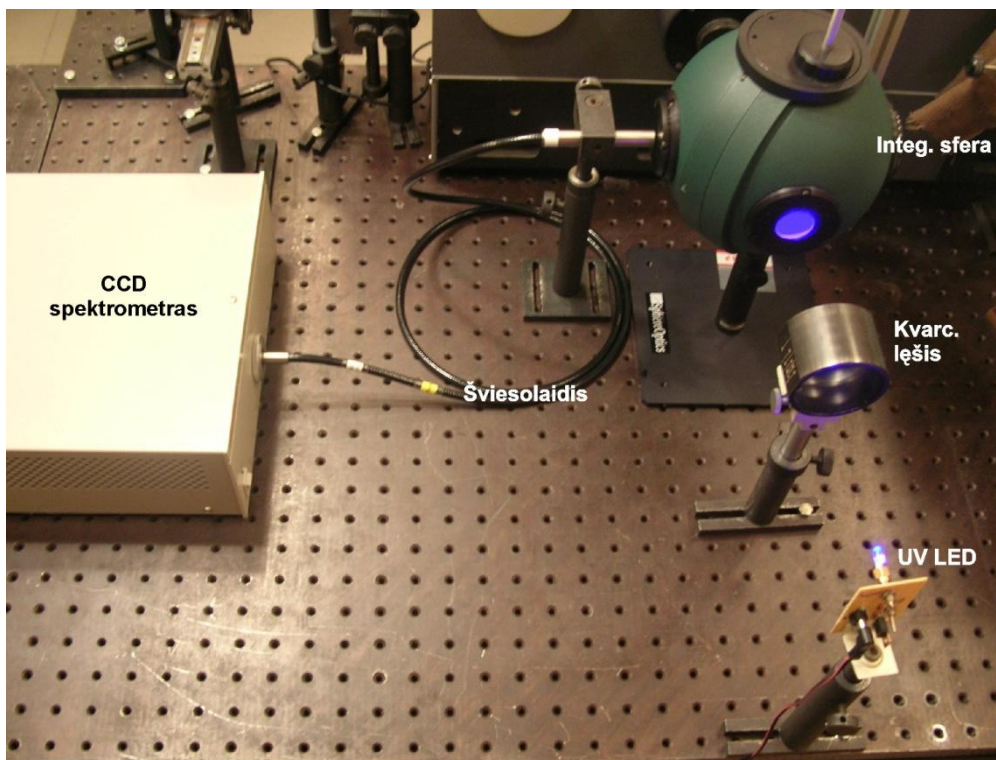


2.1 pav. Absoliutinės kvantinės išėigos matavimo principinė schema [145].

Absolutinei bandinio liuminescencijos kvantinei išėigai nustatyti integruojančios sferos metodu reikia atliekami trys skirtingos konfigūracijos matavimai [146]. Pirmiausia registruojamas tik sužadino šaltinio spektras (a konfigūracija). Antrojo matavimo metu bandinys yra talpinamas sferos viduje, o žadinančios spinduliuotės spindulys yra nukreipiamas ne tiesiai į bandinį, o į sferos sienelę (b konfigūracija). Trečiojo matavimo metu žadinantis spindulys nukreipiamas tiesiai į bandinį (c konfigūracija). Išraiška absoliutinei kvantinei išėigai apskaičiuoti:

$$QY = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A} \quad (2.2)$$

Čia P_c ir P_b – c ir b konfigūracijų liuminescencijos spektrų integralai, L_a – žadinančios spinduliuotės integruotas spektras užregistruotas a konfigūracijos matavimo metu, A – c konfigūracijos matavimo metu bandinio sugerama žadinančios spinduliuotės dalis.



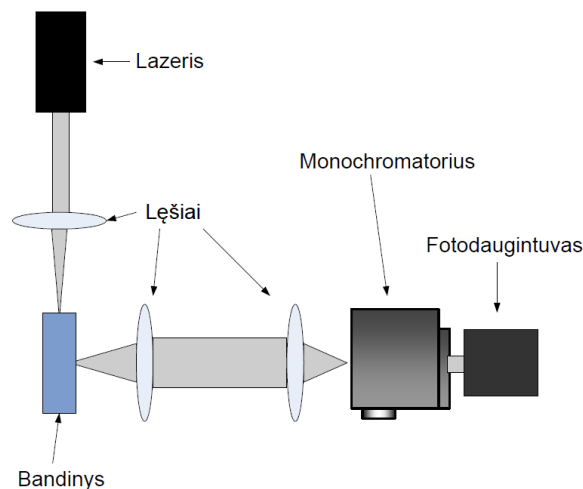
2.2 pav. Absoliutinės kvantinės išeigos matavimų maketo nuotrauka [145].

Vienas iš pagrindinių absoliutinės kvantinės išeigos matavimų integruojančiąja sfera privalumų yra tas, kad kvantinė išeiga gali būti nustatoma bandiniuose turinčiuose neizotropinę liuminescencijos srauto kampinę priklausomybę, pavyzdžiui, plonų plėvelių bandiniuose. Taigi, šiuo metodu buvo nustatomos bandinių kvantinės išeigos ne tik tirpaluose, bet ir plonuose sluoksniuose. Liuminescencijos žadinimui naudotas 340 nm bangos ilgio šviestukas bei ksenono lempa, reikiamą bangos ilgį iškerpant

monochromatoriumi, spektrai registruoti kalibruotu CCD spektrometru (Hamamatsu PMA-11).

2.3 Liuminescencijos gesimo trukmių matavimas laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo metodu

Laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo (angl. k. *time-correlated single photon counting* – TCSPC) metodas remiasi besikartojančiu tiksliai laike apibrėžtu pavienių fotonų skaičiavimu. Eksperimente naudojami prietaisai – trumpų impulsų šviesos šaltinis (pvz. lazeris ar lazerinis diodas) ir pavienius išspinduliuotus fotonus gebantis užregistruoti prietaisas (pvz. fotodaugintuvas ar pavienių fotonų griūtinis diodas).



2.3 pav. Liuminescencijos gesimo trukmės matavimo laike koreliuoto fotonų skaičiavimo metodu schema.

TCSPC Sistema turi būti sureguliuota taip, kad vieno žadinančio šviesos impulso metu būtų užfiksuotas ne daugiau nei vienas fotonas. Šio darbo eksperimentuose fotono registravimo dažnis buvo maždaug vienas šimtui žadinimo impulsų [147]. TCSPC metode yra matuojamas laikas tarp žadinimo impulso ir fotono išspinduliavimo. Gautos vertės įrašomos į histogramą, kurios x ašyje žymimas laiko skirtumas, o y ašyje atidedamas į tą laiko skirtumų intervalą patenkančių fotonų skaičius. Kai per vieną sužadimą

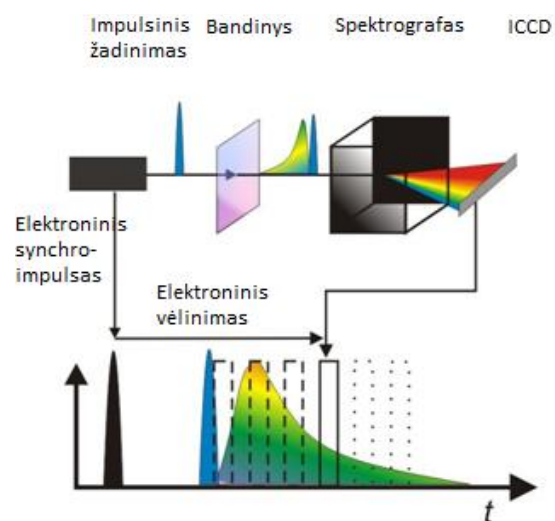
užregistruojama daug mažiau nei 1 fotonas, histograma atkartoja liuminescencijos gesimo priklausomybės nuo laiko formą. Jei būtų išspinduliuojamas daugiau nei vienas fotonas, histogramos maksimumas slinktųsi į trumpesnių laikų pusę. Taip yra dėl to, kad šiuo metodu užregistruojamas tik pirmasis išspinduliuotas fotonas. Kol kas šiuolaikinė elektronika nėra pakankamai pažengusi, kad spėtų užregistruoti keletą fotonų, kai liuminescencijos gesimo trukmės yra nanosekundžių eilės.

Pirmiausia išspinduliuotas žadinimo impulsas pereina nuolatinės funkcijos registratorių (CFD), kuris tiksliai išmatuoja impulso atėjimo laiką. Signalas praleidžiamas per laiko - amplitudės keitiklį (TAC), kuris sukuria įtampos kitimą, tiesiogiai priklausantį nuo laiko. Antras kanalas detektuoja išspinduliuotą fotoną. Jo išspinduliavimo laikas tiksliai nustatomas naudojant CFD, kuris siunčia signalą įtampos augimui stabdyti. TAC lieka laikui tarp žadinimo ir spinduliavimo proporcinga įtampa. Įtampa sustiprinama ir verčiama į skaitinę vertę analoginio - skaitmeninio signalo keitikliu (ADC), kuri saugoma, kaip vienetinis įvykis su tam tikru vėlavimu. Histograma gaunama šį procesą kartojant. Tačiau dažnai TCSPC matavimai atliekami „atvirkštiniu režimu“, kuris nuo apibūdintojo skiriasi tuo, kad TAC paleidžia tiriamosios medžiagos spinduliavimas, o žadinančioji spinduliuotė stabdo. Toks būdas patogesnis dėl didelio šiuolaikinių prietaisų žadinančių impulsų dažnio. TAC po kiekvieno fotono registravimo turi būti nunulintas, o tai užima tam tikrą laiko tarpą. Jei žadinimo impulsai pernelyg dažni, TAC būtų nuolatiniame persikrovimo režime, o fotonai spinduliuojami žymiai rečiau – maždaug 1 kartą šimtui žadinimo impulsų.

2.4. Uždelstosios fluorescencijos ir fosforescencijos matavimai ICCD sistema

Uždelstos liuminescencijos matavimo sistema (ICCD) leidžia užregistruoti net ir silpniausio intensyvumo fosforescencijos spektrus

blokuojant intensyvų fluorescencijos signalą tam tikrą pradinį laiko tarpą. Sistema susideda iš spektrografo, jo gardelių, šviesolaidžių pynės bei priderintos ICCD kameros ir valdymo programinės įrangos.



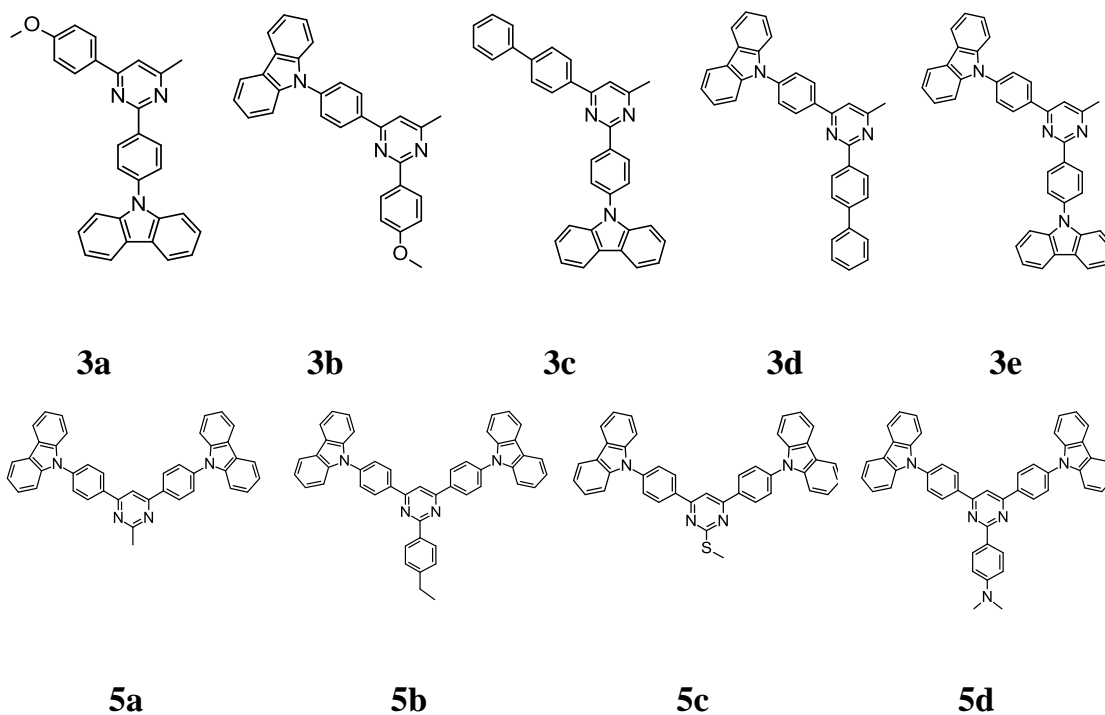
2.4 pav. ICCD sistemos schema. Viršutinė paveikslė dalis vaizduoja spindulio kelią, o apatinė perstumtą integravimo diapazoną [148].

Bene svarbiausias ICCD kameros komponentas, vaizdo stiprintuvas, ne tik stiprina signalą ir leidžia itin trumpas ekspozicijos trukmes bet ir veikia kaip užraktas, kurio vėlinimo sparta siekia pikosekundes.

III. Azoto heterociklinių darinių fluorescencijos valdymas

3.1 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių optinės savybės: polinių pakaitų ir jų jungimo topologijos efektai

Polinių pakaitų jungimas prie π -konjuguotų kamienų pastebimai keičia molekulių orbitales, stereochemines struktūras ir pakaitų išsidėstymą. Pirimidinas išsiskiria stipriu aromatiškumu, stipriomis akceptorinėmis savybėmis, jam būdingos $n-\pi$ būsenos, jautrumas aplinkos poliškumui bei azoto atomų gebėjimas dalyvauti chelacijos procese. Dėl išvardintų savybių pirimidino fragmentas dažnai sutinkamas sudėtingesnėse organinėse sistemose, naudojamose įvairiuose organinės elektronikos taikymuose. π -konjuguoti pirimidino dariniai jau naudojami OLED'uose [149]–[151], fluorescenciniuose jutikliuose [152]–[154], supramolekulinėse struktūrose [155], skystuosiuose kristaluose [156], [157] ir organinių saulės celių dažaluose [158]–[160]. Pirimidino žiedas dažnai naudojamas donoro-akceptoriaus sistemose, kaip stiprus elektronų akceptorius. Donorinių fragmentų jungimas prie pirimidino kamieno sąlygoja stiprią junginių vidumolekulinę krūvio pernašą. Šiame skyriuje aprašomas serijos pirimidino kamieną ir donorinius karbazolo šoninius pakaitus turinčių junginių optinių savybių tyrimas. Buvo tiriama arilinių pakaitų jungimo topologijos bei poliškumo įtaka junginių fluorescencijos savybėms. Šiuo tikslu buvo nustatomi junginių tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai, kvantinės išėigos palyginamuoju ir integruojančiosios sferos metodais, gesimo kinetikos. Buvo skaičiuojamos spindulinės ir nespindulinės pirimidino junginių tirpalų gesimo trukmės. Taip pat buvo atlikti kvantcheminiai skaičiavimai.



3.1 pav. Pirimidino junginių struktūros

2,4-diaril-6-metilpirimidinai buvo susintetinti Suzuki kryžminio sukabinimo reakcijomis [161], [162]. Junginių cheminės struktūros vaizduojamos 3.1 paveiksle. Junginius patogų suskirstyti į dvi atskiras grupes - izomerinius darinius **3a-e** bei poliniais fragmentais 2- pozicijoje besiskiriančius **5a-d**.

3.1.1 Kvantcheminiai skaičiavimai

Siekiant išsiaiškinti pakaitų nulemtus konformacinius pokyčius buvo atlikta molekulių pagrindinės būsenų geometrijų optimizacija vakuume B3LYP/6-311G** funkcijų paketu Gaussian 09 programoje [143]. Taip pat sumodeliuotas krūvio pasiskirstymas HOMO ir LUMO būsenose, bei šias būsenas atitinkančios energijos. Optimizuotos molekulių geometrijos pateiktos 3.2 paveiksle. Teoriniai skaičiavimai parodė, kad ariliniai pakaitai, prijungti 2-ojoje pirimidino žiedo pozicijoje, yra vienoje plokštumoje su pirimidino žiedu,

o 4- ir 6- pozicijose jungiami pakaitai yra nestipriai išsisukę 16° - 23° kampais pirimidino plokštumos atžvilgiu. Fenilo ir karbazolo fragmentų plokštumos tarpusavyje išsisukusios didesniais 54° - 55° kampais.

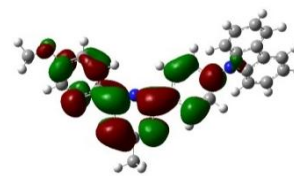
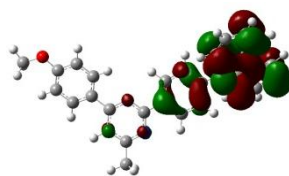
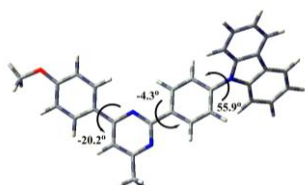
Lyginant izomerų **3a** - **3b** bei **3c** - **3d** HOMO ir LUMO būsenų pasiskirstymą matyti, kad HOMO būseną, nepriklausomai nuo jungimo pozicijos, apima donorinį fenil-karbazolo fragmentą, o LUMO būsenos tankis didžiausias akceptoriniam pirimidino fragmentui. Junginio **3c** LUMO būseną yra nestipriai išplitusi į bifenilo fragmentą. Junginio **3e**, turinčio du fenil-karbazolo fragmentus, HOMO būsenos tankis didžiausias ties 2- pozicijoje jungiamu donoriniu fragmentu, nes šis yra vienoje plokštumoje su akceptoriniu pirimidino kamienu.

Jung

HOMO

LUMO

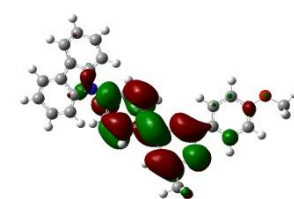
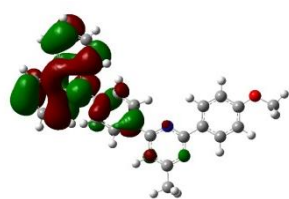
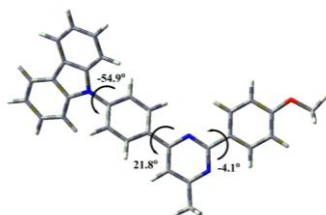
3a



-5.48 eV

-1.75 eV

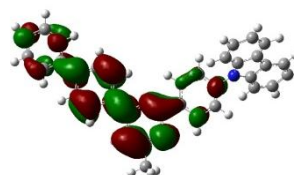
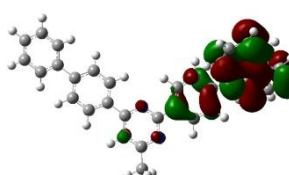
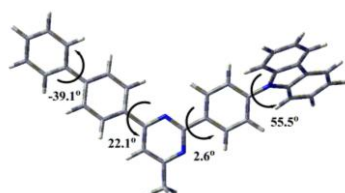
3b



-5.63 eV

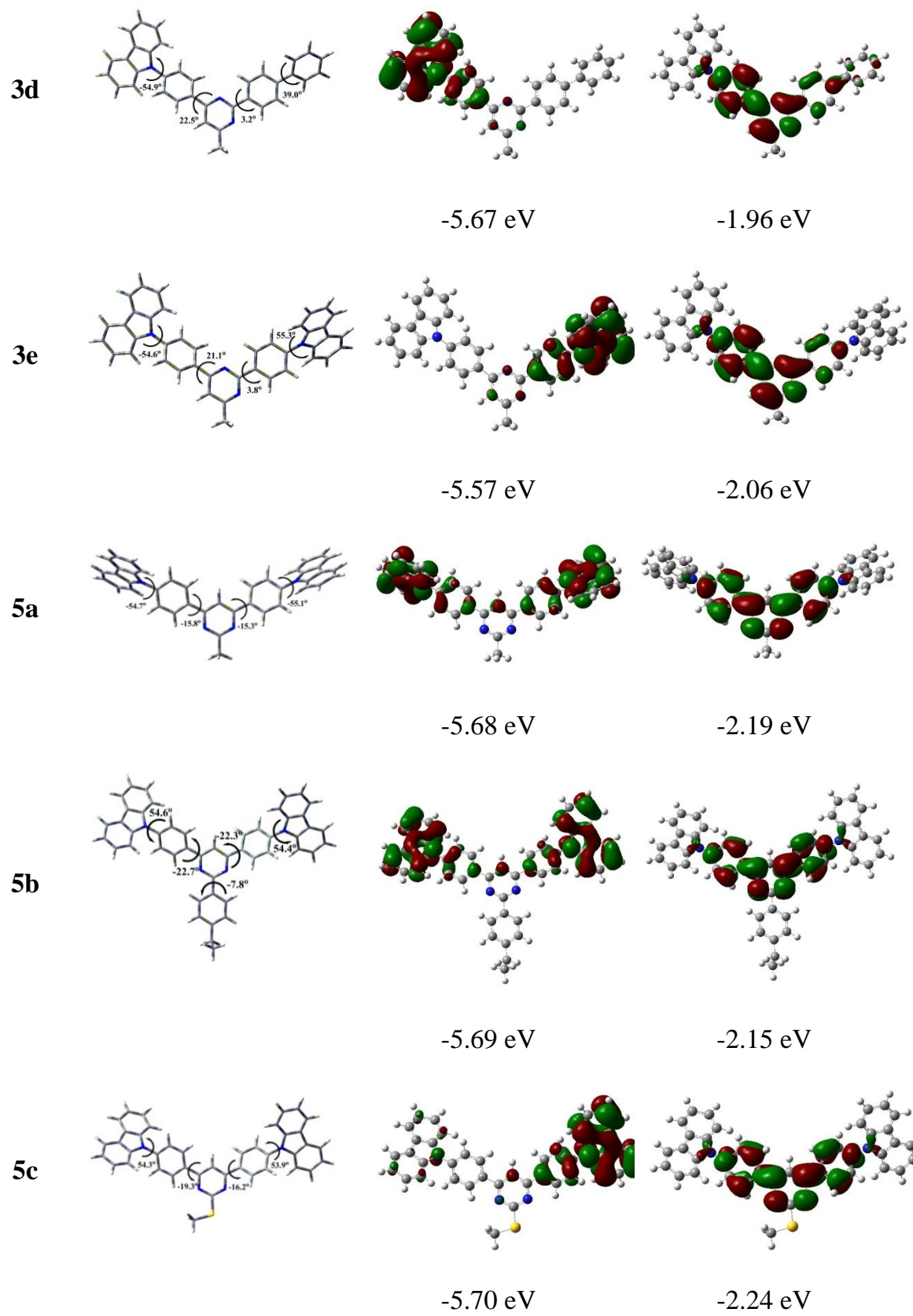
-1.84 eV

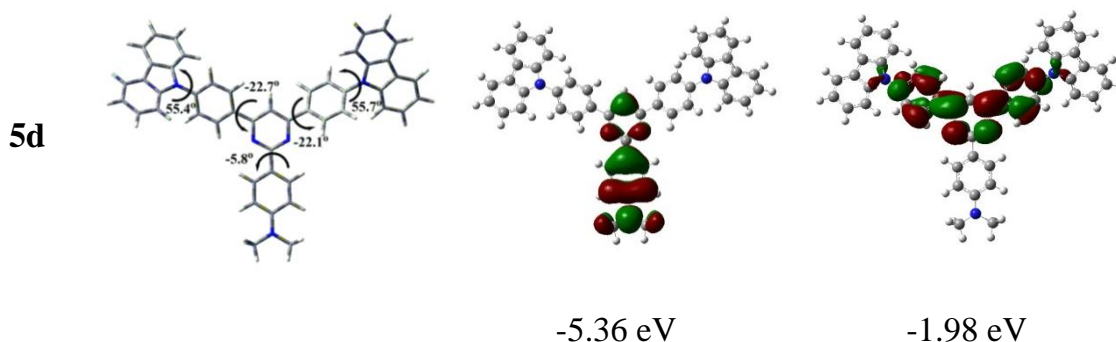
3c



-5.53 eV

-1.99 eV





3.2 pav. Apskaičiuotos junginių molekulių geometrijos ir HOMO bei LUMO būsenų tankiai

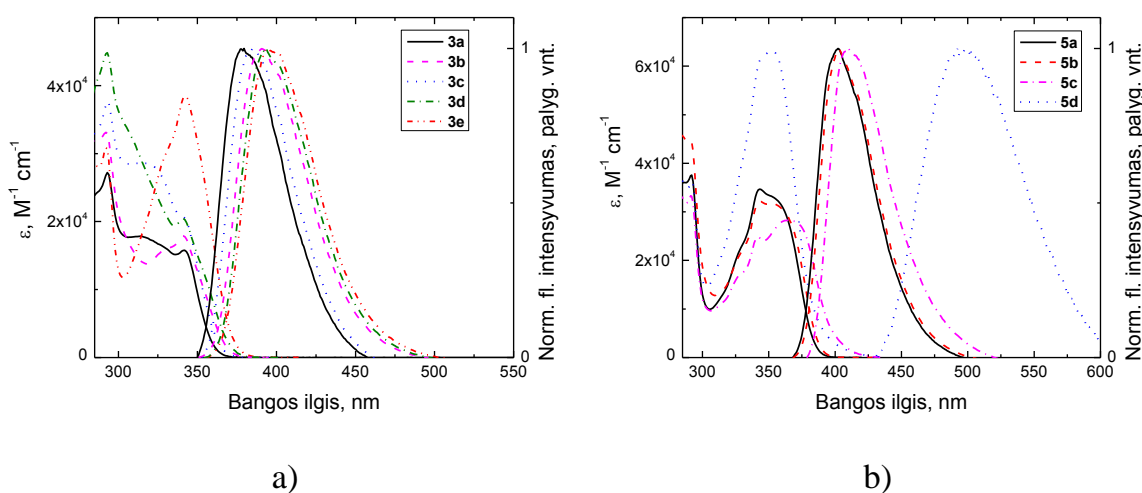
Poliniais pakaitais besiskiriančių junginių **5a-d** LUMO būsenų tankio pasiskirstymas beveik nesiskiria nuo anksčiau aptartų junginių, tačiau HOMO būseną gan stipriai keičiasi priklausomai nuo 2- pakaitų poliškumo. Junginių **5a** ir **5b**, turinčių palyginti neutralius fenilo pakaitus su skirtingio ilgio alkilinėmis grandinėmis HOMO būseną lokalizuota ant abiejų fenil-karbazolo fragmentų. Donorinį metil-tio pakaitą turinčio junginio **5c** HOMO būseną apima tik 6- pozicijoje prijungtą fenil-karbazolą. Junginyje **5d** HOMO būseną lokalizuota ant stipresnėmis nei fenil-karbazolo fragmentų elektronų donoro savybėmis pasižyminčio fenil-dimetilamino pakaito. Šie rezultatai dera su apskaičiuotomis HOMO ir LUMO lygmenų energijomis. Iš skaičiavimų matyti, kad junginio **5d** energijų tarpas, lyginant su likusiais junginiais, pastebimai išauga iki 3.38 eV.

Taigi, stipraus elektronų akceptorius pirmidino kamieno ir donorinių šoninių pakaitų sistemose, kaip ir tikėtasi, pastebimas stiprus būsenų vidumolekulinės krūvio pernašos pobūdis. Jis pasireiškia ir junginių fluorescencijos savybėse skirtingo poliškumo aplinkoje.

3.1.2 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių optinės savybės

Visų junginių praskiestųjų tirpalų mažai polinime tolueno tirpiklyje sugerties spektrai yra UV spektro ruože, nuo 282 nm iki 364 nm (3.3 pav). Visiems junginiams būdinga stipri sugerties juosta ties 292 nm priskiriama karbazolo fragmentams. Karbazolo fragmentams būdinga silpnesnė sugerties juosta ties 340 nm taip pat regima visų junginių tolueno tirpalų sugerties spektruose. Žemiausios sugerties juostos (350-370 nm) priskirtinos vidomolekulinės krūvio pernašos būsenoms, o jų padėtis ir intensyvumas kinta priklausomai nuo pakaitų.

Nors izomerinių junginių **3a,b** ir **3c,d** sugerties spektrai panašūs, galima išskirti keletą skirtingų pakaitų jungimo pozicijų lemiamų ypatybių. Junginių **3a** ir **3c**, kuriuose donoriniai fenil-karbazolo fragmentai prijungti 2- pirimidino kamieno pozicijoje, sugerties spektruose atsiranda papildoma sugerties juosta ties 314-316 nm. O antros fenil-karbazolo grupės prijungimas (junginys **3e**) lemia dvigubai išaugusį žemiausios energijos optinių šuolių sugerties intensyvumą.



3.3 pav. Junginių **3a-e** (a) ir **5a-d** (b) sugerties ir fluorescencijos spektrai mažai poliniame tolueno tirpiklyje.

Junginių **5a-d**, turinčių po dvi fenil-karbazolų funkcinės grupes, sugerties spektruose taip pat matyti karbazolų fragmentams priskiriamos juostos, tačiau jos, dėl išplitusios π -konjugacijos, yra platesnės ir pasislinkusios į raudonąją spektro pusę. Išskirtinėmis sugerties savybėmis pasižymėjo junginys **5d**. Stipriai donorinė dimetilamino grupė lėmė dvigubą žemiausios energijos sugerties juostos ties 354 nm intensyvumo išaugimą. Kvantcheminiai skaičiavimai patvirtino, kad ši sugerties juosta gali būti priskiriama su dimetilamino fragmentu susijusiems optiniams šuoliams.

Visų junginių tolueno tirpalai pasižymėjo intensyvia fluorescencija UV-mėlynojoje spektro dalyje (3.1 lentelė). Fluorescencijos spektrų smailės išsidėsčiusios nuo 378 nm iki 410 nm. Junginių **3a-e** fluorescencijos spektrai yra platūs ir bestruktūriai, o jų smailių padėtys varijuoja nežymiai (nuo 378 nm junginiui **3a** iki 398nm junginiui **3e**). Šie rezultatai sutinka su kvantcheminiais skaičiavimais, iš kurių matyti, kad visų šių junginių LUMO būseną lokalizuota ant pirimidino fragmento ir varijuoja labai nežymiai. Junginių **5a-c** praskiestųjų tirpalų fluorescencija pasislinkusi į raudonųjų bangų pusę, nuo 402nm iki 410 nm.

3.1 lentelė. Junginių **3a-e** ir **5a-d** praskiestųjų tolueno tirpalų fluorescencijos savybės: sugerties ir fluorescencijos spektrų smailių padėtys, kvantinės išeišigos, gesimo trukmės bei apskaičiuotos spindulinės ir nespindulinės gesimo trukmės.

Junginys	λ_{sug} , nm	λ_{fl} , nm	ϕ_{fl} , %	τ , ns	τ_{R} , ns	τ_{NR} , ns	
1	3a	292 314 341	378	34	1.21	3.56	1.83
2	3b	292 330 341	390	46	1.87	4.07	3.46
3	3c	293 316 341	386	24	1.15	4.79	1.51

4	3d	292 341	392	52	2.27	4.37	4.73
5	3e	293 342	398	64	2.44	3.81	6.78
6	5a	286 291 343 355	402	65	2.05	3.15	5.86
7	5b	282 290 344 354	402	71	2.05	2.89	7.07
8	5c	291 342 364	410	45	1.45	3.22	2.64
9	5d	282 292 353	498	7	7.85	112.14	8.44

Kaip ir tikėtasi, junginių tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos pastebimai priklauso nuo pakaitų poliškumo ir jų jungimo vietos. Pavyzdžiui, fenil-karbazolo fragmentus antrojoje pirimidino žiedo pozicijoje turinčių junginių **3a** ir **3c** QY buvo atitinkamai 34% ir 24%. Tą patį fenil-karbazolo fragmentą jungiant 4- pirimidino kamieno pozicijoje junginių kvantinės išeigos pastebimai išauga: junginiui **3b** (**3a** izomerui) iki 46%, o **3d** (**3b** izomerui) daugiau nei dvigubai, iki 56%. Dviejų fenil-karbazolo fragmentų jungimas (junginys **3e**) leido kvantinę išeigą dar padidinti iki 64%.

3.1.3 Pirimidino junginių sužadavimo rekombinacijos kanalai

Siekiant išsiaiškinti fluorescencijos valdymo mechanizmus buvo atsižvelgiama į bandinių liuminescencijos gesimo kinetikas ir jų spindulines (τ_R) bei nespindulines (τ_{NR}) sužadavimo gesimo trukmes. Bandinių liuminescencijos gesimo kinetikos vaizduojamos 3.4 paveiksle, apskaičiuotos

gesimo kinetikos pateiktos 3.1 ir 3.2 lentelėse. Junginių tolueno tirpalų gesimo kinetikos aproksimuotos vienekspontėmis kreivėmis. τ_R bei τ_{NR} vertės, žinant fluorescencijos QY bei gesimo trukmę τ , galima apskaičiuoti iš sąryšių:

$$\phi_f = \tau/\tau_R \quad \text{ir} \quad \tau^{-1} = \tau_R^{-1} + \tau_{NR}^{-1}. \quad (3.1)$$

Apskaičiuotos junginių **3a-e** tolueno tirpalų τ_R varijuoja nežymiai - nuo 3,56 ns iki 4,79 ns. Nespindulinės gesimo trukmės, priklausomai nuo pakaitų poliškumo ir jų jungimo vietos, skiriasi gerokai pastebimiau ir paaiškina fluorescencijos našumo kitimą. Priklausomai nuo pakaitų jungimo vietos τ_{NR} vertės izomeriniuose junginiuose išauga 2-3 kartus: nuo 1,83 ns iki 3,46 ns (junginiai **3a** ir **3b**) bei nuo 1,51 ns iki 4,73 ns (junginiai **3c** ir **3d**). Kaip matyti iš molekulių geometrijos optimizacijos rezultatų, tarp pirimidino kamieno ir 2-oje pozicijoje jungiamų pakaitų nėra sterinės sąveikos, todėl pakaitai stabilizuojasi plokščioje padėtyje pirimidino plokštumos atžvilgiu. Tuo tarpu 4- pozicijoje jungiami fenilo fragmentai yra išsisukę pirimidino plokštumos atžvilgiu ir daug jautresni torsiniams virpesiams, kurie lemia intensyvesnį nespindulinio sužadinimo deaktivacijos kanalą [163], [164]. Masyvesnio fenilkarbazolo fragmento jungimas 4-oje pozicijoje **3b** ir **3d** junginiuose leidžia sumažinti torsinių virpesių intensyvumą, taigi ir nespindulinio sužadinimo rekombinacijos kanalo intensyvumą, taip padidinant fluorescencijos QY. Standesne struktūra pasižyminčio junginio **3e**, turinčio du masyvius fenilkarbazolo pakaitus, fluorescencijos intensyvumas buvo didžiausias (64%), o nespindulinio gesimo kanalo intensyvumas, mažiausias, nes parazitiniai vidumolekuliniai virpesiai šioje molekulėje yra labiausiai apriboti.

Izomerinių junginių **3e** ir **5a** fluorescencijos smailių padėtys ir kvantinės išeigos yra beveik vienodos (64% junginiui **3e** ir 65% junginiui **5a**). Prijungus etil-fenilo pakaitą 2- pirimidino kamieno pozicijoje (junginys **5b**) fluorescencijos išeiga dar išaugo (iki 71%), tuo pačiu padidėjo ir τ_{NR} . Junginio **5c**, kuriame 2- pozicijoje prijungta elektronų-donoro savybėmis pasižyminti metil-tio grupė, τ_{NR} , priešingai, kone dvigubai sutrumpėja, kvantinė išeiga taip pat nukrinta.

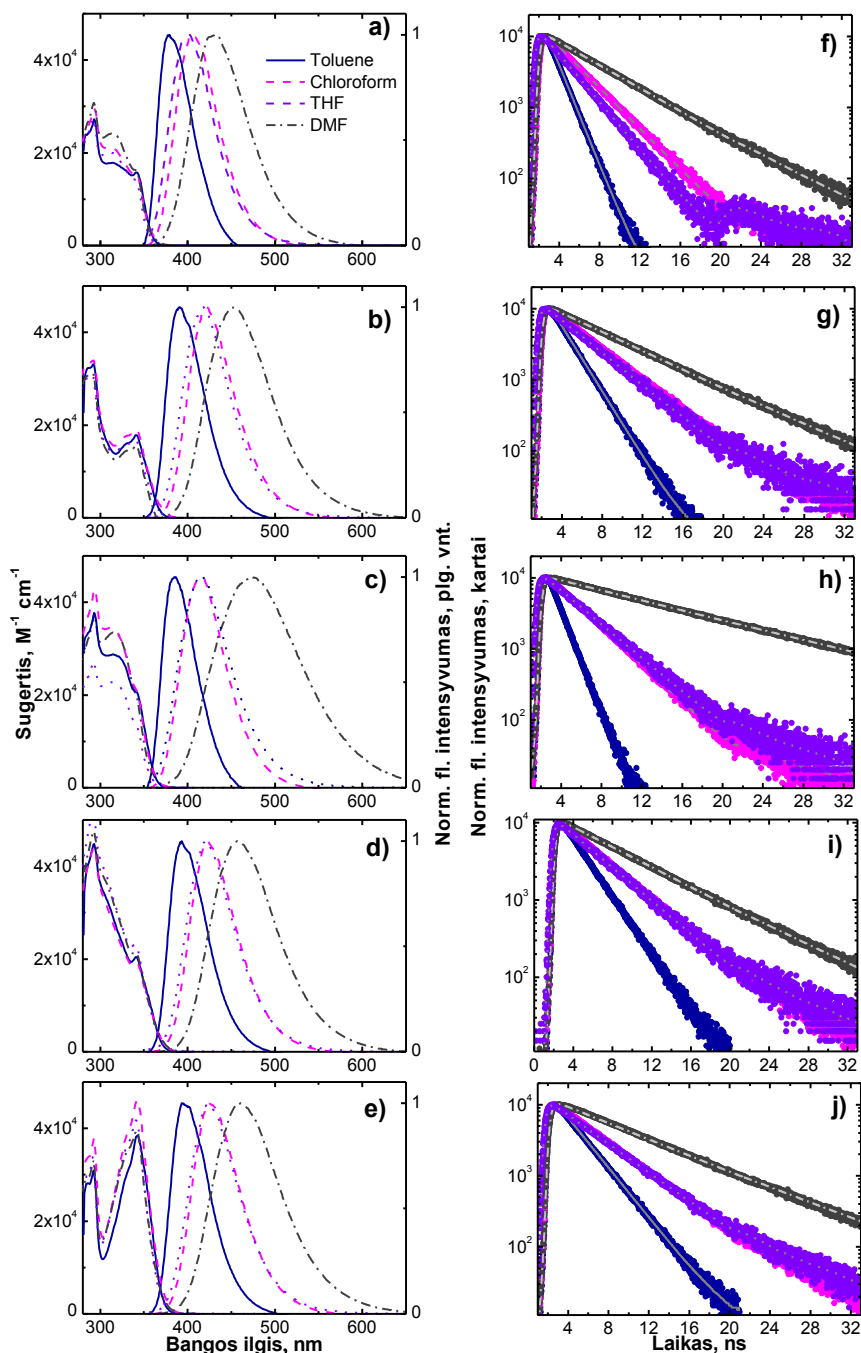
Iš visų tirtų junginių labiausiai išsiskyrė itin stipriomis donorinėmis savybėmis pasižymintį fenil-dimetilamino pakaitą turinčio junginio **5d** fluorescencijos savybės. Šio junginio praskiestojo tolueno tirpalo kvantinė išeiga pastebimai sumažėjo iki 7% ir turėjo ilgiausią spindulinę gesimo trukmę - 112,14 ns. Taigi, stiprus donorinis pakaitas 2- pirimidino kamieno pozicijoje fluorescencijos kvantinę išeigą veikia neigiamai. Nors junginio **5d** sugerties koeficientai dvigubai didesni, spindulinė gesimo trukmė taip pat išauga apie 20 kartų, lyginant su likusiais junginiais. Akivaizdu, kad kvantinės išeigos sumažėjimą lėmė su nespinduliniais konkuruoti nepajėgiantys spinduliniai procesai, išaugę dėl būsenų krūvio pernašos pobūdžio. Visuose junginiuose τ_{NR} priklausomai nuo pakaitų, kito nežymiai. τ_R pokyčiai taip pat nedideli, išskyrus junginį **5d**. Nedidelis nespindulinio gesimo kanalo intensyvumo kitimas leidžia daryti prielaidą, kad pakaitų poliškumas ir jų jungimo padėtys turi mažai įtakos interkombinacinei konversijai. O stipriai išaugusi junginio **5d** spindulinė gesimo trukmė indikuoja vidumolekulinio krūvio pernašos procesų įtaką sužadintosios būsenos relaksacijos dinamikai [165].

3.1.4 Izomerinių pirimidino ir karbazolo junginių solvatiniai procesai

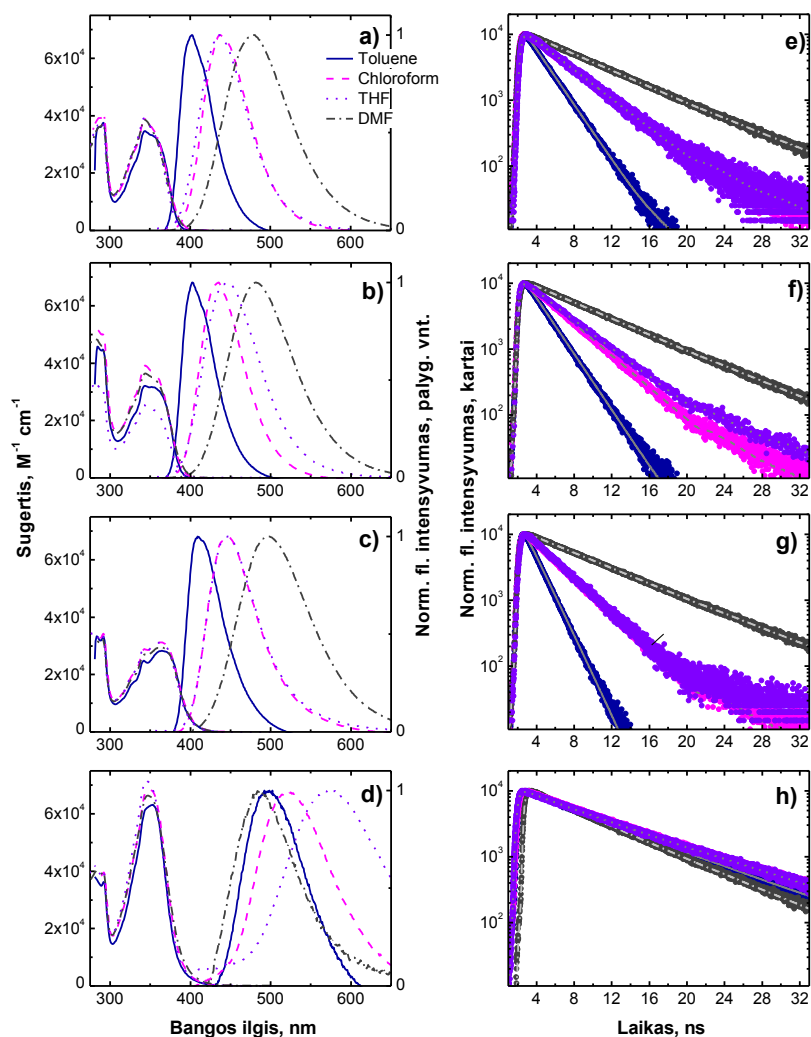
Kadangi DFT skaičiavimai atskleidė pirimidino junginiams būdingą vidumolekulinio krūvio pernašos pobūdį, buvo nutarta atlikti solvatochrominius sugerties ir fluorescencijos savybių tyrimus. Buvo tiriami junginių **3a-e** ir **5a-d** praskiestieji tirpalai skirtingo poliškumo tirpikliuose: toluene (jo dipolinis momentas - 0,36 D), tetrahidrofurane (THF, 1,7 D), chloroforme (CHCl_3 , 1 D) ir dimetilformamide (DMF, 3,8 D). Tyrimų rezultatai pateikti 3.2 lentelėje ir 3.5 paveiksle.

Junginių sugerties spektrai skirtinguose tirpikliuose skiriasi labai nežymiai, taigi, pagrindinėje būsenoje vidumolekulinė sąveika tarp molekulių donoro ir akceptorius fragmentų yra labai maža. Tačiau fluorescencijos

spektrai atskleidžia skirtingas solvatines priklausomybes. Matosi, kad, didėjant tirpiklio poliškumui, spektrai plėtėja ir slenkasi į raudonųjų bangų pusę. Tokie dėsningumai būdingi junginiams, kuriuose pasireiškia tirpiklio stabilizuotos vidumolekulinio krūvio pernašos būsenos. 3.6 paveikse parodytas sąryšis tarp junginių fluorescencijos smailių maksimumų ir tirpiklių poliškumą nusakančio Dimroth-Reichardt parametro [166].



a)



b)

3.5 pav. Junginių **3a-e** (a) ir **5a-d** (b) sugerties ir fluorescencijos spektrai bei gesimo kinetikos skirtingo poliškumo tirpikliuose

Junginių tirpalų fluorescencijos smailių batochrominis poslinkis augant tirpiklio poliškumui kinta nuo 50 nm iki 90 nm. Tai yra būdingas solvatochrominis elgesys molekulėms, kurios sužadintoje būsenoje patiria vidumolekulinio krūvio pernašą. Krūvio pernašos būsenos lemia stipriai polines, krūvio atskyrimo sužadintas būsenas, stabilizuotas tirpiklio poliškumu. Didžiausias batochrominis poslinkis būdingas junginiams **3c** ir **5c**. Junginiui **5d**, kurio HOMO būseną lokalizuota donoriniame dimetilamino fragmente,

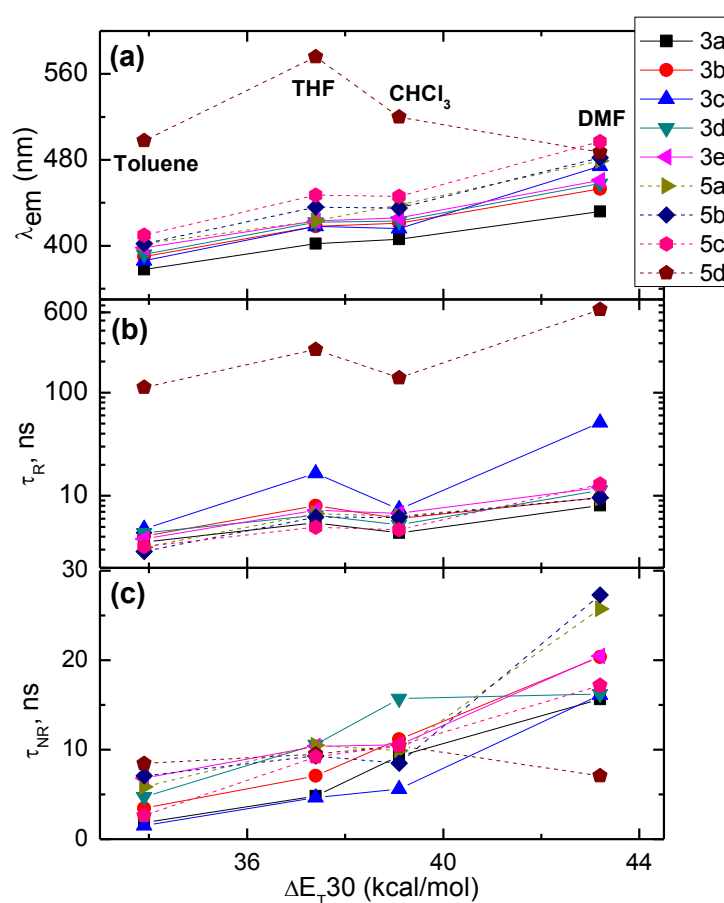
būdingas išskirtinis solvatochrominis elegesys. Yra žinoma, kad junginiai turintys dimetilamino fragmentų išsiskiria specifinėmis solvatochrominėmis savybėmis [165].

3.2 lentelė. Junginių **3** ir **5** sugerties ir fluorescencijos savybių rezultatai skirtingo poliškumo tirpaluose.

Junginys		3a	3b	3c	3d	3e	5a	5b	5c	5d
CHCl ₃	λ_{sug} , nm	293	292	260	292	292	286	282	291	282
		312	330	293	341	342	291	290	343	292
		342	341	313			343	344	364	348
	λ_{fl} , nm	406	421	416	423	426	438	435	446	520
	ϕ_{fl} , %	68	65	43	75	61	61	58	69	7
	τ , ns	2.97	3.91	3.19	3.93	4.11	3.86	3.57	3.24	8.37
	τ_{R} , ns									19.49
	τ_{NR} , ns	4.37	6.02	7.42	5.24	6.74	6.33	6.16	4.70	138.55
THF	λ_{sug} , nm	9.28	11.17	5.60	15.72	10.54	9.90	8.50	10.45	10.43
		257	255	258	257	292	291	290	292	291
		292	291	292	293	341	343	343	343	345
		312	340	314	341				363	
	λ_{fl} , nm	339		341						
	ϕ_{fl} , %	402	418	418	422	423	423	436	447	576
	τ , ns	47	47	22	62	59	61	60	65	3.5
	τ_{R} , ns	2.56	3.76	3.36	4.02	4.26	4.1	3.72	3.22	9.18
τ_{NR} , ns	5.45	8	16.5	6.48	7.22	6.72	6.2	4.95	262.3	
DMF	λ_{sug} , nm	4.83	7.09	4.65	10.58	10.39	10.51	9.3	9.2	9.51
		292	292	293	292	292	286	282	291	283
		315	330	317	341	342	291	290	343	292
	λ_{fl} , nm	340	341				343	344	364	348
	ϕ_{fl} , %	432	453	474	458	461	479	482	497	487
	τ , ns	66	68	24	59	63	73	74	57	1.1
	τ_{R} , ns	5.31	6.51	12.25	6.66	7.57	6.95	7.10	7.39	7.01
	τ_{NR} , ns	8.05	9.57	51.04	11.29	12.02	9.52	9.59	12.96	637.27
	15.62	20.34	16.12	16.24	20.46	25.74	27.29	17.19	7.09	

Didėjantis tirpiklių poliškumas lemia visų junginių, išskyrus **5d**, gesimo trukmių ilgėjimą, kai kuriems net iki 5 kartų (3.5 pav. ir 3.2 lent.). Fluorescencijos gesimo kinetikų kitimą galima paaiškinti analizuojant junginių solvatinių efektų nulemtą spindulinės ir nespindulinės gesimo trukmių kitimą. Daugumos junginių spindulinių gesimo trukmių dinamika koreliuoja su jų

fluorescencijos smailių raudonuoju poslinkiu. Tai yra būdinga sužadintų būsenų krūvio pernašos atveju. Tačiau nespindulinės gesimo trukmės, didėjant tirpiklio poliškumui, taip pat auga. Kadangi visų tirpiklių klampa yra panaši, nespindulinių gesimo trukmių mažėjimas negali būti siejamas su parazitinių vidumolekulinių virpesių ribojimu. Viena iš labiausiai tikėtinų priežasčių yra interkombinacinės konversijos į tripletinius lygmenis spartėjimas, sąlygojamas dėl solvatinio efekto kintančių singuletinio ir tripletinio lygmenų energijų [167], [168].



3.6 pav. Junginių **3** ir **5** fluorescencijos spektrų smailių (a), spindulinės (b) ir nespindulinės (c) gesimo trukmių priklausomybė nuo $\Delta E_T(30)$ Dimroth-Reichardt poliškumo parametro [166].

Junginių **3a-e** ir **5a-d** fluorescencijos kvantinės išieigos, priklausomai nuo aplinkos poliškumo, kinta nemonotoniškai, nuo 24% iki 75% (3.6 pav. a).

Nemonotoninį fluorescencijos efektyvumo kitimą lemia konkurencija tarp spindulinio ir nespindulinio sužadavimo deaktivacijos kanalų. Ir spindulinėms ir nespindulinėms fluorescencijos gesimo trukmėms būdinga bendra ilgėjimo tendencija, augant aplinkos poliškumui (3.6 pav. b, c). Tačiau matyti, kad nespindulinė gesimo trukmė stipriai priklauso ir nuo pakaitų jungimo topologijos. Didžiausias τ_{NR} pokytis, pastebėtas junginiui **3c**, mažiausias **3e**. Didžiausia kvantinę išeigą, nulemtą ilgiausios τ_{NR} ir mažiausio vidumolekulinės krūvio pernašos pobūdžio, turėjo 2,4-diarilpirimidinai **5a** ($\phi_F = 73\%$) ir **5b** ($\phi_F = 74\%$). Abiejų junginių 2- pozicijoje jungiami pakaitai yra, palyginus, nepoliniai. Mažiausia kvantinė išeiga išsiskyrė junginys **5d**, su labiausiai poliniu dimetilamino pakaitu, kurio atveju, didėjant tirpiklio poliškumui, vidumolekulinės krūvio pernašos pobūdis intensyvėjo ir spindulinė gesimo trukmė sistemingai ilgėjo net iki 637 ns.

3.1.5 Išvados

Beveik visi junginiai efektyviai fluorescencuoja UV-mėlynojoje spektro srityje, su fluorescencijos kvantiniu našumu nepoliname toluene siekiančiu 71%. Junginių fluorescencijos savybes stipriai veikia pakaitų jungimo topologija: junginiai, kuriuose donorinis fenil-karbazolo fragmentas jungiamas 4- pirimidino žiedo pozicijoje yra pirimidino žiedo plokštumoje, todėl fluorescencijos kvantinė išeiga išauga dvigubai, lyginant, su junginiais, kuriuose tas pats fragmentas jungiamas 2- pozicijoje ir yra pasuktas 50° kampų. Aukščiausią fluorescencijos išeigą turi junginiai su dviem donoriniais fenil-karbazolo fragmentais ir neutraliais pakaitais 2- pozicijoje.

Fluorescencijos savybių tyrimas skirtingo poliškumo terpėse patvirtino kvantcheminių skaičiavimų rezultatus - visiems pirimidino junginiams būdingos vidumolekulinės krūvio pernašos būsenos. LUMO būseną lokalizuota daugiausia ant pirimidino kamieno, o HOMO būseną ant fenil-karbazolo fragmentų, išskyrus junginį **5d**, kuriame HOMO apima stipresnę nei fenil-

karbazolai donorinį dimetilamino fragmentą. Dauguma junginių išsiskyrė teigiamu solvatochromizmu, jų fluorescencijos spektrų poslinkiai didėjant tirpiklio poliškumui augo nuo 50 nm iki 90 nm, o spindulinės gesimo trukmės ilgėjo iki 5 kartų. Didėjant aplinkos poliškumui nemonotoniškai augančią fluorescencijos kvantinę išeigą lemia du konkuruojantys sužadinimo deaktivacijos procesai - spindulinės rekombinacijos spartos mažėjimas dėl intensyvesnės vidumolekulinės krūvio pernašos, bei nespindulinės relaksacijos spartos mažėjimas, greičiausiai dėl interkombinacinės konversijos į tripletinius lygmenis.

Daugiafragmenčių pirimidino ir fenil-karbazolo krūvio pernašos junginių fluorescencijos savybės yra palankios taikymams mėlyniesiems spinduoliams OLED technologijose, o jų emisijos jautrumas aplinkos poliškumui yra parankus taikymams fluorescenciniams bio-žymekliams.

3.2. Bi-fenil pirolo-pirimidinų darinių fotofizikinių savybių valdymas poliniais pakaitais

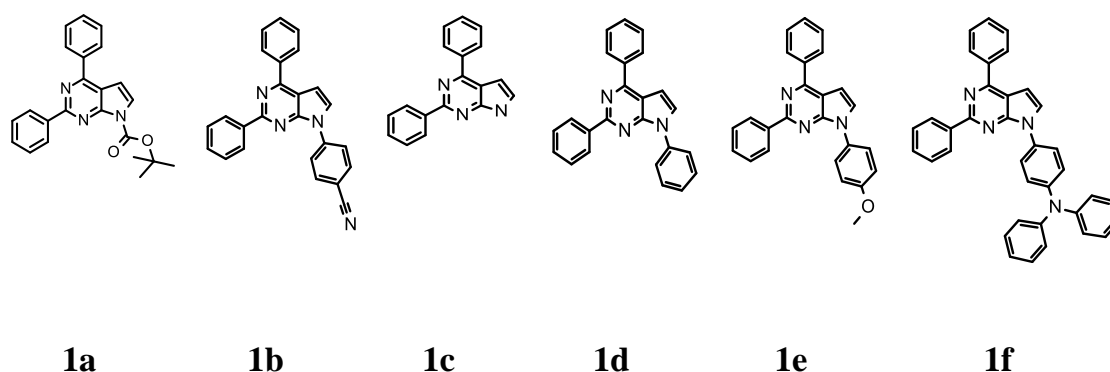
3.2.1 Pirolo[2,3-*d*]pirimidino junginių ypatybės

Organinės elektronikos prietaisų efektyvumą daug lemia galimybė valdyti organinių puslaidininkių elektronines ir optines savybes keičiant jų cheminę struktūrą. Kaip ir ankstesniame skyriuje nagrinėti pirimidinai, pirolo-pirimidinai pasižymi akceptorinėmis savybėmis. Efektyvi pirolo[2,3-*d*]pirimidinų fluorescencija jau pademonstruota gerokai anksčiau [129], [169], tačiau tik, palyginus, neseniai atrasta paladžio katalizės Suzuki reakcija atvėrė efektyvios pakeistų pirolo[2,3-*d*]pirimidinų junginių sintezės galimybes ir lėmė naujos klasės organinių medžiagų, kurių fluorescencijos savybės yra jautrios savybių valdymui poliniais pakaitais, atsiradimą. Pirolo[2,3-*d*]pirimidinai pasižymi ir gausybe medicininių ypatybių, yra gausiai tiriami dėl savo antivirusinių, antibakterinių, priešgrybelinių ir priešvėžinių savybių [128], [132]–[134], [170]. Pirolo[2,3-*d*]pirimidinų struktūra yra panaši į dviejų DNR nukleobazių - adenino ir guanino. Palankios fotofizikinės savybės ir struktūrinis panašumas į DNR fragmentus leistų pritaikyti pirolo[2,3-*d*]pirimidino darinius kaip liuminescencinius biojutiklius. Jau buvo pademonstruotas fluorescencinio pirolo[2,3-*d*]pirimidino junginio inkorporavimas į specifinę pasirinktą oligoribonukleotido sritį [8]. Jis pasižymėjo efektyvia fluorescencija, gerai atsiskiriančia nuo baltymų fluorescencijos, ir jautria oligonukleotido hibridizacijos būsenai [130].

Siekiant pirolo[2,3-*d*]pirimidino taikymų bio-jutime bei organinės elektronikos reikmėms, viena iš būtinybių yra gebėjimas kontroliuoti jų fotofizikines savybes. Pirolo[2,3-*d*]pirimidino kamieno poliškumas lemia šių junginių jautrumą specifiniams veiksniams, sukeltiems elektroninių ir struktūrinių pakaitų savybių, bei supančios terpės poliškumui. Šiame skyriuje bus tirama serija pirolo[2,3-*d*]pirimidino junginių, besiskiriančių poliniais

pakaitais. Ryškių fluorescencijos savybių pokyčių priežastys bei įtaka fotofizikinėms ir elektroninėms junginių savybėms nagrinėjamos pasitelkus išsamią sugerties ir fluorescencijos spektrų, fluorescencijos kvantinės išeišos, gesimo kinetikų ir jų būdingų trukmių analizę. Be to, atlikti kvantcheminiai skaičiavimai leido įvertinti elektroninių būsenų ir molekulių erdviųjų konformacijų ypatybes. Taip pat, daug dėmesio skiriama molekulių rotorių įtakai junginių fotofizikinėms savybėms ir vidumolekulinėms sąsukos reakcijoms.

Nagrinėjami 2,4-difenil-pirol[2,3-d]pirimidino dariniai pavaizduoti 3.7 paveiksle. Junginiai **1a-f** skiriasi 7- pirol-pirimidino pozicijoje prijungtais skirtingo poliškumo ir geometrijos pakaitais, nuo labiausiai akceptorinio tertbutoksikarbonilo iki stipriausio donoro trifenilamino. Junginių sintezė atlikta naujuoju paladžio katalizės reakcijos metodu [135].

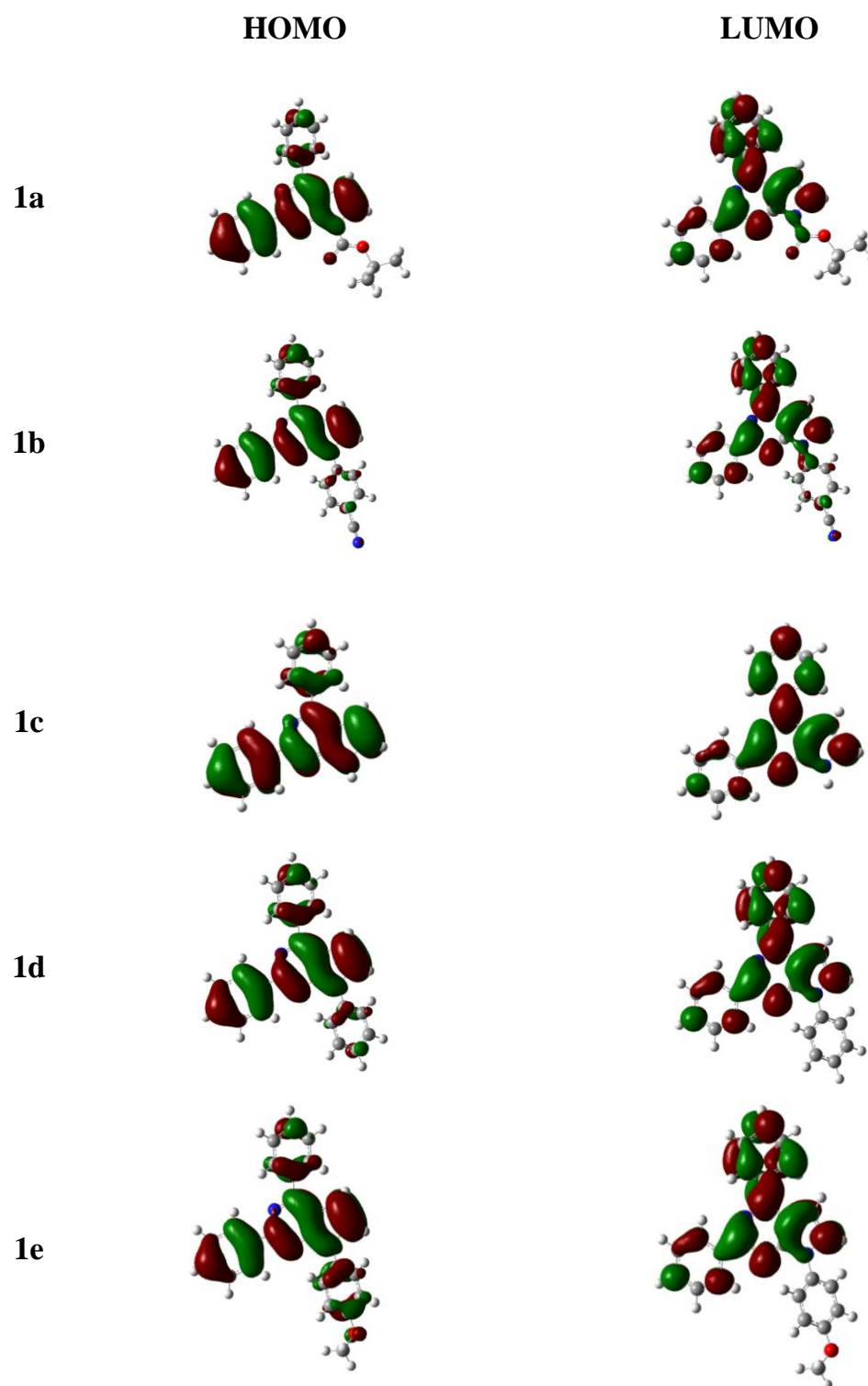


3.7 pav. Pirol[2,3-d]pirimidino junginių struktūrinės formulės.

3.2.2 Kvantcheminiai skaičiavimai

Siekiant išsiaiškinti junginių elektroninių būsenų kilmę ir vidumolekulinių sąsukų įtaką molekulių optinėms savybėms buvo atlikti kvantcheminiai skaičiavimai. Naudotas Gaussian 03²⁷ programinės įrangos paketas [143]. Pagrindinės elektroninės būsenos molekulių geometrijos optimizuotos B3LYP/6-311G funkcijų baze. Singuletinių šuolių sužadintos

būsenos energijos ir osciliatoriaus stipriai nustatyti pusempiriu ZINDO metodu. 3.8 paveiksle vaizduojami junginių HOMO ir LUMO būsenų tankiai.

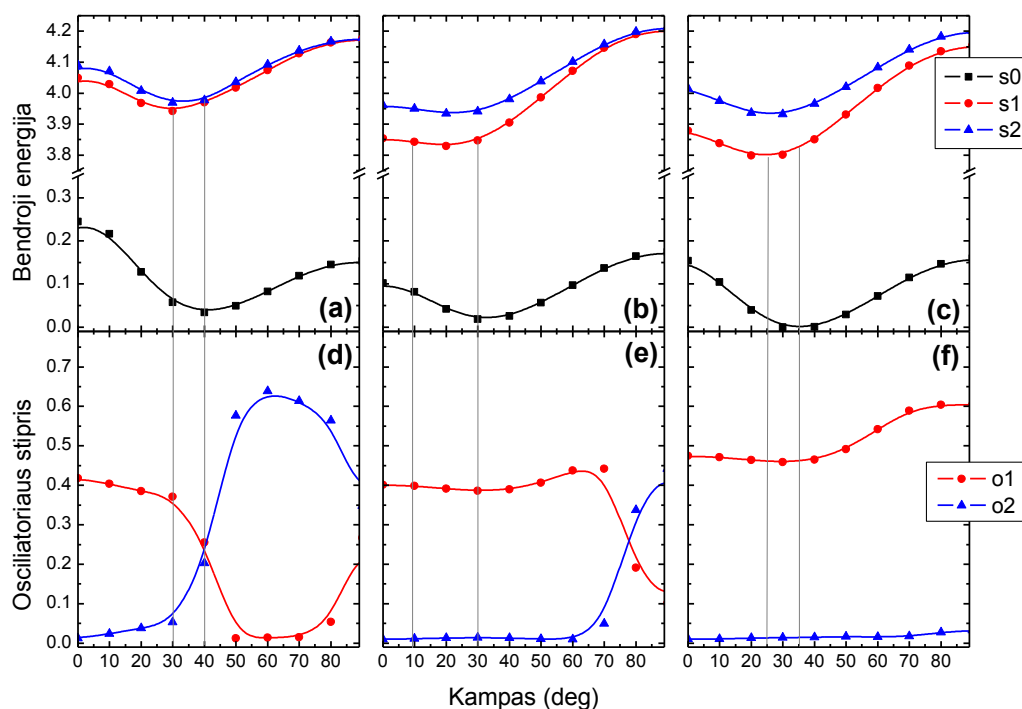


1e



3.8 pav. Junginių **1a-f** HOMO ir LUMO būsenų tankio pasiskirstymas.

Matyti, kad junginiams būdinga vidumolekulinė krūvio pernaša. Junginiams su akceptoriniais pakaitais krūvio pernašos pobūdis nėra labai ryškus, tačiau visuose junginiuose būsenų tankis pasiskirstęs per dvi ašis: (1) išilgai pirolo-pirimidino plokštumos ir 2- fenilo bei (2) iš pirolo azoto pakaito iki pasisukusio 4- fenilo. Visų junginių, išskyrus **1f**, HOMO būseną tolygiai apima 2- fenilo ir pirolo pirimidino plokštumą, tačiau yra skirtingai išplitusi į prie pirolo azoto jungiamus pakaitus.



3.9 pav. Junginių **1a**(a, d), **1c** (b, e) ir **1e** (c, f) būsenų energijos ir osciliatorius stiprio priklausomybė nuo kampo tarp 4- fenilo ir pirolo-pirimidino plokštumos.

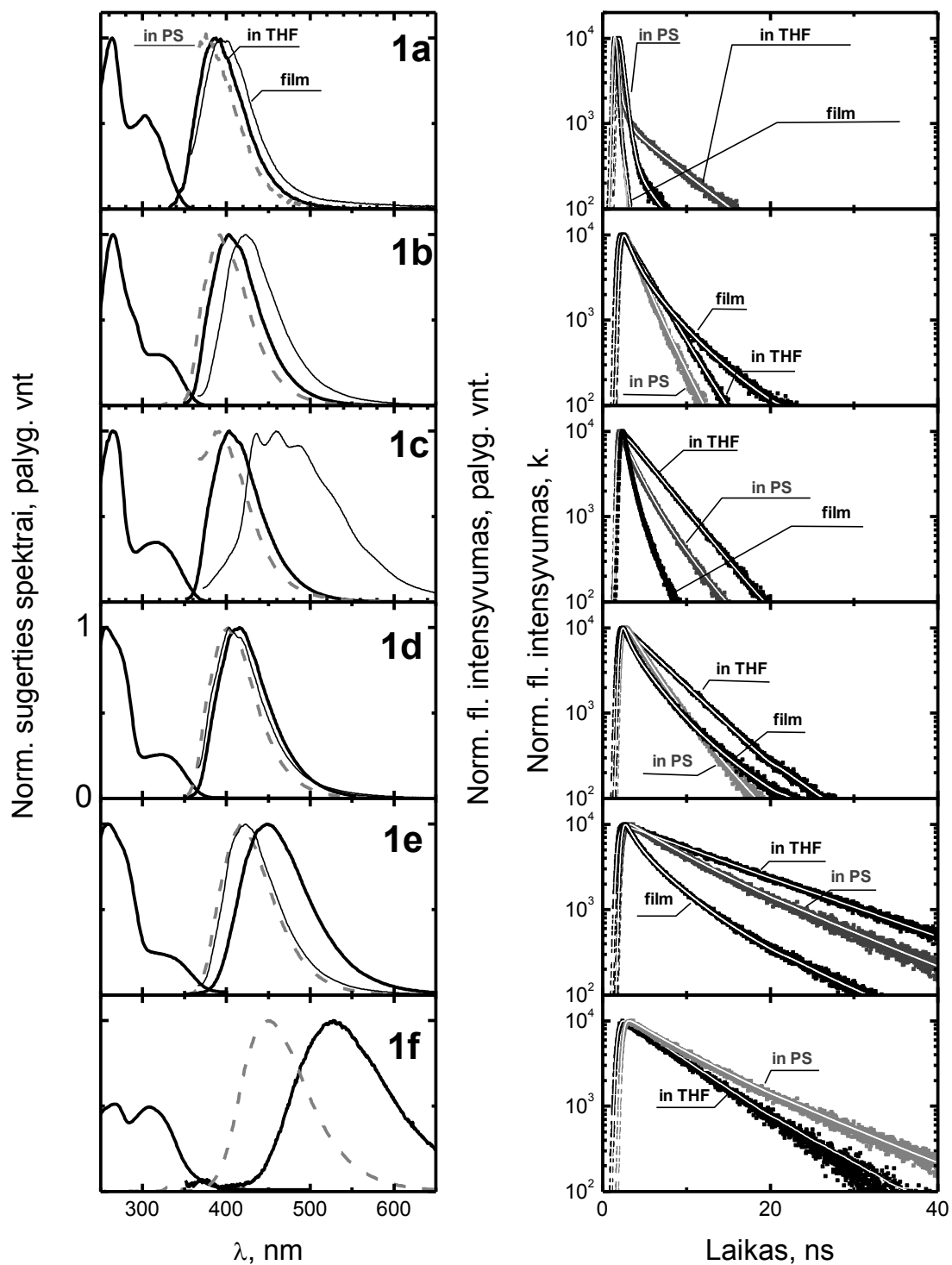
Panašu, kad akceptoriniai pakaitai pastumia krūvį link 4- fenilo, o donorinių pakaitų atveju, priešingai, HOMO lygmuo apima ir pačius pakaitus. Didėjant pakaitų donoriškumui, krūvio tankis taip pat didėja, o itin stipraus donoro di-fenilamino (junginys **1f**) atveju, apima vien tik pakaitą. LUMO būsenoje krūvio tankis iš donorinių pakaitų pasislenka link antrosios ašies ir yra tik nežymiai išplitęs į akceptorinius pakaitus.

Molekulių geometrijos optimizacija atskleidė keletą reikšmingų molekulių konformacinių savybių. Tiriami pirolo-pirimidino junginiai turi po keletą vienguba jungtimi prijungtų šoninių fragmentų, kurie gali būti pasisukę pirolo-pirimidino plokštumos atžvilgiu. Pavyzdžiui, visuose junginiuose 2- pozicijoje prijungtas fenilo fragmentas yra vienoje plokštumoje su pirolo-pirimidino kamieniu. Visų junginių 4- pozicijoje prijungtas fenilo fragmentas dėl sterinės sąveikos su kamieno pirimidino azoto atomu yra išsisukęs 30° - 40° kampu ir turi pakankamai aukštą energijos barjerą, kuris trukdo molekulėms išplokštėti. Akceptorinį tertbutoksikarbonilo fragmentą turinčios **1a** molekulės 4- fenilas fluorescencijos metu pasisuka labai nežymiai. Tik junginio **1c**, neturinčio sterinių fragmentų pirolo azoto pozicijoje, 4- fenilas pereinant į pagrindinę būseną visiškai išplokštėja. Junginių **1a**, **1c** ir **1e** būsenų energijos ir oscilatoriaus stiprio priklausomybė nuo 4- fenilo posūkio kampo vaizduojami 3.8 paveiksle. Aukštesni energijos lygmenys, neturintys įtakos šuoliams, paveiksle nepateikiami. Tikėtina, kad S_1 atitinka π - π , o S_2 n - π būsenas. Junginio **1a**, su akceptoriniu tertbutoksikarbonilo fragmentu, atveju šios dvi būsenos yra arti viena kitos ir susimaišiusios bei priklauso 2- fenilo sąsukos kampo. Plokštesnėje konformacijoje dominuoja π - π šuolis, o labiau išsisukusioje n - π . Donoriškesnių pakaitų jungimas (pavyzdžiui **1e** molekulėje) lemia būsenų atsiskyrimą - tik S_1 lygmuo tampa leistinas, o S_2 , esant bet kokiam 2- fenilo posūkio kampui yra draustinas. Toks būsenų maišymasis darinyje su akceptoriniu tertbutoksikarbonilo pakaitu gali nulemti ypatingas sužadavimo relaksacijos savybes.

3.2.3 Bi-fenil pirolo[2,3-d]pirimidino junginių spektrinės savybės

3.10 paveiksle vaizduojami junginių praskiestųjų THF tirpalų ir plonųjų sluoksnių sugerties ir fluorescencijos spektrai, junginių bandinių kietoje polistireno matricoje fluorescencijos spektrai ir visų bandinių gesimo kinetikos. Matavimų rezultatai pateikiami 3.3 lentelėje. Visų junginių sugerties spektruose matomos smailės ties 264 nm ir 318 nm yra būdingos pirolo-pirimidino fragmentui [129], [169]. Žemiausios sugerties juostos atspindi konjuguotas, į pakaitus išplitusias, sistemos būsenas. Tai patvirtina ir kvantcheminiai skaičiavimai. Junginių, kuriuose vidumolekulinė krūvio pernaša intensyvesnė, žemiausios energijos sugerties juostos slenkasi į raudonąją spektro pusę. Plonųjų sluoksnių sugerties spektrų smailės iš esmės sutampa su praskiestųjų tirpalų sugerties spektrų smailėmis, tačiau patys spektrai yra platesni, o sugerties juostų šlaitai nuožulnesni. Šie sugerties spektrų pokyčiai atspindi tarpmolekulines sąveikas tarp glaudžiai susipakavusių molekulių. Be to, dėl stiklo padėklų sugerties, nebuvo galima nustatyti aukščiausios energijos sugerties smailių.

Visų junginių praskiestųjų THF tirpalų fluorescencijos spektrai yra platūs ir bestruktūriai, o jų smailės išsidėsčiusios nuo 387 nm iki 527 nm. Fluorescencijos spektrų batochrominis poslinkis sistemiškai sutampa su junginių pakaitų poliškumo kitimu nuo labiausiai akceptorinio (**1a** junginys, $\lambda_{\text{Plmax}}=387$ nm) iki labiausiai donorinio (**1f** junginys, $\lambda_{\text{Plmax}}=527$ nm) ir patvirtina vidumolekulinės krūvio pernašos pobūdžio intensyvėjimą. Junginių plonųjų sluoksnių spektrai savo forma yra labai panašūs į praskiestųjų tirpalų ir rodo amorfinį molekulių pakavimąsi, o raudonasis jų poslinkis yra nulemtas tarpmolekulių sąveikų. Junginių polistireno matricų, kuriose draudžiamos vidumolekulinės sąsukos, fluorescencijos spektrai taip pat išlaiko panašią formą, tačiau dėl sumažėjusios elektroninės sistemos konjugacijos, nulemtos vidumolekulių judesių ribojimo, yra pastebimai pasislinkę į trumpesniųjų bangų spektro pusę.



3.10 pav. Junginių praskiestųjų THF tirpalų (storesnė ištisinė linija) ir plonųjų sluoksnių (plonesnė ištisinė linija) sugerties ir fluorescencijos spektrai, fluorescencijos spektrai kietoje polistireno matricoje (punktyrinė linija) ir bandinių gesimo kinetikos.

Didžiausia fluorescencijos kvantine išeiga pasižymi junginių **1c** ir **1d** THF tirpalai (30%), o pakaitų poliškumo didėjimas lemia kvantinės išeigos mažėjimą. Prijungus stipriai akceptorinį tertbutoksikarbonilo pakaitą (junginys **1a**) kvantinė išeiga sumažėja beveik 10 kartų, iki 3,6%. Panašiai ir junginio **1f**, su itin stipriu donoru di-fenilaminu, atveju kvantinė išeiga nukrinta iki 3,9%, tačiau tikėtina, kad šiuo atveju ne dėl junginio elektroninės sistemos ypatybių, o dėl masyvaus ir labilaus pakaito virpesių nulemtos suintensyvėjusios nespindulinės rekombinacijos. Šia hipotezę patvirtina polistireno matricų bandinių tyrimai, kur junginio **1f** kvantinė išeiga išauga iki 20%. Likusių junginių polistireno matricų fluorescencijos našumai nežymiai nukrinta dėl uždrausto 2- fenilo fragmento sukimosi. Labiausiai sumažėja junginio **1c** kvantinė išeiga, kurio molekulės fluorescencijos metu yra linkusios visai išplokštėti, nuo 30% iki 11%.

3.3 lentelė. Junginių **1a-f** sugerties ir fluorescencijos savybės THF tirpaluose ir polistireno matricose.

	THF						PS			
	λ_{Abs} , nm	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	τ_r , ns	τ_{nr} , ns	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	
1a	302, 263	387	3.6	0,08 [18%] 3,3 [14%] 0,38 [69%]			377	<1	5,6 [72%] 0,6 [11%] <0,01 [17%]	
1b	325	403	23	2,60	11,30	3,38	391	20.5	1,04[28%] 2,12[72%]	
1c	315, 264	403	30	3,6	12,00	5,14	390	11	3,8 [42%] 1,7 [51%] 0,12 [7%]	
1d	323	416	30	4,36	14,53	6,23	400	23.4	4,13 [49%] 2,18 [51%]	
1e	335	445	21	12,15	57,86	15,38	417	34.9	7,77 [60%] 13,4 [33%] 3,67 [7%]	
1f	309	527	3.9	6,54	167,69	6,81	449	20	3,65 [7%] 7,74 [59%] 13,4 [33%]	

Junginių praskiestųjų THF tirpalų gesimo kinetikų profiliai dauguma atvejų yra aproksimuojami vienekspontėmis, o jų gesimo trukmės yra būdingos tokiems junginiams nanosekundžių eilės, nuo 2,6 ns iki 12,15 ns. Junginio **1a** gesimo kinetika nevienekspontė, o intensyviausia dedamoji yra daug trumpesnė nei likusių junginių - 0,38 ns. Itin žema fluorescencijos kvantinė išeiga ir DFT skaičiavimų parodytas būsenų susimaišymas leidžia manyti, kad stipri akceptorinė tertbutoksikarbonilo grupė lemia itin intensyvią nespindulinį sužadavimo kanalą. Buvo apskaičiuotos junginių spindulinės ir nespindulinės gesimo konstantos. Matyti, kad pakaitų poliškumo pobūdžiui keičiantis nuo akceptorinio į donorinį, auga ir spindulinė, ir nespindulinė gesimo trukmės. Junginio **1f** THF tirpalo τ_R išauga beveik 14 kartų, iki 167,69 ns, lyginant su pakaitų neturinčiu **1c** junginiu.

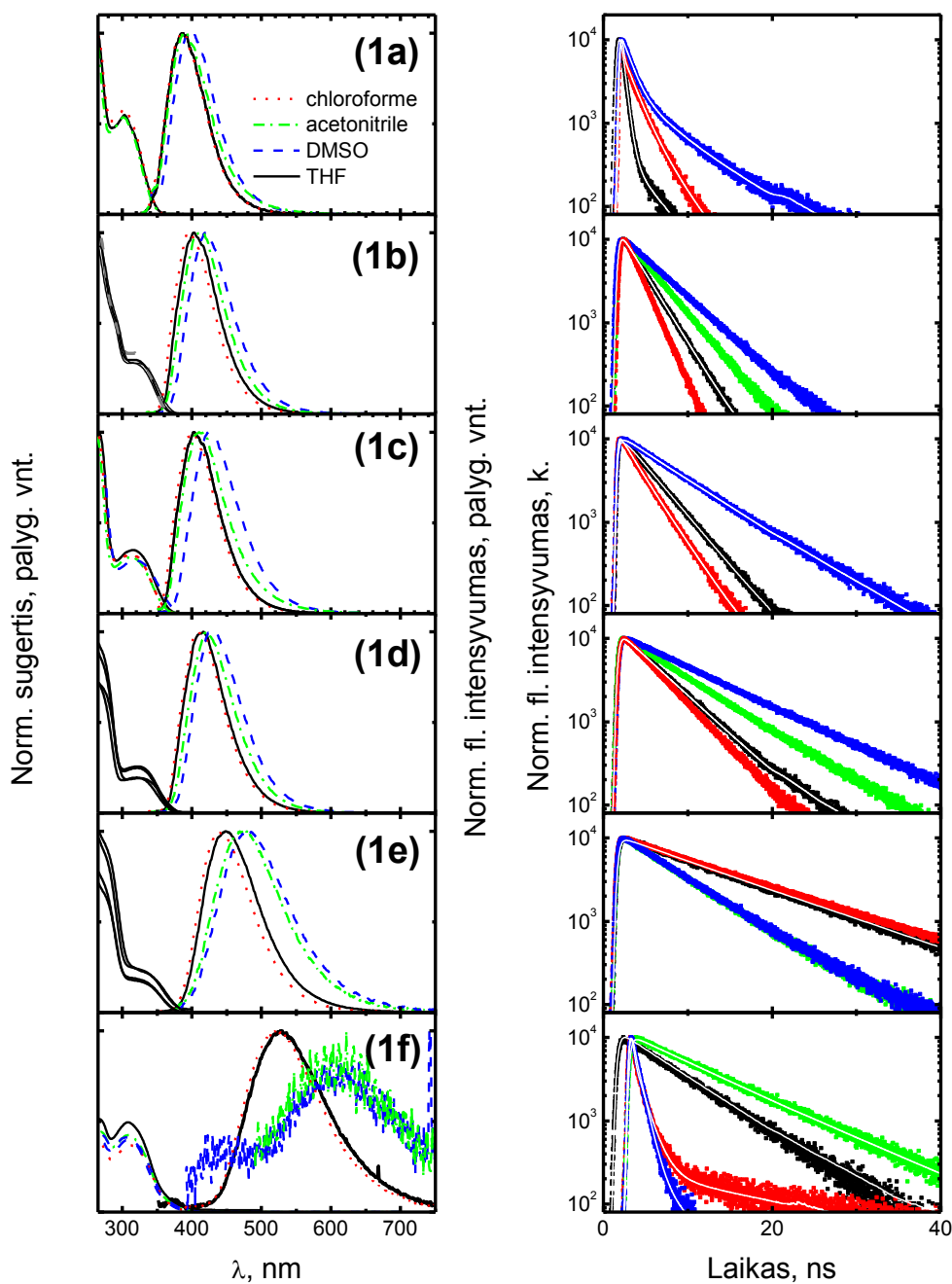
3.2.4 Bi-fenil pirolo[2,3-d]pirimidino junginiams būdingi solvatiniai reiškiniai

Buvo atlikti išsamūs junginių fluorescencijos savybių tyrimai skirtingo poliškumo tirpikliuose. Junginių sugerties ir fluorescencijos spektrai bei gesimo kinetikos chloroformo, tetrahidrofurano, DMSO ir acetonitrilo tirpaluose vaizduojami 3.11 paveiksle, duomenys pateikti 3.4 lentelėje. Bandinių sugerties spektrams aplinkos dipolinio momento augimas ryškios įtakos neturi - spektrų smailių padėtys kinta labai nežymiai. Matyti, kad pirolo-pirimidino dariniams būdingas teigiamas solvatochromizmas - fluorescencijos spektrai, didėjant poliškumui slenkasi į ilgesniųjų bangų pusę. Didžiausio poliškumo acetonitrilo ir DMSO tirpaluose išryškėja junginio **1f** dviguboji fluorescencija, atsirandanti dėl augančio vidumolekulinio krūvio pernšos pobūdžio ir jo nulemtų sasukų.

3.4 lentelė. Junginių **1a-f** sugerties ir fluorescencijos savybės chloroformo, acetonitrilo ir DMSO ir DMF tirpaluose.

Chloroformas						DMSO						
	λ_{Abs} nm	λ_{Fl} nm	QY %	τ , ns	τ_{rad} , ns	τ_{nonrad} , ns	λ_{Ab} , nm	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	τ_{rad} , ns	τ_{nonrad} , ns
1a	303	386	5	1.4 [52%], 3.3 [28%], 0.08 [19%]			306	402	13	0.9 [46%], 3.9 [29%], 8.7 [25%]		
1b	318	396	24	1.82 [100%]	7,58	2,39	323	417	43.4	4.64 [100%]	10,72	8,18
1c	315	403	31	2.6 [87%], 0.7 [13%]	8,39	3,77	320	424	66	6.6 [96%], 1.3 [4%]	10,00	19,41
1d	322	409	40	4.03 [100%]	10,08	6,72	322	432	58.4	8.86 [100%]	15,17	21,30
1e	330	440	39.8	12.58	31,61	20,90	338	480	8.1	6.69	82,59	7,28
1f		522	6					610	0.1	0.05 [26%], 0.89 [66%], 5.79 [9%]		

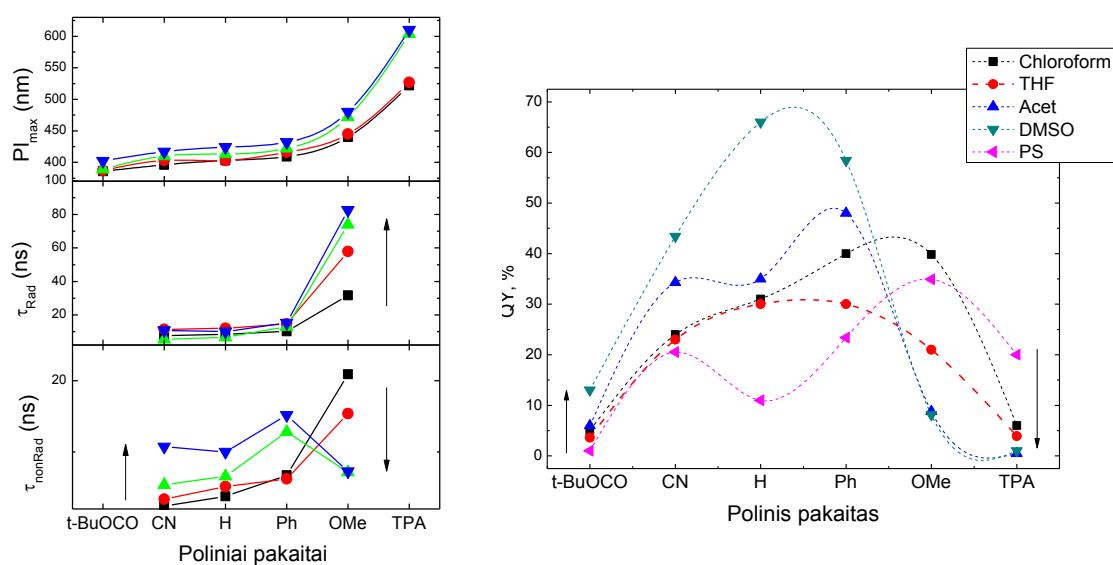
Acetonitrilas					DMF							
	λ_{Abs} , nm	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	τ_{rad} , ns	τ_{nonrad} , ns	λ_{Abs} , nm	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	τ_{rad} , ns	τ_{nonrad} , ns
1a	302	389	6	0.08 [18%], 3.30 [14%], 0.38 [68%]								
1b	318	410	34.3	3.54	10,32	5,39	323	417	46.7	3.96	8,48	7,43
1c	315	413	35	4.27 [99%], 0.19 [1%]	12,20	6,57				5.55		
1d	322	422	48	6.67	13,90	12,83	322	423	60.3	7.56	12,54	19,04
1e	330	472	8.8	6.51	73,98	7,14	330	472	12.5	7.77	62,16	8,88
1f		604	0.5	9.07 [94%], 18.15 [6%]				594	1	0.08 [26%], 1.19 [46%], 19.74 [28%]		



3.11 pav. Junginių **1a-f** praskiestųjų chloroformo, THF, acetonitrilo ir DMSO tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai ir bandinių fluorescencijos gesimo kinetikos.

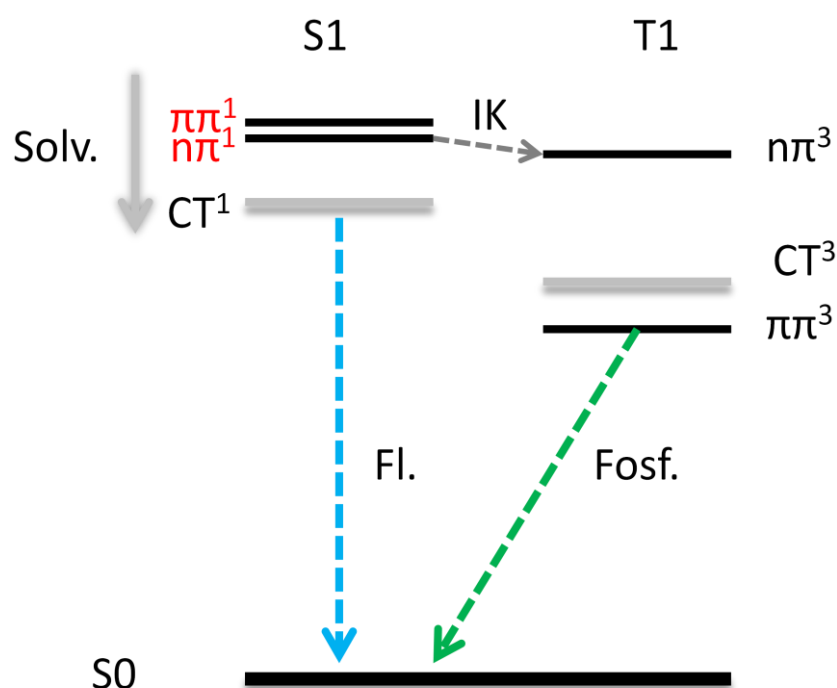
Iš 3.12 paveiksle pateikto grafiko matyti, kad junginių fluorescencijos kvantinės išeigos kintant tiek aplinkos, tiek pakaitų poliškumui, keičiasi sistemiškai, bet ne trivaliai. Didžiausios kvantinės išeigos būdingos

junginiams su neutraliais pakaitais didžiausio poliškumo tirpikliuose (60%). Junginių su akceptoriniais ir neutraliais pakaitais fluorescencijos kvantinė išeiga augant aplinkos poliškumui didėja, o junginių su labiau išreikštu pakaitu donoriniu pobūdžiu, atvirkščiai, mažėja. Ryškus ir fluorescencijos gesimo trukmių kitimas - junginių **1a-d** fluorescencijos gesimo trukmės pastebimai auga, o donorinius pakaitus turinčių **1e** ir **1f** mažėja. Spindulinė gesimo trukmė junginiams su akceptoriniais ir neutraliais pakaitais auga nestipriai, tačiau donorinių pakaitų jungimas lemia didesnę spindulinę gesimo trukmę net ir mažai polinėje aplinkoje, o tirpiklių poliškumui didėjant auga daug pastebimiau. Nespindulinės gesimo trukmės koreliuoja su fluorescencijos kvantinėmis išeigomis - auga keičiantis pakaito pobūdžiui į neutralesnį ir didėjant tirpiklio poliškumui, o junginiams su donoriniais pakaitais trumpėja. Spindulinės gesimo trukmės augimą lemia dėl polinio tirpiklio solvatinio apvalko intensyvėjantis krūvio pernašos pobūdis. Nespindulinės gesimo trukmės kitimui daugiau įtakos turi pakaito poliškumas ir struktūra.



3.12 pav. Junginių **1a-f** fluorescencijos spektro smailės, spindulinio ir nespindulinio gesimo trukmės bei fluorescencijos kvantinės išeigos skirtingo poliškumo terpėse. Čia t-BuOCO - tertbutoksikarbonilo pakaitas (**1a**), CN - ciano grupė (**1b**), H - vandenilis (**1c**), Ph - fenilo pakaitas (**1d**), OMe - metoksi grupė (**1e**) ir TPA - trifenilaminas (**1f**).

Tikėtina, kad nespindulinės gesimo trukmės kitimą daugiausia lemia kintanti interkombinacinė konversija. Taigi, panašu kad čia tinka 3.13 paveiksle pateiktas energijos lygmenų modelis, kuris vaizduoja nespindulinę relaksaciją per tripletų būsenas, kuomet sužadinimas iš singuletinės $n-\pi$ būsenos interkombinacinės konversijos būdu pereina į tripletinę. Kvantinė išeiga auga dėl aplinkos poliškumo nulemta mažesnio singuletinių ir tripletinių lygmenų persiklojimo, taigi ir mažesnės interkombinacinės konversijos. Be to, dėl mažo, $\pi-\pi$ ir $n-\pi$ būsenų persiklojimo lygmenų suskilimas yra labai nedidelis. Tai paaiškina junginio **1a** su akceptoriškiausia tertbutoksikarbonilo grupe stipriai išaugusią nespindulinio gesimo spartą.



3.13 pav. Sužadinimo relaksacijos modelis, numatantis nespindulinę relaksaciją per tripletų būsenas. Pilka rodyklė vaizduoja solvatinių efektų nulemtą lygmenų padėčių kitimą (Solv.), pilka punktyrinė rodyklė interkombinacinę konversiją (IK), mėlyna punktyrinė rodyklė fluorescenciją (Fl.), žalia punktyrinė rodyklė fosforescenciją (Fosf.).

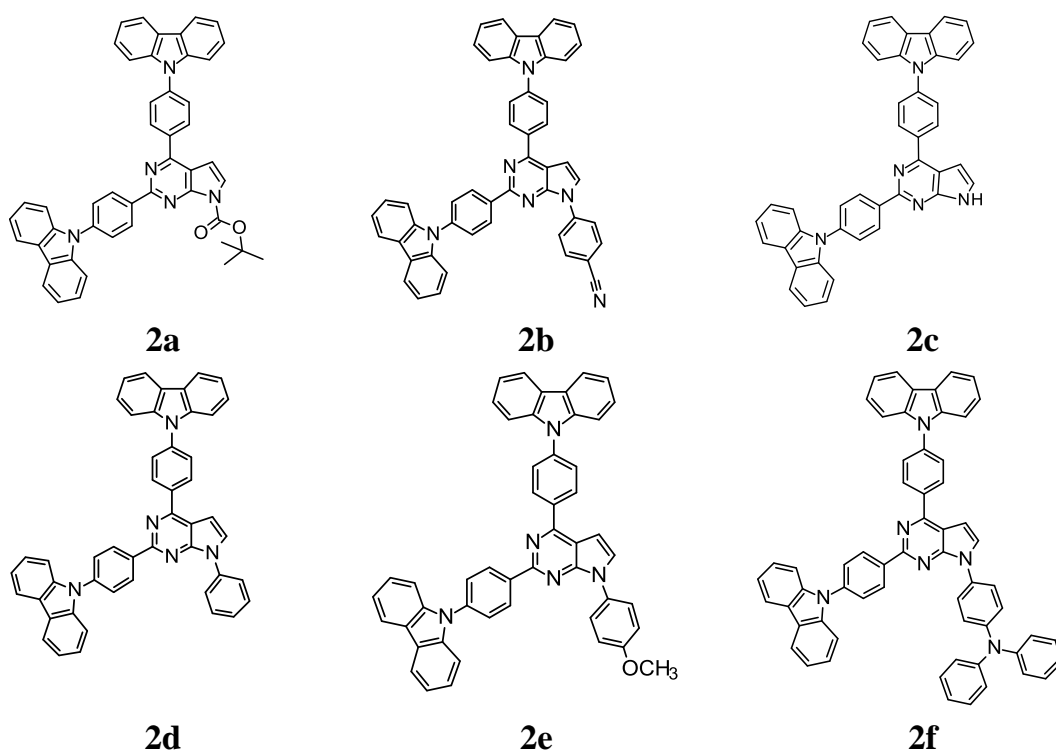
3.2.5 Išvados

Pirola-pirimidino daugianarių junginių sužadinimo relaksacija apibūdinama krūvio pernašos indukuota vidumolekulinės sąsukos reakcija, todėl junginių fluorescencijos ypatybės stipriai priklauso nuo pakaitų ir aplinkos poliškumo. Fluorescencijos kvantinį našumą lemia du konkuruojantys veiksniai: (1) didėjantis būsenų krūvio pernašos pobūdis bei (2) nespindulinė relaksacija, kuri priklauso nuo singuletinių ir tripletinių lygmenų išsidėstymo. Elektronų donorų pakaitai nulemia reakcijų krūvio pernašos pobūdį, taigi ir spindulinės sužadinimo relaksacijos spartos mažėjimą. Taip pat pakaitų poliškumo didėjimas lemia mažėjančią nespindulinės rekombinacijos spartą, dėl energijos lygmenų poslinkio. Abu šie veiksniai priklauso ir nuo aplinkos poliškumo, o fluorescencijos našumą apsprendžia spindulinės ir nespindulinės sužadinimo relaksacijos konkurencija. Atlikti tyrimai rodo, kad didžiausią fluorescencijos našumą (iki 70%) galima pasiekti modifikuojant pirola-pirimidino junginius nedideliais, konjuguotais, vidutinio poliškumo fragmentais didžiausio poliškumo terpėje. Šiose salygoose poliniais fragmentais sumažinama interkombinacinės konversijos sparta, o dėl nuosaikaus krūvio pernašos pobūdžio spindulinė gyvavimo trukmė yra mažesnė nei būsenų nespindulinė relaksacijos trukmė.

3.3 Bi-fenilkarbazol pirolo-pirimidinių junginių fluorescencijos ir krūvio pernašos savybės

3.3.1 Bi-fenilkarbazol pirolo[2,3-d]pirimidino junginiai

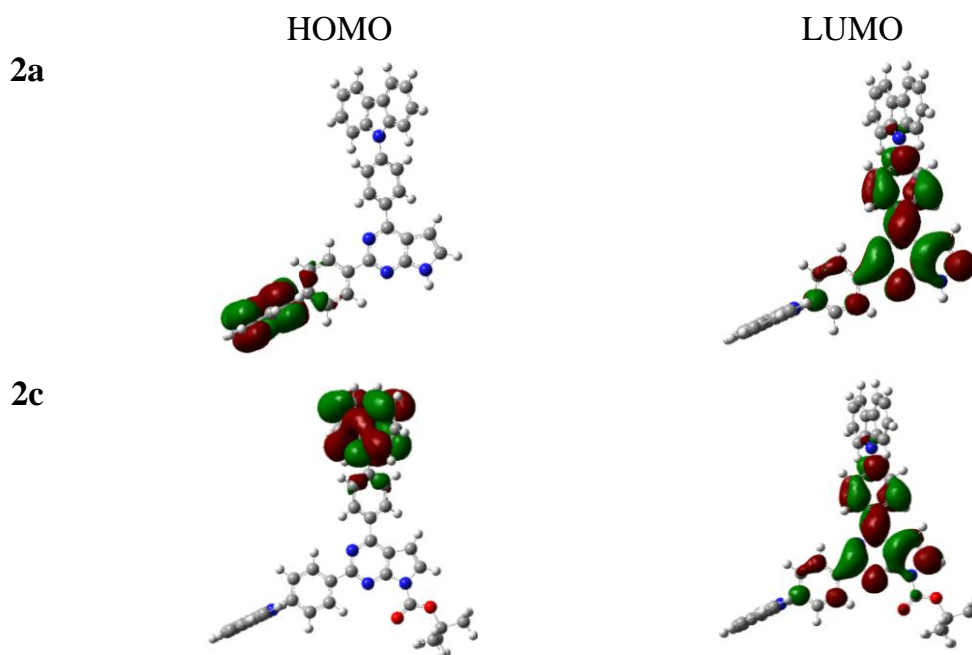
Siekiant padidinti pirolo[2,3-d]pirimidinų junginių fluorescencijos našumą ir pagerinti krūvio pernašos savybes buvo susintetinta dar viena serija junginių su tokiais pačiais įvairaus poliškumo pakaitais 7- kamieno pozicijoje, kaip ir bi-fenil pirolo-pirimidinų serijoje, bei 2- ir 4- jungiamais fenilkarbazolo fragmentais. Išmatuoti junginių praskiestųjų tirpalų sugerties bei fluorescencijos spektrai, fluorescencijos kvantinės išeigos bei gesimo kinetikos ir trukmės. Taip pat dviems junginiams (**2a** ir **2c**) buvo atlikti kvantcheminiai skaičiavimai bei fotofizikinių savybių tyrimai įvairaus poliškumo terpėje, bei polistireno matricose. Junginių su fenilkarbazolo fragmentais struktūros vaizduojamos 3.14 pav.



3.14 pav. Junginių **2a-f** molekulių struktūros.

3.3.2 Kvantcheminiai skaičiavimai

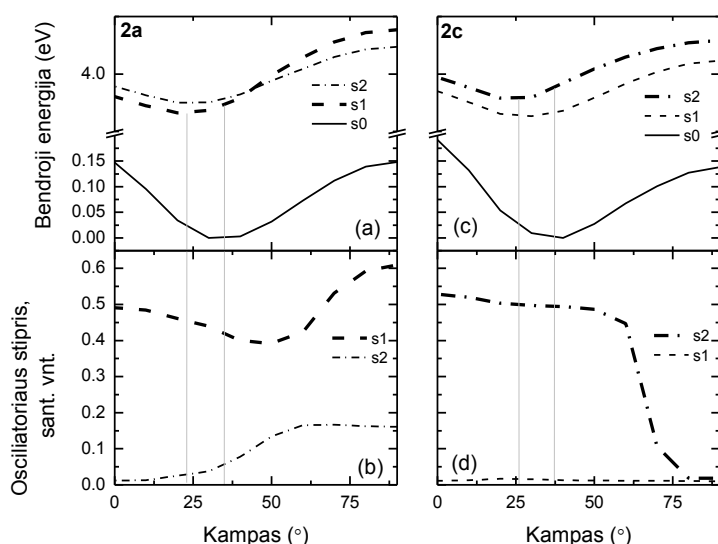
Sumodeliuotas junginių **2a** ir **2c** HOMO ir LUMO būsenų pasiskirstymas vaizduojamas 3.15 paveiksle. Donoriniai karbazolo fragmentai lemia akivaizdžiai intensyvesnį krūvio pernašos pobūdį. Matyti, kad HOMO lygmuo apima tik vieną iš periferinių donorinių karbazolo fragmentų. Be to, akceptorinis tertbutoksikarbonilo pakaitas krūvį nustumia į 4- fenil-karbazolą. LUMO būseną abiem atvejais apima tik akceptorinį pirolo-pirimidino kamieną bei fenilo fragmentus, taigi jungiams būdingas visiškas būsenų atsisiskyrimas. Tai vienas iš būdingų TADF efektu pasižyminčių molekulių bruožų [38].



3.15 pav. Junginių **2a** ir **2c** HOMO ir LUMO būsenų tankio pasiskirstymas.

Buvo ištirta ir šių junginių būsenų energijos ir oscilatoriaus stiprio priklausomybė nuo kampo tarp 4- fenil-karbazolo ir pirolo-pirimidino plokštumos. Abiems junginiams būdingas $\sim 35^\circ$ kampu pasisukęs 4- fenil-karbazolo fragmentas pagrindinėje būsenoje, šuolio metu išplokštėjantis iki $\sim 25^\circ$. Pastebimas visiškai skirtingas junginio su tertbutoksikarbonilo fragmentu

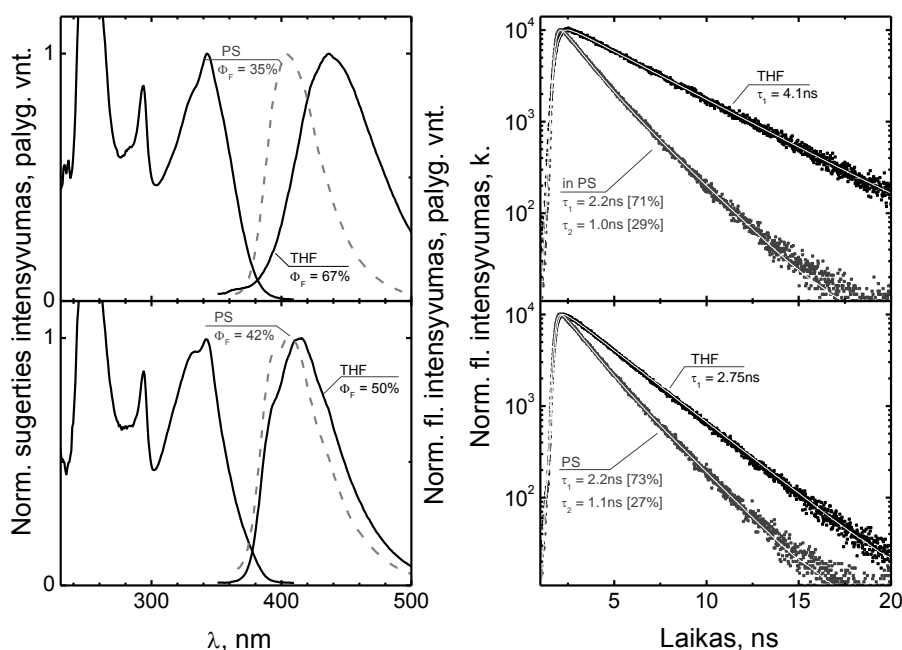
būsenų išsidėstymas. Leistinas tik šuolis iš S_2 , o šuolis iš S_1 yra draustinas, be to energijų skirtumas tarp jų, nepriklausomai nuo fenil-karbazolo fragmento pasisukimo, yra pakankamai didelis, būsenos yra ryškiai atskirtos. Junginio **2c** atveju leistinas šuolis iš S_2 , tačiau šis skaičiavimas atliktas vakuomo sąlygose ir neįvertintas galimas lygmenų poslinkis dėl terpės poliškumo. Esminis skirtumas, lyginant su junginių be karbazolo fragmentų būsenų energijų diagrama, yra tas, kad $n-\pi$ ir $\pi-\pi$ būsenų susikirtimo taškas yra pasislinkęs link didesnio posūkio kampo, taigi energetiškai mažai tikėtinoje konformacijoje.



3.16 pav. Junginių **2a** ir **2c** būsenų energijos ir osciliatoriaus stiprio priklausomybė nuo kampo tarp 4- fenil-karbazolo ir pirolo-pirimidino plokštumų.

3.3.3 Bi-fenilkarbazol pirolo[2,3-d]pirimidino junginių fluorescencijos savybės

3.17 paveiksle vaizduojami junginių **2a** ir **2c** praskiestųjų THF tirpalų, polistireno matricų ir plonųjų sluoksnių sugerties bei fluorescencijos spektrai ir gesimo kinetikos. Visų junginių praskiestųjų tirpalų fluorescencijos savybių duomenys yra pateikti 3.5 lentelėje.



3.17 pav. Junginių **2a** ir **2c** praskiestųjų THF tirpalų, įterptų į polistireno matricą ir jų plonųjų sluoksnių sugerties bei fluorescencijos spektrai ir gesimo kinetikos.

Visų junginių sugerties spektruose matyti sugerties juostos ties 262 nm, priskirtinos pirolo-pirimidino fragmentams [129], [169]. Sugerties juostos ties 292 nm ir 340 nm yra priskiriamos karbazolo fragmentams ir sutampa su kvantcheminiais skaičiavimais [171]. Dėl išsiplėtusios molekulių elektroninės sistemos konjugacijos visų junginių fluorescencijos spektrai, lyginant su atitinkamų junginių be karbazolo fragmentų fluorescencijos smailėmis (žr. 3.2,2 sk.), yra pasislinkę į ilgesniųjų bangų pusę, tačiau ryškiai skiriasi poslinkio dydis. Junginių su akceptoriniais pakaitais spektrų batochrominis poslinkis yra žymiai didesnis nei junginių su donoriniais pakaitais. Junginio **2a** su akceptoriniu tertbutoksikarbonilo pakaitu fluorescencijos spektras yra pasislinkęs per 49 nm, lyginant su **1a**, iki 436 nm, o junginio **2e** per 9 nm, lyginant su **1e**, iki 454 nm. Tai susiję su išaugusiu junginių būsenų krūvio pernašos pobūdžiu prijungus donorinius karbazolo pakaitus. Junginiui **2f** su donoriškiausiu difenilamino pakaitu būdinga dviguboji fluorescencija.

Itin didelis skirtumas pastebimas lyginant junginių **1a** ir **2a** fluorescencijos kvantines išeigas. Prijungus karbazolo fragmentus, junginio **2a** fluorescencijos kvantinė išeiga išauga apie 18 kartų, iki 67%. Tokį ryškų fluorescencijos efektyvumo pokytį paaiškina donorinių karbazolo fragmentų įvedimas ir dėl būsenų krūvio pernašos pobūdžio pasikeitęs spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos spartos santykis. Junginio **2b** su mažiau akceptoriniu ciano pakaitu kvantinė išeiga išauga beveik du kartus, nuo 23% iki 40%. Didėjant pakaitų donoriškumui, kvantinės išeigos pokytis mažėja dėl polinio fragmento 7- kamieno pozicijoje įtakos didėjimo. Junginio **2e** su donorine metoksi grupe kvantinė išeiga beveik nesikeičia - sumažėja nuo 21% iki 20%, o **2f**, su poliškiausiu difenilamino pakaitu sumažėja nuo 4% iki 2%, nes difenilamino fragmentas poliškumu nurungia šoninius karbazolo fragmentus.

Visiems junginiams būdingi vienekspontiniai gesimo kinetikų profiliai. Lyginant su analogais be karbazolo fragmentų, tik junginių **2a** ir **2b** su akceptoriniais pakaitais fluorescencijos gesimo trukmės, dėl didėjančio krūvio pernašos pobūdžio auga, o likusių junginių mažėja, dėl nespindulinės gesimo spartos didėjimo. Stipriai išaugusią junginio **2a** fluorescencijos kvantinę išeigą lemia dvigubai didesnė nespindulinė gesimo trukmė, nei spindulinė (atitinkamai 12,24 ns ir 6,12 ns).

3.5 lent. Junginių **2a-f** sugerties ir fluorescencijos savybės THF tirpaluose.

	λ_{Abs} , nm	λ_{Fl} , nm	QY, %	τ , ns	τ_{rad} , ns	τ_{nonrad} , ns
2a	280, 291, 340	436	67	4,1	6,12	12,42
2b	280, 292, 340	438	40	3,85	9,36	6,42
2c	292,341	415	50	2,75	5,50	5,50
2d	286, 292, 340	423	36	3,7	10,28	5,78

2e	282, 293, 340	454	20	10,35	51,75	12,94
2f	283, 293, 341	434, 548	2	3,81	190,5	3,89

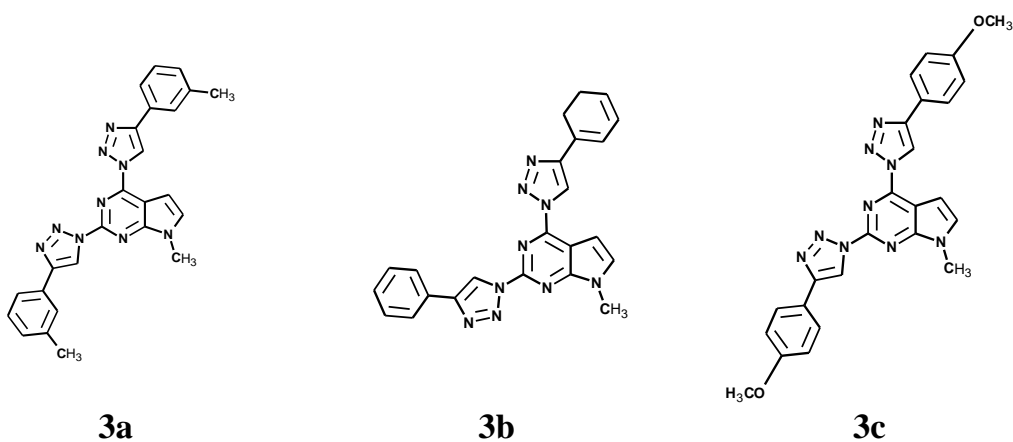
3.3.4 Išvados

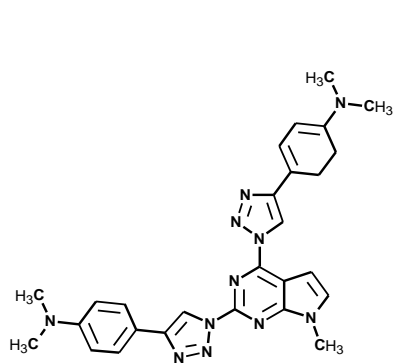
Donorinių fenil-karbazolo fragmentų prijungimas 2- ir 4- pozicijose lemia išplitusią junginių elektroninės sistemos konjugaciją bei didesnę junginių vidumolekulinio krūvio pernašos pobūdį. Todėl net junginio **2a** su itin stipriu akceptoriumi tertbutoksikarbonilu fluorescencijos našumas išauga daugiau nei 18 kartų, iki 67%. Poliniai karbazolo fragmentai veikia panašiai, kaip ir poliniai pakaitai 7- pozicijoje 1 serijoje, atskirdami π - π ir n- π būsenas pusiausvyros konfigūracijoje (sąsukos kampui esant mažiau nei 27°). Didėjant pakaito 7- pozicijoje poliškumui, fluorescencijos kvantinis našumas mažėja, daugiausia dėl vidumolekulinės krūvio pernašos, lemiančios išaugusią spindulinės relaksacijos trukmę.

3.4 Pirolo-pirimidinų darinių su triazolo fragmentais optinės savybės

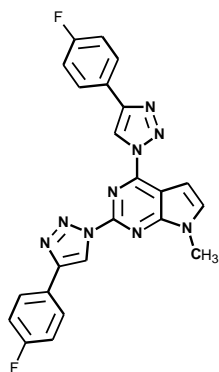
Įvairūs 1,2,3-triazolai taikomi biokonjugacijoje [172]–[174], medžiagų moksle [175], cheminiuose jutikliuose [176] ir ieškant naujų vaistų [177], [178]. Neseniai 1,2,3-triazolų fragmentai pradėti tirti kaip konjuguotų fluorescencinių dvifotonės sugerties sistemų tilteliai [179]–[184]. Buvo nutarta šiuos fragmentus įkomponuoti į mūsų tiriamus pirolo[2,3-d]pirimidinų junginius, tarp aromatinių šoninių pakaitų ir kamieno. Iki šiol, pirolo[2,3-d]pirimidino darinių su 1,2,3-triazolų fragmentais fotofizikinės savybės nebuvo iširtos. Be to, čia tiriami junginiai pirmą kartą buvo susintetinti naudojant azidų-alkidų perrišimo reakciją [184]–[187].

Šiame skyriuje nagrinėjama serija naujų junginių, turinčių akceptorinį pirolo[2,3-d]pirimidino kamieną ir donorinius arilinius pakaitus, sujungtus 1,2,3-triazolų fragmentais. Buvo tiriama pakaitų poliškumo ir jungimo geometrijos įtaka darinių fotofizikinėms savybėms. Bandiniai buvo tiriami įvairaus poliškumo aplinkoje, taip pat atlikti kvantcheminiai skaičiavimai. Susintetintus junginius **3a-l** galima suskirstyti į dvi grupes: besiskiriančius pakaitų poliškumu (**3a-g**), bei junginius su skirtingo masyvumo pakaitais (**3h-l**). Visi junginiai vaizduojami 3.18 paveiksle.

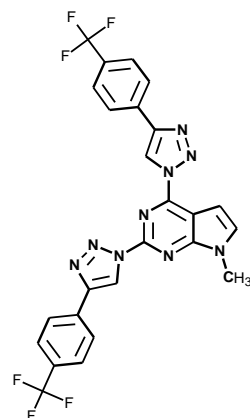




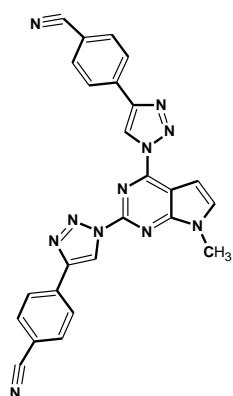
3d



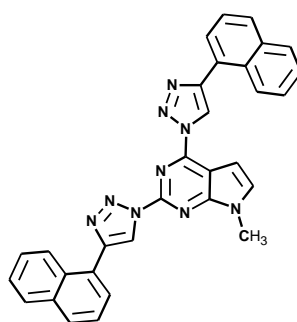
3e



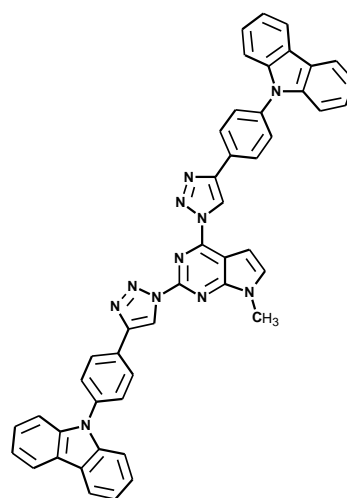
3f



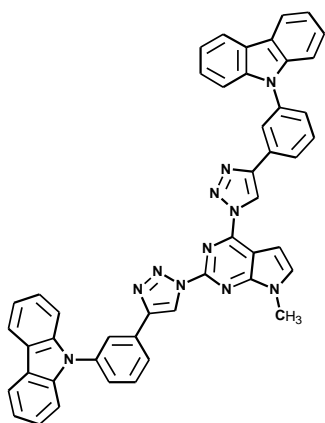
3g



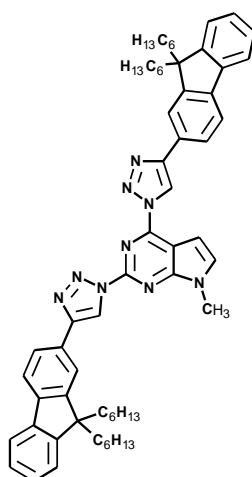
3h



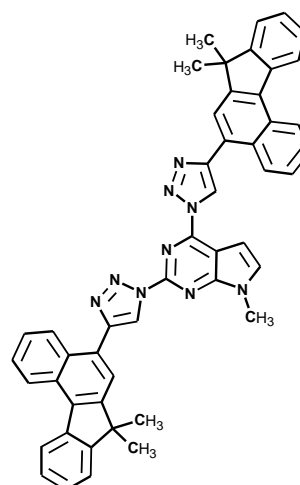
3i



3j



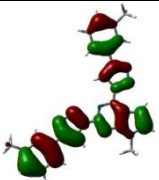
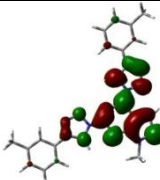
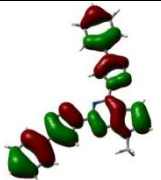
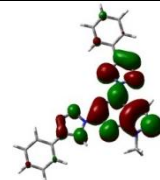
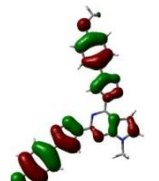
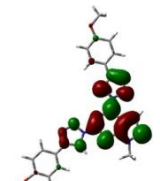
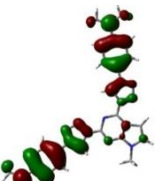
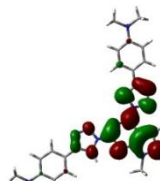
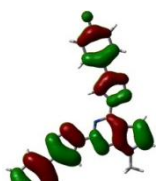
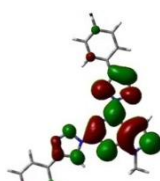
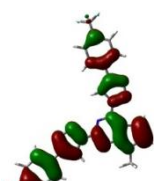
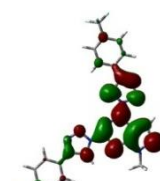
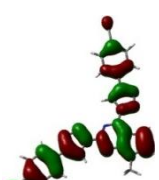
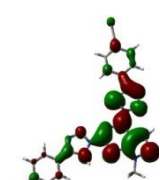
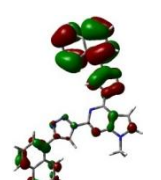
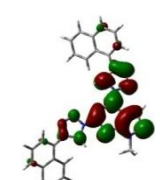
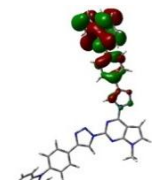
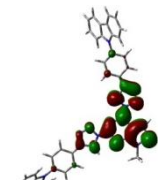
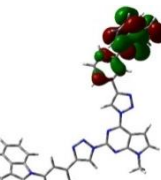
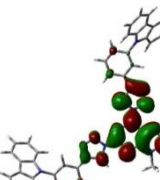
3k

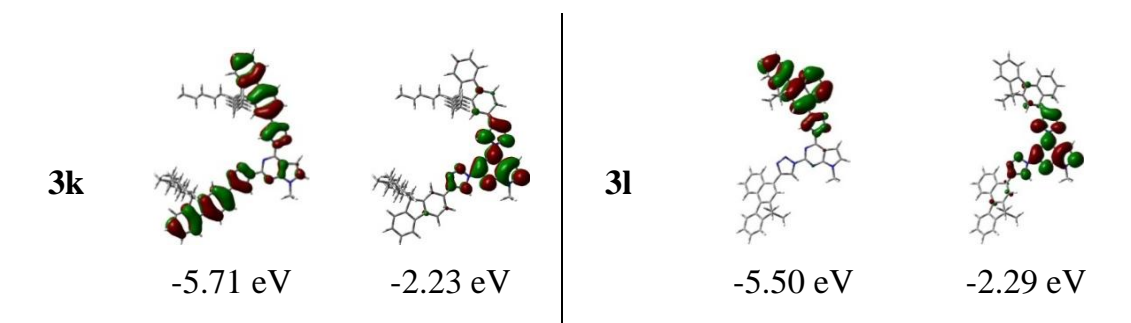


3l

3.18 pav. Pirol-pirimidino junginių su triazolais struktūrinės formulės

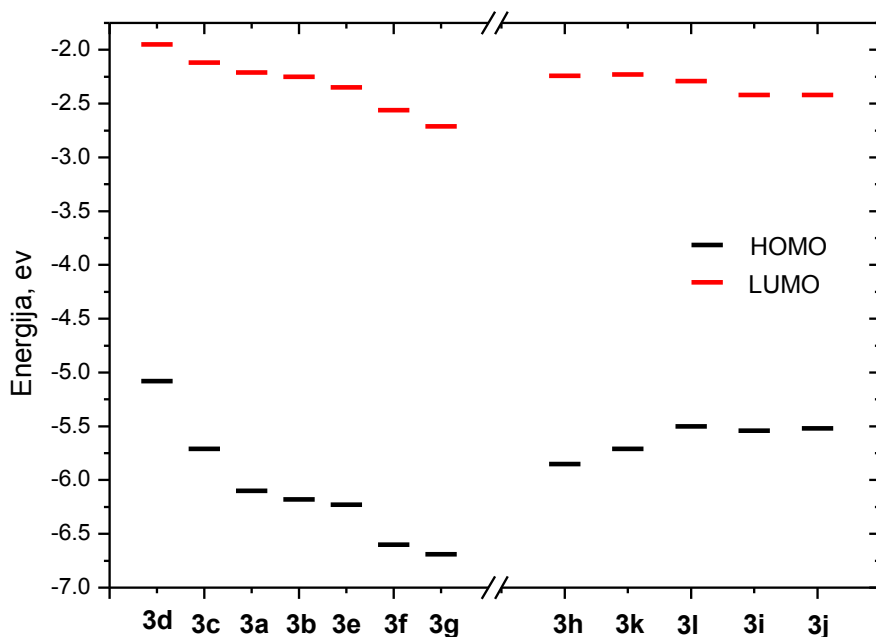
Junginių geometrijos vaizduojamos 3.19 paveiksle. Iš apskaičiuotų molekulių geometrijų matyti, kad junginiai, kuriuose po 1,2,3-triazolo jungiami fenilo fragmentai yra beveik plokšti (**3a-g**, **3k**), o junginiai, kuriuose prie triazolų jungiami masyvesni pakaitai yra išsisukę. Naftalilo ir benzofluorenilo fragmentai junginiuose **3h** ir **3l** yra išsisukę pirola pirimidino kamieno atžvilgiu yra išsisukę $34,4^\circ$ - $36,3^\circ$ kampu, o karbazolo fragmentai junginiuose **3i** ir **3j** $57,4^\circ$ - $58,6^\circ$ kampu.

Jung.	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>	Jung.	<i>HOMO</i>	<i>LUMO</i>
3a	 -6.10 eV	 -2.21 eV	3b	 -6.18 eV	 -2.25 eV
3c	 -5.71 eV	 -2.12 eV	3d	 -5.08 eV	 -1.95 eV
3e	 -6.23 eV	 -2.35 eV	3f	 -6.60 eV	 -2.56 eV
3g	 -6.69 eV	 -2.71 eV	3h	 -5.85 eV	 -2.24 eV
3i	 -5.54 eV	 -2.42 eV	3j	 -5.52 eV	 -2.42 eV



3.20 pav. Junginių **3a-l** HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas.

HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas vaizduojamas 3.20 paveiksle. Lyginant junginių elektronines struktūras matyti, kad visų molekulių LUMO lygmuo apima akceptorinį pirolo[2,3-d]pirimidino kamieną ir yra išplitęs į toje pačioje plokštumoje esančius konjuguotus, taip pat elektronų akceptorinėmis savybėmis pasižyminčius, 1,2,3-triazolų fragmentus. Didžiausi skirtumai matyti junginių HOMO orbitalių pasiskirstyme. Molekulių, turinčių nedidelius silpnomis donorinėmis (**3a-b**) arba elektronų akceptorinių (**3e-g**) savybėmis pasižyminčius pakaitus, HOMO lygmuo apima visą molekulę, įskaitant ir akceptorinį pirolo[2,3-d]pirimidino kamieną bei triazolo fragmentus, o pakaitų su stipriomis elektronų donorų savybėmis jungimas lemia išryškėjusį krūvio pernašos pobūdį, kai HOMO lygmuo neapima pirolo[2,3-d]pirimidino kamieno, o HOMO ir LUMO lygmenų persiklojimas yra gerokai mažesnis, nei prieš tai aptartais atvejais. Didesnį vidumolekulinio krūvio pernašos pobūdį lemia ir masyvių pakaitų jungimas. Naftilo (**3h**), karbazolilo (**3i-j**) ir benzo[c]fluorenilo (**3l**) funkcinės grupės lemia ne tik išsisukusią molekulių geometriją, bet ir nehomogenišką HOMO lygmens lokalizaciją tik ant vieno iš simetrinių pakaitų, prijungto 4- pirolo pirimidino kamieno pozicijoje. Junginiui **3k**, turinčiam masyvius fluoreno pakaitus ir pasižyminčiam plokščia molekulių geometrija, buvo būdinga tarpinė HOMO būsenos lokalizacija, apimanti abu šoninius pakaitus 2- ir 4- pozicijose bei dalinai išplitusi į pirolo[2,3-d]pirimidino kamieną.



3.21 pav. Suskaičiuotų junginių **3a-l** molekulių orbitalių energijų diagrama

Teoriškai suskaičiuotos molekulių junginių **3a-g** HOMO ir LUMO orbitalių energijos pastebimai kinta priklausomai nuo pakaitų poliškumo (3.21 pav.). Junginių pakaitų poliškumui kintant nuo labiausiai donorinio (**3d**) iki labiausiai akceptorinio (**3e**), molekulių HOMO būsenos energija nuolat mažėja nuo -5.08 eV iki -6.69 eV. LUMO būsenos energija tuo pačiu būdu didėjant pakaitų poliškumui taip pat nuolat mažėja nuo -1.95 eV iki -2.71 eV, tačiau šias būsenas atitinkantis energijų tarpas auga nuo 3.13 eV to 4.04 eV. Stipriausiai besikeičiančią HOMO lygmens energiją, tuo pačiu ir energijos tarpo, lemia vidumolekulinės krūvio pernašos būsenų pobūdis, didėjant elektrono donoro pakaitų savybėms. Masyvesnių pakaitų jungimas lėmė didėjančią junginių elektroninės sistemos π -konjugaciją ir draustinio tarpo siaurėjimą nuo 3.61 eV iki 3.21 eV. HOMO būsenos energiją didėjant pakaitų masei auga nuo -5.85 eV iki -5.5 (junginiai **3h-l**), o LUMO būsenos energija nuolat mažėja nuo -2.24 eV iki -2.29 eV (3.21 pav.).

3.4.2 Pirol-pirimidinų darinių su triazolo fragmentais optinės savybės

Siekiant išsiaiškinti junginių krūvio pernašos būsenų įtaką optinėms savybėms, buvo atlikti fluorescencijos tyrimai įvairaus poliškumo terpėse bei išanalizuota fluorescencijos našumo kitimo tendencijos atsižvelgiant į spindulinės ir nespindulinės rekombinacijos spartos pokyčius. Tuo tikslu ištirti visų junginių sugerties ir fluorescencijos spektrai, fluorescencijos kvantinės išeigos ir kinetikos bei gesimo trukmės CHCl₃, THF ir DMF tirpaluose. 2,4-bis(4-aryl-1,2,3-triazol-1-yl)pirolo[2,3-*d*]pirimidinų (**3a-l**) sugerties ir fluorescencijos savybių duomenys yra pateikti 3.6 lentelėje.

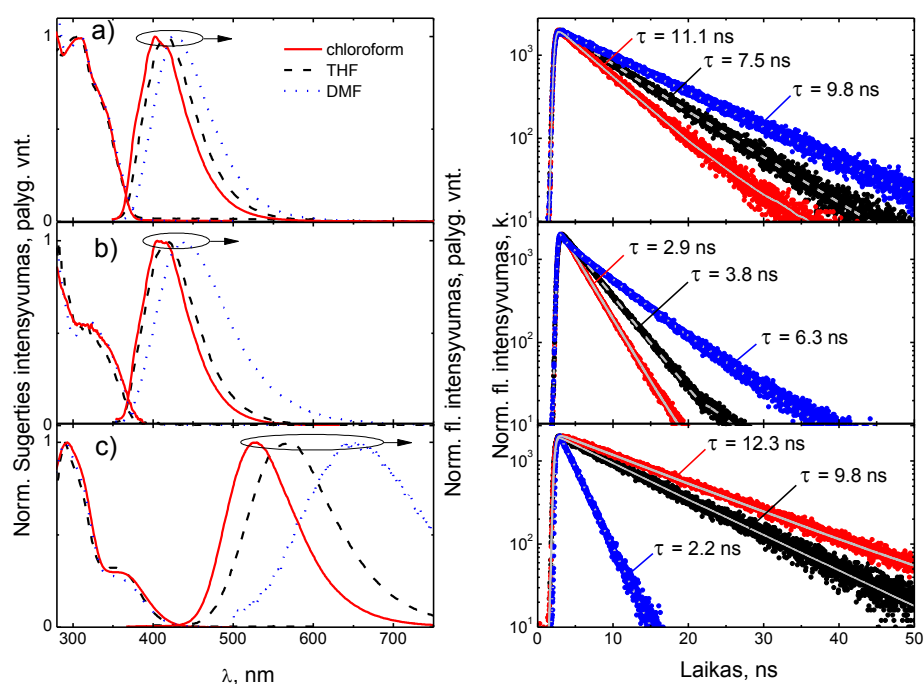
3.6 lentelė. Junginių **3a-l** fluorescencijos savybių tyrimų rezultatai

	$\lambda_{\text{abs}}, \text{nm}$	$\lambda_{\text{em}}, \text{nm}$	$\Phi_{\text{F}}, \%$ ^a	Stokso poslinkis, nm	τ, ns	$\tau_{\text{R}}, \text{ns}^{\text{b}}$	$\tau_{\text{NR}}, \text{ns}^{\text{b}}$
CHCl₃							
3a	255, 309	402	52	93	5.2	10.9	10
3b	264, 311	402	49	91	5.4	10.7	11.1
3c	268, 318	405	27	87	2.9	8.7	4.2
3d	308, 365	530	52	165	12.3	23.6	25.6
3e	249, 312	403	49	91	5.8	11.4	11.9
3f	253, 310	404	44	93	6.7	12	15.3
3g	277, 311	408	52	97	6.4	13.4	12.4
3h	245, 298	404	27	106	3.5	4.7	12.8
3i	247, 293, 313, 329, 341	453	55	112	9	16.4	20
3j	253, 293, 314, 326, 340	454	6	114	17.8 (86%) 3.4 (10%) 0.1 (4%)	-	-
3k	245, 293, 319	422	34	103	2.6	7.6	3.9
3l	246, 334, 348	459	28	111	3.3	11.9	4.6
THF							
3a	256, 309	416	55	107	7.3	13.2	16.1

3b	262, 309	417	73	108	7.5	10.3	27.8
3c	266, 321	418	31	97	3.8	12.2	5.5
3d	310, 366	569	38	203	9.8	25.9	15.9
3e	250, 312	418	61	106	7.8	12.8	20
3f	255, 312	422	43	110	7.8	18.2	13.7
3g	270, 290	422	67	132	7.5	11.1	22.8
3h	247, 297	418	32	121	5.5	17.1	8
3i	249, 295, 312, 324, 342	459	50	117	8.7	17.6	17.6
3j	251, 295, 312, 328, 341	422	17	81	15.2 (71%) 1.3 (17%) 0.3 (12%)	-	-
3k	246 293 320	417	32	97	3	9.3	4.4
DMF							
3a	311	424	71	113	7.3	10.2	25.1
3b	311	423	62	112	9.8	15.8	25.8
3c	320	436	21	116	6.3	30.2	8
3d	309 370	650	3	279	2.2	75	2.3
3e	311	431	56	120	10.4	18.5	23.6
3f	314	436	50	122	10.6	21.2	21.2
3g	279, 312	435	56	123	9.8	17.6	22.3
3h	299	432	31	133	7.7	24.9	11.2
3i	298, 315, 330, 345	530	27	185	12.5 (74%) 20.4 (26%)	-	-
3j	297, 316, 326, 346	435	5	89	1.8 (44%) 0.5 (56%)	-	-
3k	295, 324	436	41	112	6.3	15.4	10.7

Visų tiriamų junginių praskiestieji tirpalai pasižymi stipria sugertimi UV spektro ruože, sugerties spektrų smailės išsidėsčiusios nuo 245 nm iki

365 nm. Dauguma junginių turi sugerties juostas ties 260 nm ir 310 nm, būdingas pirolo[2,3-*d*]pirimidinams [129]. Junginių DMF tirpalų sugerties spektrų juostose didžiausios energijos sugerties juosta nematoma dėl tirpiklio sugerties (prasidedančios ties 268 nm). Junginių **3c,d** žemiausios energijos sugerties juostos, dėl didesnės vidumolekulinio krūvio pernašos, yra pasislinkusios į raudonąją spektro pusę, be to jų intensyvumas, taip pat ir osciliatoriaus stipriai yra mažesni, nei likusių junginių. Tai dera su DFT skaičiavimų rezultatais. Donorinį dimetilamino pakaitą turinčio junginio žemiausios energijos sugerties juosta yra pasislinkusi iki 365 nm. Junginių **3i,j** su karbazolų pakaitais sugerties spektruose išryškėja dvi juostos ties 290 nm ir 340 nm, kurios paprastai priskiriamos karbazolų fragmentams [171]. Tirpiklių poliškumas neturi pastebimos įtakos nei junginių sugerties spektrų intensyvumui, nei smailių padėtimis, taigi, pagrindinės būsenos dipolinis momentas yra nedidelis.

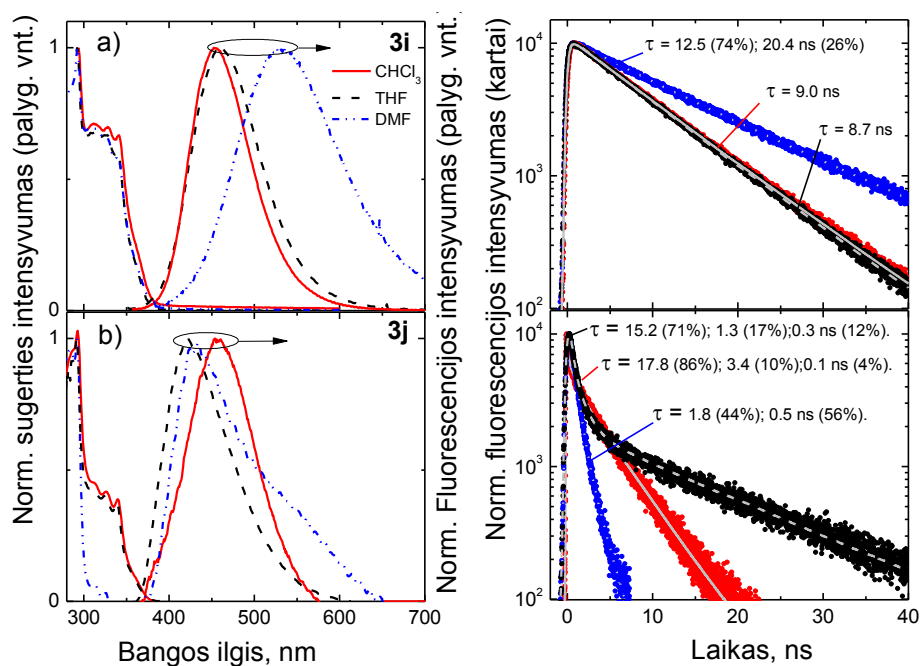


3.22 pav. Normuoti junginių **3b** (a), **3c** (b) ir **3d** (c) chloroformo, THF ir DMF tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai bei gesimo kinetikos.

Visiems junginiams su pakeistais fenilo fragmentais yra būdingi platūs bestruktūriai fluorescencijos spektrai, kurių smailės išsidėsčiusios nuo 402 nm iki 649 nm, priklausomai nuo pakaitų ir terpės poliškumo. Normuoti junginių **3b**, **3c** ir **3d** fluorescencijos spektrai pateikiami 3.22 paveiksle. Junginių, turinčių neutralius fenilo (**3a,b** ir **3e-g**) ir m-tolilo bei akceptorinius pakaitus, fluorescencijos spektrų poslinkiai, augant tirpiklių poliškumui, buvo nedideli, nuo 402 nm iki 436 nm.

Elektronų donorinės metoksi grupės jungimas (junginys **3c**) lemia fluorescencijos spektrų platėjimą. Dar stipresnėmis donorinėmis savybėmis pasižyminčio dimetilamino fragmento jungimas (junginys **3d**) lemia ryškų fluorescencijos spektrų raudonąjį poslinkį juo 402 nm iki 530 nm. Toks fluorescencijos spektrų platėjimas ir išaugęs Stokso poslinkis nuo 91 nm (junginio **3b** ChCl_3 tirpalas) iki 165 nm (junginio **3d** ChCl_3 tirpalas) rodo stiprų sužadintosios būsenos vidumolekulinio krūvio pernašos pobūdį. Didėjant tirpiklių dipoliniam momentui, būsenų krūvio pernašos pobūdį įrodo ir dar didesnis fluorescencijos spektrų raudonasis poslinkis iki 650 nm ir iki 279 nm išaugęs Stokso poslinkis.

Junginių **3h**, **3k** ir **3l**, turinčių naftilo, fluoreno ir benzofluoreno pakaitus, fluorescencijos spektrų smailės mažai poliniame chloroformo tirpiklyje didėjant pakaitų masyvumui nuostoviai slenkasi į raudonųjų bangų pusę nuo 402 nm iki 459 nm, ir patvirtina junginių elektroninės sistemos π -konjugacijos plėtimąsi. Visų šių junginių solvatochrominiai pokyčiai didėjant aplinkos poliškumui yra, palyginus, nedideli. Junginio **3i**, para- padėtyje pakeisto masyviais donoriniais karbazolo fragmentais, fluorescencijos spektro smailė mažai poliniame chloroforme yra pasislinkusi iki 453 nm, o didelio poliškumo DMF tirpiklyje iki 530 nm. Junginio **3i** izomeras **3j**, karbazolais pakeistas ne para-, o meta- padėtyje, poliškiausiam DMF tirpiklyje išsiskyrė dvigubą fluorescenciją su dviem juostomis: lokaliąja, matoma ir nepoliniame tirpiklyje ties 435 nm, bei papildoma krūvio pernašos juosta ties 550 nm. Junginių **3i** ir **3j** sugerties ir fluorescencijos spektrai bei gesimo kinetikos pateikti 3.23 paveiksle.



3.23 pav. Normuoti junginių **3i** (a) ir **3j** (b) chloroformo, THF ir DMF tirpalų sugerties ir fluorescencijos spektrai bei gesimo kinetikos.

Daugumai junginių būdinga efektyvi fluorescencija, kurios kvantinė išeiga siekia 71%. Junginių su mažai poliniais arba akceptoriniais pakaitais (**3a,b** ir **3e-g**) fluorescencijos kvantinė išeiga mažai poliniame chloroformo tirpiklyje svyruoja nuo 44% iki 52%, o didesnio poliškumo tirpikliuose auga iki 50%-71%. Daug didesni skirtumai kintant tirpiklių poliškumui matyti lyginant šių junginių sužadavimo gesimo trukmes. Junginiams, kurių gesimo kinetikos vieneksponentės, buvo apskaičiuotos spindulinės ir nespindulinės gesimo trukmės. Junginių **3a,b** ir **3e-g** ir spindulinė, ir nespindulinė gesimo trukmės poliškiausiame DMF tirpiklyje išauga dvigubai ir puikiai atsispindė pastebimai sulėtėjusiose junginių gesimo kinetikose. Ryškus spindulinės ir nespindulinės gesimo trukmių kitimas indikuoja krūvio pernašos sukeltas vidumolekulinio sukimosi reakcijas dėl solvatinio apvalko [165]. Šis efektas dar ryškiau pastebimas nagrinėjant junginius **3c** ir **3d** su donoriniais pakaitais, kuriems būdinga vidumolekulinė krūvio pernaša. Jų atveju spindulinė gesimo trukmė poliniame DMF tirpiklyje išauga daugiau nei trigubai, kai tuo tarpu

junginiams su akceptorinėmis funkcinėmis grupėmis ji augo tik apie 30%. Nespindulinės gesimo trukmės poliniuose tirpikliuose visiems junginiams išauga apie 2-3 kartus, išskyrus junginį su stipriu donoriniu dimetilamino pakaitu **3d**, kurio nespindulinė gesimo trukmė išauga daugiau nei 10 kartų. Taigi, pirolo pirimidino darinių su triazinų tilteliais fluorescencijos kvantinę išėigą lemia konkurencija tarp mažėjančių spindulinės ir nespindulinės gesimo spartų.

Junginių su nepoliniais masyviais arilniais pakaitais **3h-k** spindulinių ir nespindulinių gesimo trukmių kitimas didėjant tirpiklio poliškumui yra panašus. Junginių spindulinės gesimo trukmės poliškiausiame tirpiklyje auga beveik dvigubai, nespindulinės nuo 1,5 iki 2,5 kartų, o jų kvantinės išėigos svyruoja nuo 19% iki 41%. Donorinio karbazolo fragmento jungimas para- pozicijoje (junginys **3i**) lemia kvantinės išėigos augimą iki 55%, tačiau polinėje aplinkoje ji nukrinta iki 27%. Tai rodo apie intensyvesnį krūvio pernašos pobūdį polinėje aplinkoje, kuris nukonkuruoja nespindulinės gesimo spartos mažėjimą. Donorinio karbazolo fragmento jungimas meta- pozicijoje lemia dramatišką fluorescencijos našumo kritimą iki vos 6%, kuris gali būti pagrindžiamas pažeista donorinių ir akcpetorinių fragmentų simetrija, lemiančia sužadintų būsenų dvigubosios fluorescencijos pabūdį, matomą ne tik iš fluorescencijos spektrų, bet ir iš nevieneksponentinių gesimo kinetikų ir nepolinėje, ir polinėje aplinkose.

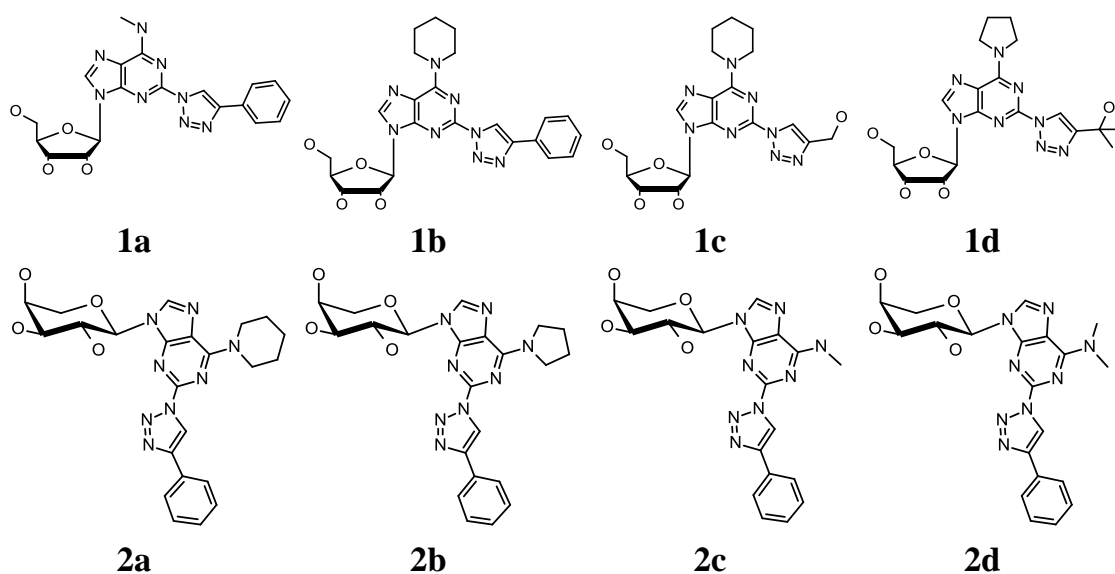
3.4.3 Išvados

Naujai susintetinti pirolo[2,3-d]pirimidinų junginiai su 1,2,3-triazolų tilteliais pasižymi efektyvia fluorescencija nuo 402 nm iki 650 nm. Įvairių pakaitų įvedimas leidžia valdyti junginių HOMO ir LUMO energijas. Pakaitų su intensyvėjančiomis elektronų donorų savybėmis jungimas lemia HOMO ir LUMO lygmenų energijos augimą (nuo -6,69 eV iki -5,08 eV HOMO, ir nuo -2,71 eV iki -1,95 eV LUMO). Pakaitų masiškumo didėjimas lėmė HOMO

lygmens mažėjimą nuo 5,85 eV iki 5,50 eV. DFT skaičiavimai parodė, kad visų junginių LUMO lygmuo yra lokalizuotas ant akceptorinio pirolo-pirimidino kamieno ir yra išplitęs į triazolų fragmentus. Taigi LUMO lygmuo, lyginant su ankstesniuose skyriuose nagrinėtais pirolo-pirimidinų junginiais yra labiau išplitęs, o akceptorinės kamieno savybės stipresnės. Masyvūs ariliniai šoniniai pakaitai valdo junginių HOMO būsenų energiją. Pakaitų dydžio, poliškumo ir masiškumo variavimas lemia būsenų krūvio pernašos pobūdį ir veikia junginių fluorescencijos spektrus bei našumus. Vidumolekulinė krūvio pernaša lemia spindulinio ir nespindulinio sužadinimo gesimo procesų spartą didelio poliškumo aplinkoje. Abu procesai lėtėja, o spindulinės ir nespindulinės sužadinimo deaktivacijos spartos konkurencija lemia mažesnę junginių, turinčių elektronų donorų savybėmis pasižyminčius pakaitus arba išsisukusią geometriją, fluorescencijos kvantinės išeigos mažėjimą. Didžiausią fluorescencijos kvantinę išeigą turi junginys su nepoliniais šoniniais pakaitais vidutinio poliškumo aplinkoje.

3.5 Purinų optinės savybės

Purinų junginiai yra biologinių molekulinų sistemų analogai todėl yra ypač svarbūs biomediciniams taikymams. Galima išskirti tris pagrindinius jų medicininius taikymus: priešvėžinėje terapijoje su antimetabolinais purinų nukleozidais fludarabinu, tioguaninu, klofarabinu ir kladribinu [188]–[190], kaip antivirusiniai medikamentai (verta išskirti tokius antivirusinius purino darinius kaip vidarabinas, abakaviras, entekaviras ir acikloviras) [191], bei kaip adenosino receptorių agonistai ir antagonistai. Paskutiniajai grupei priklauso agonistai A_1 , turintys klinikiniais tyrimais patvirtintų savybių prieš prieširdžių aritmiją, II tipo diabetą, kaip insuliną aktyvinančios ir skausmą malšinančios medžiagos [192], [193]. Kito tipo adenosino agonistai A_{2A} turi puikių priešuždegiminių savybių [194]–[196], o A_3 tipo tinka apsaugai nuo širdies ir cerebrinių ligų [197]. Todėl, purinų sintezė gausiai tyrinėjama, daugiausia modifikacijų atliekama 2- ir 6- purino kamieno pozicijose, dėl to sintetinami junginiai ir jų sintezė nuolat tobulėja [198], [199]. Neseniai pademonstruota 8-triazolyl adenosino sintezė bei našios fluorescencijos savybės bei DNR bazių imitavimas [200], [201]. Vėliau pradėtos tirti ir kitų nukleozidų fluorescencijos savybės [202], siekiant jų taikymo fluorescenciniame DNR atpažinime.

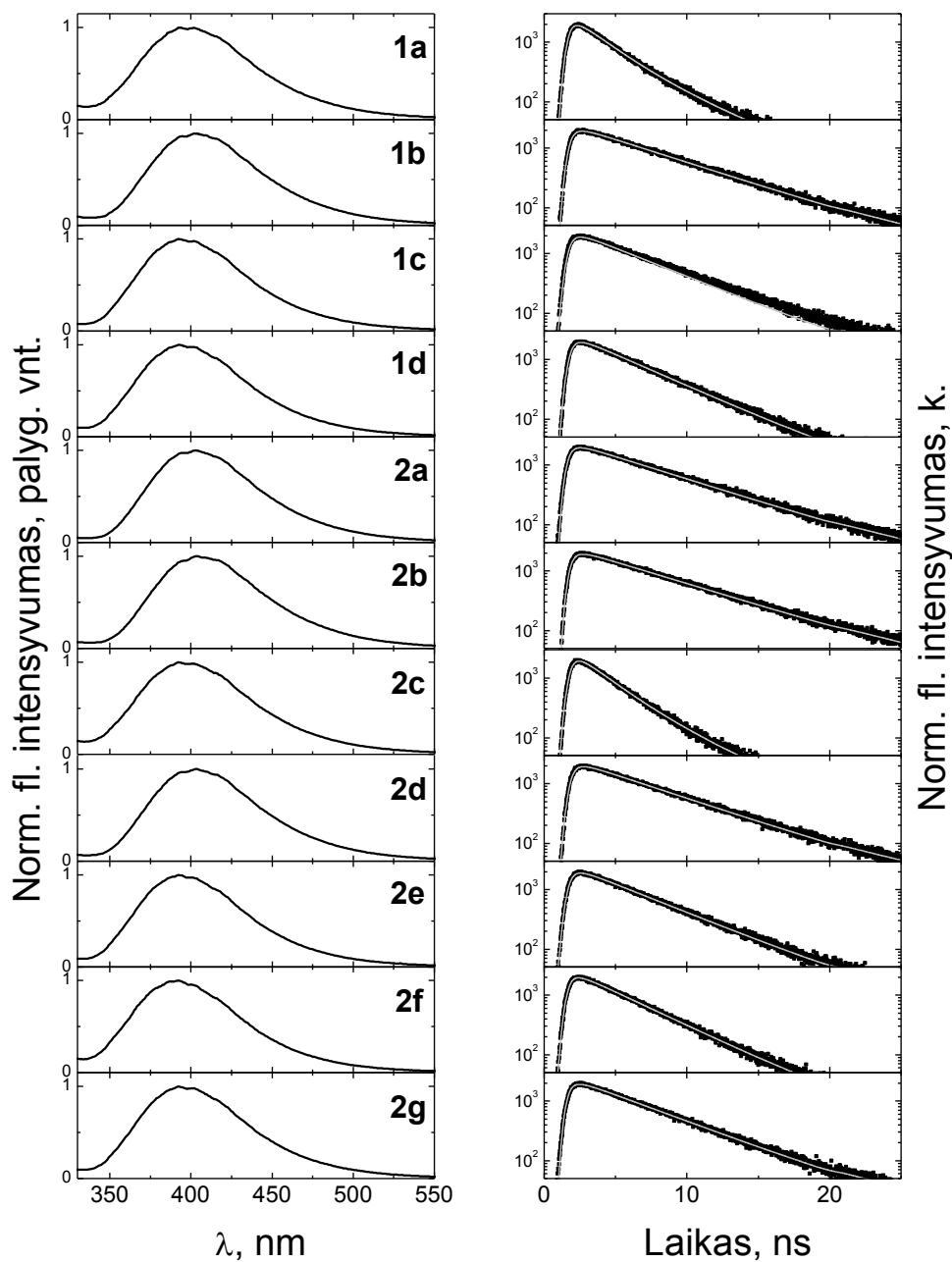


2d	258, 266	402	50	5.41	10.82	10.82
2e	255, 275	393	34	4.5	13.24	6.82
2f	255, 275	392	30	3.8	12.67	5.43
2g	255, 275	394	36	4.86	13.50	7.59

Buvo ištirti junginių sugerties ir fluorescencijos spektrai, jų emisijos kvantinės išeigos bei fluorescencijos gesimo kinetikos ir būdingos trukmės. Junginių fotofizikinių savybių duomenys pateikti 3.7 lentelėje. Visų junginių sugerties spektruose intensyviausių sugerties juostų smailės svyruoja nuo 260 nm iki 280 nm, kai kurių junginių sugerties spektruose šiame regione ryškios abi smailės. Šios sugerties juostos yra tipiškos adeninui ir kietiems purinų dariniams [203]. Visiems junginiams būdinga mažesnio intensyvumo žemiausios energijos sugerties juosta ties 300 nm atspindi ir konjuguotus pakaitus apimančią būseną.

Junginių fluorescencija buvo žadinama 280 nm šviesa, monochromatoriumi iškirpta iš ksenono lempos spektro. Visiems junginiams būdingi vienodos formos platūs bestruktūriai spektrai, kurių smailės išsidėsčiusios apie 390 nm, ir, priklausomai nuo pakaitų, svyruoja labai nežymiai. Taigi, junginių LUMO orbitalės visuose junginiuose greičiausiai apima akceptorinį purino kamieną kartu su triazino fragmentu ir yra tik labai nežymiai išplitusios į šoninius pakaitus.

Junginių fluorescencijos kvantinės išeigos svyruoja nuo 30% iki 53%. Didžiausia kvantine išeiga pasižymi junginys **2b** su silpnai donoriniu fenilo ir akceptoriniu pirolidino pakaitais. Žemiausios kvantinės išeigos būdingos junginiams **1d**, **2e** ir **2f** su stiprių akceptorinių savybių turinčiu izopropanolio fragmentu R₁ pozicijoje. Palyginus junginius **2f**, **2e** ir **2b**, su skirtingo poliškumo R₂ pakaitais, matyti, kad kvantinė išeiga auga mažėjant pakaitų akceptoriniam pobūdžiui ir didėjant jų donoriškumui. Junginiai su donoriniu metil-amino fragmentu R₂ pozicijoje (**1a** ir **2d**) tai pat turi pastebimai mažesnę kvantinę išeigą, tikėtina, kad nulemtą išaugusio vidumolekulinio krūvio pernašos pobūdžio.



3.25 pav. Purinų darinių **1a-d** ir **2a-g** sugerties ir fluorescencijos spektrai ir fluorescencijos gesimo trukmės praskiestuosiuose DMSO tirpaluose.

Daugumos junginių fluorescencijos gesimo kinetikoms būdingi vienos eksponentės gesimo profiliai, išskyrus junginius **1a** ir **2f** su donoriniais metil-amino ir dimetil-amino pakaitais, kurių gesimo kinetikų profiliai aproksimuojami dviem eksponentėmis. Toks dimetil-amino pakaito efektas yra žinomas [165], taip pat stebėtas ir šiame darbe tirtiems pirimidinų ir pirolo-

pirimidinų junginiams. Junginių fluorescencijos gesimo trukmės yra būdingos tokiems junginiams nano-sekundžių eilės ir svyruoja nuo 3,8 ns (**2f**) iki 5,9 ns (**2b**). Buvo apskaičiuotos junginių spindulinės ir nespindulinės trukmės. Spindulinės gesimo trukmės kinta labai nežymiai, nuo 11,1 ns iki 13,5 ns. Daug pastebimiau svyruoja nespindulinės gesimo trukmės, nuo 5,4 ns iki 12,51 ns, ir lemia junginių fluorescencijos efektyvumo kitimą. Trumpiausia nespinduline gesimo trukmę turi junginys **2f** su donoriniu dimetil-amino pakaitu, kurio kvantinė išėiga taip pat žemiausia iš visos purinų junginių serijos, o ilgiausia junginys **2d**, kuriam būdinga didžiausia kvantinė išėiga. Taigi, purinų junginiai pasižymi efektyvia fluorescencija UV-mėlynojoje spektro dalyje iki 53%. Pakaitų poliškumas pastebimai keičia darinių nespindulinę sužadavimo gesimo spartą. Didžiausia nespinduline gesimo sparta, tuo pačiu ir mažiausia fluorescencijos kvantine išėiga, pasižymi junginys **2f** su donoriniu izopropanolio pakaitais, greičiausiai lemiančiais stipriai išaugusį vidumolekulinės krūvio pernašos pobūdį. Deja, itin nedideli medžiagų kiekiai neleido atlikti išsamesnių jų fotofizikinių savybių tyrimų. Be to, siekiant išsiaiškinti fluorescencijos valdymo mechanizmus, būtų paranku tirti purinų junginius su įvairesniais skirtingo poliškumo ir morfologijos pakaitais. Ateityje rekomenduojama išplėsti junginius **2d**, **2e** ir **2b** konjuguotais donoriniais pakaitais, išskyrus itin stiprius donorus metil-amino fragmentus.

IV Pirimidinų ir pirolo[2,3-d]pirimidinų junginių taikymai

4.1. Fluorescuojantys pirolo-pirimidinų darinių nanoagregatai

Pavienės molekulės ir jų kristalinės fazės paprastai skiriasi savo elektroninėmis, optinėmis ir cheminėmis savybėmis. Molekulių išsidėstymas ir tarpmolekulinės sąveikos iš esmės nulemia medžiagos agreguotosios būsenos savybes. Pastaruoju metu nemažai dėmesio sulaukia organinės nanodalelės, išsiskiriančios ypatingomis optinėmis ir elektrocheminėmis savybėmis [204], [205]. Palyginus su daug seniau pradėtais ir labiau išvystytais metalų ar tradicinių puslaidininkių nanodalelių, dar vadinamų kvantiniais taškais, tyrimais, organinės nanodalelės dar tik pradėdamos tirti, o pagrindinis dėmesys kreipiamas į jų struktūros-savybių sąryšius [206]. Organinių nanodalelių savybes galima valdyti per jas sudarančių molekulių cheminę inžineriją. Organinės sintezės metodų molekulių struktūrai keisti yra daug ir įvairių, o tai, savo ruožtu, atveria plačias organinių dalelių taikymų galimybes. Jau pademonstruotas efektyvus nanodalelių taikymas įvairiuose organinės elektronikos prietaisuose: fotovoltaikoje [207], organiniuose šviestukuose [208], [209] ir organiniuose lauko tranzistoriuose [210]. Organinės nanodalelės taikomos ir chemijos ir biologijos srityse kaip fluorescenciniai jutikliai [5], [6] ir žymekliai [7]–[9].

Viena iš organinių nanodalelių rūšių yra fluorescuojantys nanoagregatai, kuriems būdingas didelis fluorescencijos efektyvumas. Paprastai pavienės tokius agregatus sudarančios molekulės nefluorescuoja arba jų fluorescencija itin prasta dėl nespindulinės deaktyvacijos, nulemtos vidumolekulinių virpesių. Agregatuose tokie virpesiai slopinami, dėl to fluorescencijos efektyvumas stipriai išauga [211]. Fluorescencijos stiprinimo reiškinys agreguotame būvyje vadinamas agregacijos indukuota emisija (AIE) [211]–[213]. AIE efektas kai kuriais atvejais gali būti dar sustiprintas ypatingo molekulių pakavimosi

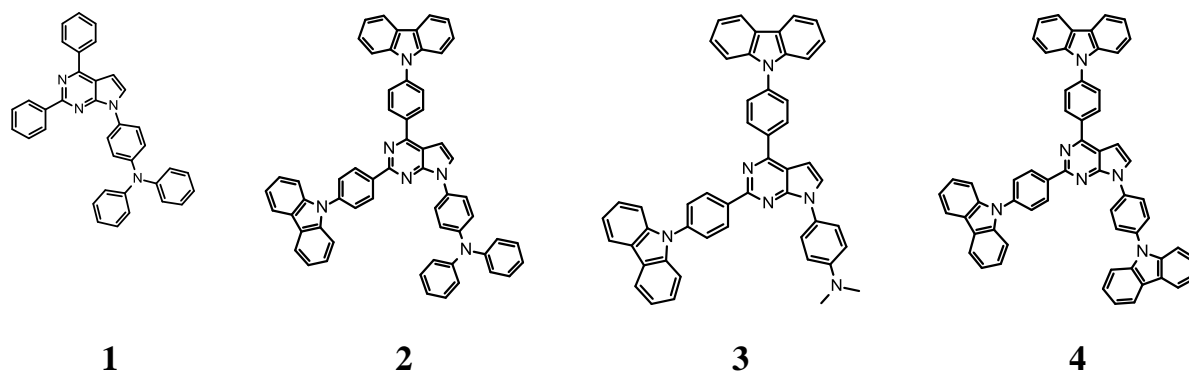
agregatuose, nulemtos specifinės molekulių geometrijos (tokios savybės yra būdingos J-tipo agregatams). Plokščios ir standžios molekulės paprastai formuoja tvirtai susipakavusius H-tipo agregatus (kristalitus), kuriems būdinga intensyvi tarpmolekulinė sąveika, sąlygojanti spindulinės emisijos slopinimą [214]–[216]. Tačiau neplokščios molekulės su masyviais šoniniais fragmentais formuoja amorfinio tipo agregatus, kuriuose tarpmolekulinė sąveika daug silpnesnė, todėl AIE efektas stipresnis [217], [218].

Šiame skyriuje tiriami pirol[2,3-d]pirimidinų fluorescuojančių organinių nano-dalelių formavimas ir fotofizikinės savybės. Nanodalelės buvo formuojamos reprecipitacijos iš vandeninių tirpalų metodu. Buvo pasirinkti 4 pirol pirimidino dariniai su trifenilamino, fenil-dimetilamino ir fenil-karbazolo pakaitais (4.1 pav.), kurių agregatuose tikimasi stebėti AIE efektą. Junginai su donoriniais trifenilamino ir fenil-dimetilamino pakaitais buvo pasirinkti dėl itin silpnos pavienių molekulių fluorescencijos, o junginys su fenil-karbazolo fragmentu dėl pakaito masyvumo. Buvo įvertintos jų nanodalelių fotofizikinės ir morfologinės savybės. Nustatyti agregatų sugerties ir fluorescencijos spektrai, kvantinės išeigos, gesimo kinetikos ir laikai, taip pat naudota skenuojanti elektronų mikroskopija bei fluorescencijos mikroskopija.

4.1.1 Pavienių molekulių fotofizikinės savybės

4.1 paveiksle vaizduojamos tiriamų junginių struktūros. Kvantcheminiai skaičiavimai parodė, kad visų junginių fenilo pakaitai 2- pirol pirimidino pozicijoje yra vienoje plokštumoje su kamieniu, tačiau fenilo fragmentai 4-oje pozicijoje pagrindinėje būsenoje dėl sterinės sąveikos yra išsisukę. Tikėtina, kad skirtingas konformacijas, tuo pačiu ir skirtingą molekulių pakavimąsi agregatuose, įtakoja prie pirol azoto prijungti skirtingi poliniai pakaitai. Be to periferiniams pakaitams dažnai yra būdingi vidumolekuliniai judesiai ir virpesiai, kurie stipriai veikia junginių praskiestųjų tirpalų fotofizikines savybes. Ankstesni tyrimai parodė, kad junginių pagrindinė elektroninė būseną

priklauso nuo šoninių donorinių pakaitų, o sužadintai junginių elektroninei būsenai yra būdingas krūvio pernašos pobūdis nulemtas polinių pakaitų pirolo azoto pozicijoje, kuris dažnai yra susijęs su molekulių fragmentų sukimusi [165].



4.1 pav. Pirolo[2,3-d]pirimidino junginių struktūros.

Siekiant išsiaiškinti vidumolekulinių išsisukimų įtaką fotofizikinėms savybėms junginiai buvo įterpiami į polistireno matricą žemomis koncentracijomis (0,06% masės dalies). Esant tokioms žemoms koncentracijoms, panašiai, kaip praskiestuosiuose tirpaluose, tarpmolekulinė sąveika yra negalima, tačiau, priešingai nei praskiestuosiuose tirpaluose, vidumolekuliniai judesiai standžioje polimero matricoje yra stipriai ribojami [219]. Fluorescencijos kvantinės išeigos ir gesimo trukmių verčių skystuose tirpaluose ir kietoje matricoje palyginimas leidžia įvertinti itin greitų vidumolekulinių judesių, pastebimai lemiančių spindulinę rekombinaciją, įtaką. Junginių **1-4** fotofizikinių savybių praskiestuosiuose tirpaluose ir polistireno matricoje vertės pateiktos 4.1 lentelėje. Junginiai **1**, **2** ir **3**, turintys lanksčias fenilo perferines grupes (prijungtas tiesiai prie kamieno, arba kaip difenilamino ir dimetilamino fragmentai) pasižymėjo žemomis praskiestųjų THF tirpalų kvantinėmis išeigomis (1%-4%) ir tokiems junginiams būdingomis nanosekundžių (junginiai **1**, **2**) ar subnanosekundžių (**3** junginys) fluorescencijos gesimo trukmėmis. Buvo įvertintos junginių spindulinės ir nespindulinės gesimo konstantos. Visiems junginiams yra būdinga beveik

dviem eilėmis didesnė nespindulinės relaksacijos sparta, nei spindulinės, kurią daugiausia lemia lanksčių šoninių pakaitų sukelti vidumolekuliniai virpesiai. Įterpus junginius į standžią polistireno matricą, kur tokie virpesiai uždraudžiami, junginių kvantinė išėiga išauga iki 20%-28%, o fluorescencijos gesimo trukmė pastebimai išauga dėl išaugusios nespindulinio gesimo komponentės. Kadangi junginių polistireno matricoje gesimo kinetikos nėra vienos eksponentės laikinio profilio, greičiausiai dėl įvairių molekulių konformerų, palyginimui buvo naudojama vidutinė gesimo trukmė.

Junginio **4**, su masyviu karbazolo pakaitu, tirpalo fluorescencijos kvantinis našumas yra gerokai aukštesnis, o nespindulinė gesimo sparta tik dvigubai greitesnė nei spindulinė. Masyvūs šoniniai pakaitai efektyviai eliminuoja vidumolekulinius virpesius net ir tirpale. Tai rodo ir nežymiai besiskiriantys fluorescencijos kvantiniai našumai tirpale ir polistireno matricoje (atitinkamai 35% ir 39%). Taigi, junginių fluorescencijos savybių tyrimas tirpale ir standžioje polimero matricoje įrodo vidumolekulinių judesių svarbą spindulinės sužadavimo deaktyvacijos efektyvumui.

4.1 lentelė. Pirolo[2,3-d]pirimidino junginių fotofizikinės savybės praskiestuosiuose THF tirpaluose, 0,6 wt% polistireno matricose ir vandens/THF mišiniuose (kai vandens ir THF santykis 9/1).

Jung.	Praskiestieji THF tirpalai				Polistireno matrica		FON	
	QY (%)	τ (ns)	τ_r (ns)	τ_{nr} (ns)	QY (%)	τ (ns)	QY (%)	τ (ns)
1	4	6.5	163.5	6.8	20	3.7 (7%) 7.7 (59%) 13.4 (33%)	20	6.8 (15%) 22.4 (86%)
2	2	3.8	190.5	3.9	24	1.5 (3%) 7.0 (47%) 14.7 (50%)	20	1.8 (3%) 9.7 (24%) 22.5 (73%)
3	1	<0.8	<80	<0.8	28	1.2 (2%)	7	2.2 (7%)

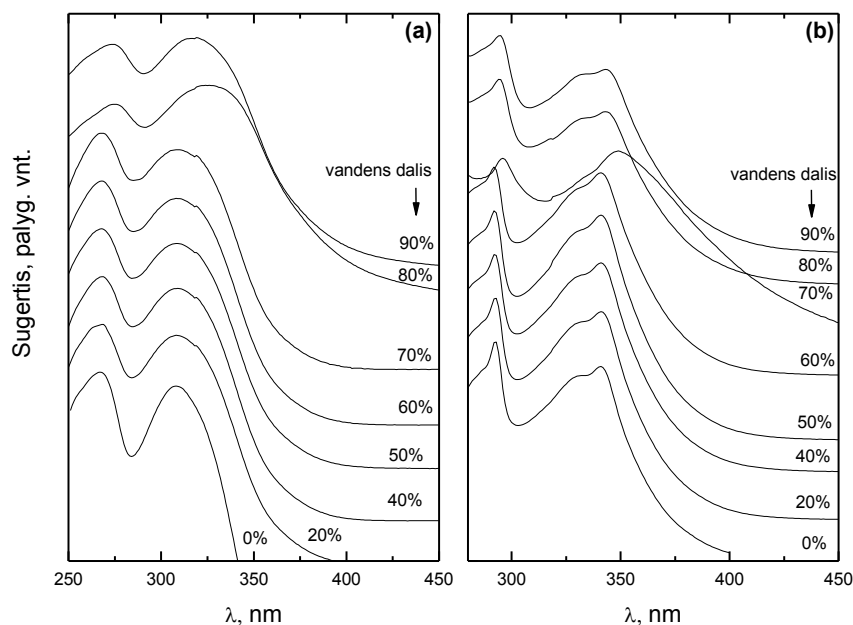
						13.1 (14%)		9.4 (68%)
						20.8 (85%)		19.6 (25%)
						1.1 (4%)		1.1 (4%)
4	35	8.9	25.3	13.6	39	2.5 (80%)	34	4.3 (65%)
						4.7 (15%)		10.4 (31%)

4.1.2 Nanoagregatų formavimas ir fotofizikinių savybių tyrimas

Pirolol[2,3-d]pirimidinų nanoagregatų formavimasis didinant vandens dalį vandens/THF tirpaluose buvo stebimas nustatant bandinių sugerties ir fluorescencijos spektrus, kvantines išeigas ir fluorescencijos gesimo kinetikas. 4.2 paveiksle vaizduojamas **1** ir **3** junginių sugerties spektrų kitimas didinant vandens santykį vandens/THF mišiniuose. Visų tiriamų junginių sugerties spektruose ryškūs pokyčiai prasideda ties 60%-70% vandens dalimi, o žemiau šios ribos sugerties spektrai beveik nesiskyrė nuo pavienių molekulių. Pavyzdžiui junginio **1** sugerties spektre matyti dvi stipriausios sugerties juostos ties 270 nm ir 320 nm, kurios yra būdingos pirolol pirimidino junginiams [135]. Vandens daliai viršijus 70% spektras pastebimai išplatėja ir pasislenka į raudonąją pusę per 10 nm. Be to, žemesniųjų energijų sugerties juosta tampa intensyvesnė. Šie pokyčiai gali būti priskiriami naujai atsirandančioms eksitoninėms būsenoms, kurias sąlygoja tarpmolekulinė sąveika agregatuose. Vadinasi, pasiekus 70% vandens dalį, hidrofobinės tirpinio molekulės jau yra priverstos glaudžiai pakuotis sumažėjusio tūrio THF lašeliuose [218].

Junginių **2**, **3** ir **4** sugerties spektrai bandiniuose su mažesne nei 60% vandens dalimi yra panašūs, juose matyti karbazolų fragmentams būdingos sugerties juostos ties 290 nm ir 340 nm [171]. Panašiai kaip ir junginio **1** atveju, likusių junginių sugerties spektrai pastebimai išplatėja ir šiek tiek slenkasi į raudonųjų bangų pusę, kai vandens dalis bandiniuose viršija 60% ir indikuoja naujų būsenų atsiradimą dėl molekulių agregacijos. Be to, sugerties spektrų ilgesniųjų bangų kraštai pastebimai išplokštėja. Ilgabangio sugerties spektro krašto plokštėjimas vandens/THF mišiniuose yra jau pastebėtas

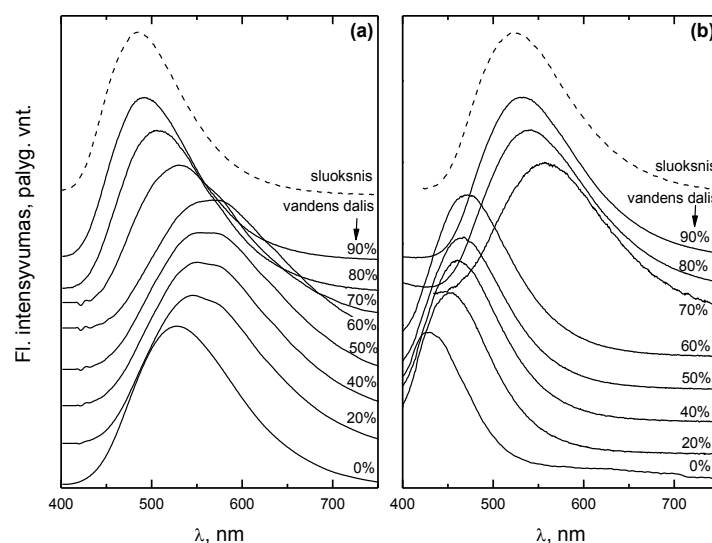
reiškiny, jis priskiriamas M_i sklaidai nuo agregatų [212], [217]. Taip pat, sugerties spektrų forma ties 90% vandens dalimi yra labai panaši į palietų amorfinių plėvelių ir rodo, kad agregatuose taip pat dominuoja amorfinė fazė.



4.2 pav. 1 (a) ir 3 (b) junginių sugerties spektrų kitimas didinant vandens santykį vandens/THF mišiniuose. Spektrai yra normuoti ir dėl aiškumo paslinkti vertikalčiai.

4.3 paveiksle vaizduojamas **1** ir **3** junginių fluorescencijos spektrų pokyčiai didinant vandens santykį vandens/THF mišiniuose. Tiriamų pirimidino junginių fluorescencijos spektruose dominuoja viena bestruktūrė fluorescencijos juosta, kuri, vandens daliai didėjant iki 60% plėtėja ir slenkasi į raudonųjų bangų pusę. Batochrominis poslinkis ir spektrų plėtėjimas gali būti priskiriamas solvatochrominiam efektui, atsirandančiam dėl vandens/THF santykio (taigi ir tirpalo poliškumo) kitimo [220]. Junginių **1**, **3** ir **4** fluorescencijos spektrai vandens daliai augant iki 60% slinkosi atitinkamai nuo 527 nm iki 550 nm, nuo 445 nm iki 495 nm ir nuo 440 nm iki 475 nm. Junginio **2** fluorescencijos spektras išsiskiria dvigubąja fluorescencija su dviem juostomis ties 440 nm ir žymiai intensyvesne ties 550 nm. Tačiau vandens

daliai pasiekus vos 20% trumpabangę fluorescencijos juosta tampa pastebimai intensyvesnė, o ilgabangę beveik išnyksta. Didinant vandens dalį iki 60%, kaip ir anksčiau aptartų junginių atveju, fluorescencijos juosta plėtėja ir slenkasi į ilgabangę spektro pusę iki 474 nm. Kadangi didelių pokyčių fluorescencijos spektruose, lyginant su gryno THF tirpalais, nematyti iki kol vandens dalis pasiekia 60%, galima teigti, kad pirolo[2,3-d]pirimidinai iki tol išlaiko savo molekulinės savybes.

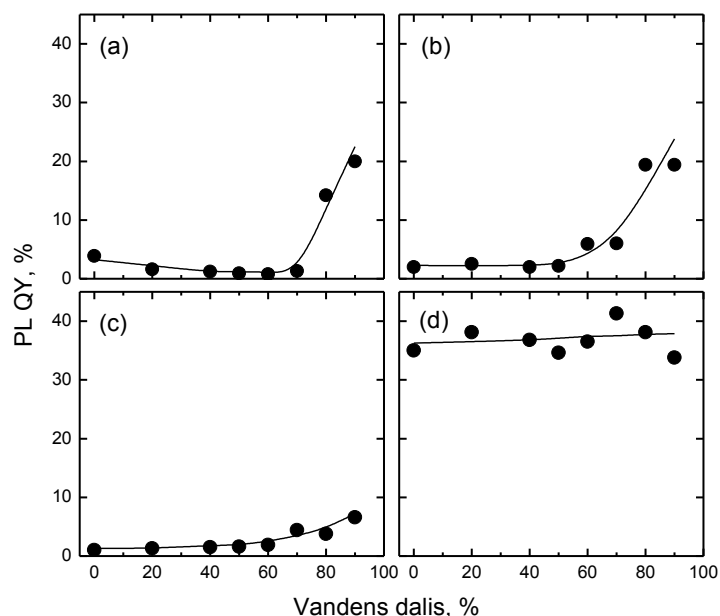


4.3 pav. 1 (a) ir 3 (b) junginių fluorescencijos spektrų kitimas didinant vandens santykį vandens/THF mišiniuose. Spektrai yra normuoti ir, aiškumui, paslinkti vertikaliai. Punktyrinė linija žymi palietų plonų sluoksnių fluorescencijos spektrus.

Vandens dalį padidinus iki 60%-70% pasireiškia pastebimi spektrų pokyčiai, kurie, kaip ir sugerties spektrų atveju, liudija apie naujos agreguotos būsenos atsiradimą. Junginiams **1** ir **4** pasireiškia staigus spektrų smailių šuolis į mėlynųjų bangų pusę, o junginiams **2** ir **3**, priešingai, į raudonųjų. Be to, po naujos fazės susiformavimo, toliau didinant vandens dalį vandens/THF mišiniuose, visų junginių spektrai toliau slinkosi į mėlynųjų bangų pusę. Verta paminėti, kad junginių fluorescencijos spektrai bandiniuose su didžiausia vandens dalimi (90%), kaip ir sugerties spektrai, atkartoja palietų amorfinių sluoksnių fluorescencijos spektro formą. Be to, junginių spektruose nėra ryškių

vibroninių pakartojimų, o tai taip pat rodo reprecipitacijos metodu suformuotų pirolo pirimidinų agregatų amorfinį būvį.

Dar vienas naujos fazės atsiradimo įrodymas yra staigus bandinių fluorescencijos kvantinės išeigos augimas, kuomet vandens dalis vandens/THF mišiniuose pasiekia 60%-70% (4.4 paveikslas). Kaip aptarta anksčiau, junginių **1**, **2** ir **3** tirpalų fluorescencijos kvantinė išeiga, dėl sparčios nespindulinės sužadavimo rekombinacijos per vidumolekulinius virpesius, yra labai žema. Didinant bandinių tirpalų vandens dalį iki 60% FI QY kito nežymiai. Vandens daliai viršijus 60% kvantinės išeigos stipriai išauga dėl molekulių agregacijos sąlygojamo vidumolekulinių judesių apribojimo. Didinant vandens dalį iki 90% junginių **1**, **2** ir **3** kvantinė išeiga toliau auga. Junginio **1** fluorescencijos kvantinė išeiga išaugo nuo 1% iki 20%, taigi maksimalus "on-off" santykis yra 20. Panašiai junginio **2** kvantinė išeiga išauga 10 kartų nuo 2% iki 20%. Junginio **3** fluorescencijos stiprinimas ne toks intensyvus, nuo 1% iki 7%. Junginių fluorescencijos kvantinės išeigos vertės tirpiklių mišiniuose yra pateiktos 1 lentelėje.



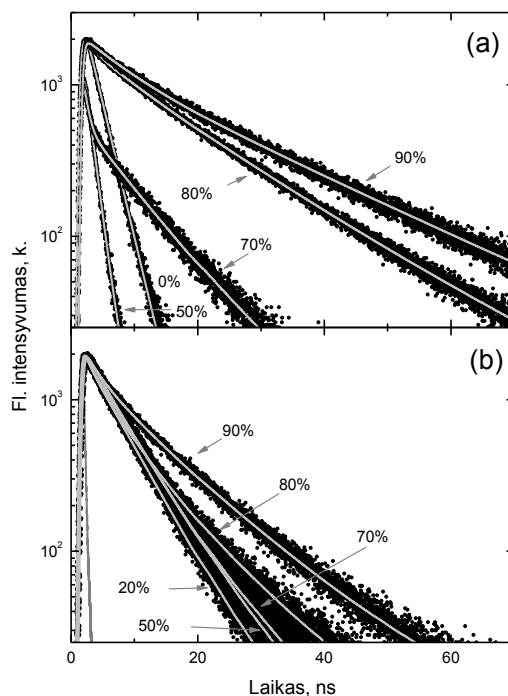
4.4 pav. Junginių **1** (a), **2** (b), **3** (c) ir **4** (d) fluorescencijos kvantinės išeigos vertės didinant vandens dalį vandens/THF mišiniuose.

Nors junginių kvantinės išeigos prieš pasireiškiant agregacijos sukeltam fluorescencijos stiprinimui skiriasi labai nežymiai, visiškai susiformavusiuose agregatuose jos yra labai skirtingos. Junginių **1** ir **2** agregatų fluorescencijos kvantinės išeigos vertės sutampa su jų polistireno matricų bandinių vertėmis, o tai reiškia, kad jų agregatuose molekulėms nebūdingas joks specifinis pakavimasis. Tikėtina, kad molekulės šiuose agregatuose pakuojasi atsitiktinai su pakankamai dideliais vidutiniais tarpmolekuliniais atstumais, lemiančiais silpną tarpmolekulinę sąveiką. Pastebimai sumažėjusi junginio **3** agregatų kvantinė išeiga, lyginant su PS matricos bandiniais, priešingai, rodo specifinį molekulių pakavimąsi, kurį lemia dimetilamino pakaito elektroninės ir morfologinės ypatybės. Mažiau steriškai ribojama dimetilamino grupė, lyginant su **2** junginio difenilamino grupe, lengviau siekia kaimyninių molekulių akceptorinį pirolo-pirimidino kamieną. Dėl to lengviau formuojasi tarpmolekulinė krūvio pernaša, o tuo pačiu mažėja agregatų fluorescencijos našumas.

Fluorescencijos spektrų slinkimasis į trumpesniųjų bangų pusę ir tolimesnis fluorescencijos našumas vis didėjant vandens daliai mišiniuose po agreguotosios fazės susiformavimo (virš 60%-70%) greičiausiai atspindi vis tankėjantį molekulių pakavimąsi. Didėjantis erdvinis molekulių ribojimas dėl nuolat mažėjančio tirpiklio tūrio ne tik slopina vidumolekulinius virpesius, bet ir neleidžia molekulėms išplokštėti sužadintoje būsenoje. Plokštėjimo ribojimas mažina molekulių konjugaciją, kuris ir lemia mėlynąją fluorescencijos poslinkį. Prie šių efektų gali ir prisidėti ir kintantis santykis tarp didėjančio agregatų ir mažėjančio pavienių molekulių skaičiaus.

Skirtingai nei junginių **1-3** atveju, masyvius karbazolo pakaitus turinčio junginio **4** fluorescencijos kvantinė išeiga beveik nepriklauso nuo vandens dalies vandens/THF mišiniuose ir išlaiko panašią vertę kaip polistireno matricoje (34%). Agreguotoje fazėje atsirandantys erdviniai ribojimai neturi daug įtakos fluorescencijos kvantiniam našumui, nes greiti vidumolekuliniai judesiai yra slopinami karbazolo pakaito masyvumu. Kita vertus, išsisukę fenil-karbazolo fragmentai 2- ir 4- pirimidino žiedo pozicijose apsaugo nuo per

tankaus molekulių pakavimosi agreguotoje būsenoje ir nulemia netvarią arba amorfinę būseną.

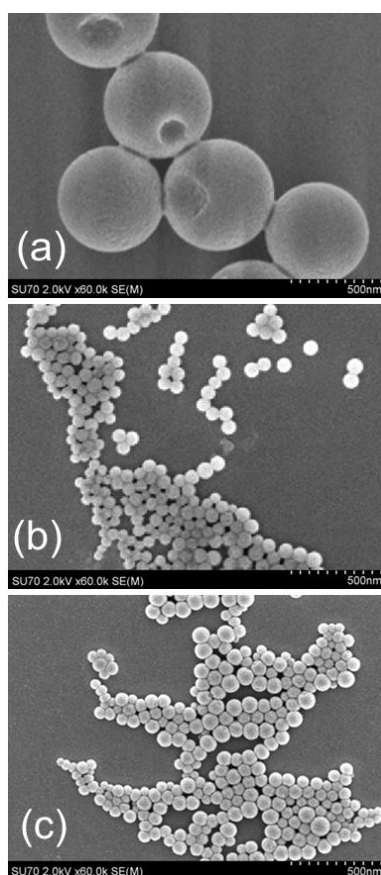


4.5 pav. 1 (a) ir 3 (b) junginių fluorescencijos gesimo kinetikų kitimas didinant vandens santykį vandens/THF mišiniuose.

4.5 paveiksle vaizduojamos junginių **1** ir **3** junginių vandens/THF mišinių su sirtinga vandens dalimi fluorescencijos gesimo kinetikos. Vandens kiekiui mišiniuose viršijant 50% daugumos bandinių gesimo kinetikos yra nevieneksponentinės, dėl susimaišiusių skirtingų fazių ir konformerų. Tačiau fluorescencijos gesimo kinetikų trumpėjimo ar ilgėjimo tendencijos yra gan aiškios. Vidutinė **1** junginio gesimo trukmė (τ) vandens daliai mišiniuose didėjant trumpėja, tačiau viršijus 50% nuolat ilgėja, kol pasiekiamas didžiausias 90% vandens dalis. Pradinis τ trumpėjimas, o kartu ir fluorescencijos nuolatinis slinkimasis į raudonąją pusę bei kvantinės išeigos mažėjimas priskiriamas solvatiniam efektui dėl terpės poliškumo pokyčio. Tolimesnis τ ilgėjimas, kaip ir mėlynasis fluorescencijos spektrų poslinkis bei kvantinės išeigos augimas, yra ribotų vidumolekulinių judesiu agreguotoje fazėje požymis. Panašios fluorescencijos kinetikų kitimo tendencijos stebimos ir junginiams **2** ir **3**,

tačiau jų τ vandens daliai viršijus 50% ilgėja labai nežymiai. Tokios gesimo kinetikų tendencijos ir vėl paaiškinamos vis labiau ribojamais vidumolekuliniiais judesiais ir virpesiais mažėjant tirpiklio lašelių tūriui.

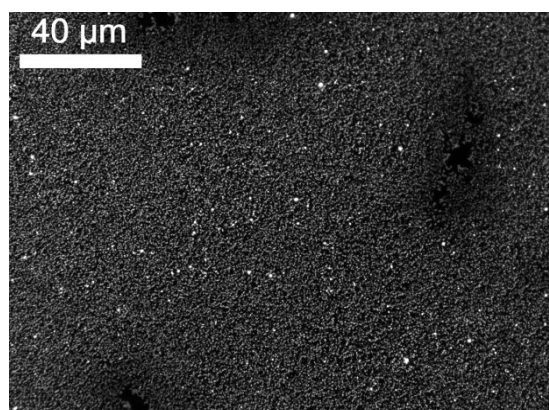
4 junginio gesimo kinetikos nuo vandens dalies mišiniuose priklauso labai nežymiai. Tai patvirtina anksčiau iškeltą hipotezę, jog šiame junginyje vidumolekuliniai judesiai nuo pat pradžių yra ribojami masyvaus karbazolo pakaito, o stipriai išsisukę pakaitai lemia amorfinį molekulių pakavimąsi.



4.6 pav. 2 junginio agregatų SEM atvaizdai ties 70%, 80% ir 90% vandens dalimi mišiniuose

Buvo atlikta pirolo[2,3-d]pirimidinų agregatų, palietų ant silicio padėklų, SEM analizė. 4.6 paveiksle vaizduojami 2 junginio agregatai ties 70%, 80% ir 90% vandens dalimi mišiniuose. Tokie pat tyrimai atlikti ir likusiems junginims. SEM atvaizdai gauti VU chemijos fakultete, dr. Simo Šakirzanovo. Visų junginių agregatams būdinga beveik tobula sferos forma dar

kartą įrodo amorfinį agregatų pobūdį. Matoma aiški dalelių dydžio mažėjimo tendencija, vandens daliai augant. Vidutiniai pirolo[2,3-d]pirimidinų agregatų sferų skersmenys svyruoja nuo 600 nm (ties 70% vandens dalimi) iki mažiau nei 50 nm (ties 90% vandens dalimi). Junginių **1**, **2** ir **4** nanoagregatų dydis ties 80% ir 90% vandens dalimi kinta nuo 50 nm iki 100 nm, o junginio **3** nanoagregatai tokios pat koncentracijos mišiniuose yra pastebimai mažesni. Mažėjantis dalelių dydis toliau didėjant vandens daliai mišiniuose taip pat patvirtina hipotezę, kad tolimesnis fluorescencijos spektrų poslinkis į mėlynųjų bangų pusę, kvantinės išeigos augimas ir τ ilgėjimas yra sąlygotas didėjančio molekulių erdvinio ribojimo mažesnio tūrio agregatuose. Pirolo[2,3-d]pirimidinų nanoagregatų tyrimams buvo pasitelkta ir fluorescencijos mikroskopija. Bandiniai buvo palieti iš didžiausios vandens koncentracijos vandens/THF mišinių ant stiklo padėklų. 4.7 paveiksle pateiktas **2** junginio nanodalelių fluorescencinio mikroskopo nuotrauka, kurios gan ryškiai išsiskiria iš tamsaus fono dėl gan efektyvios fluorescencijos. **1**, **3** ir **4** junginių fluorescencinio mikroskopo nuotraukos rodė panašius rezultatus - homogeniškus ir gerai išsiskiriančios fluorescencijos nanoagregatus.



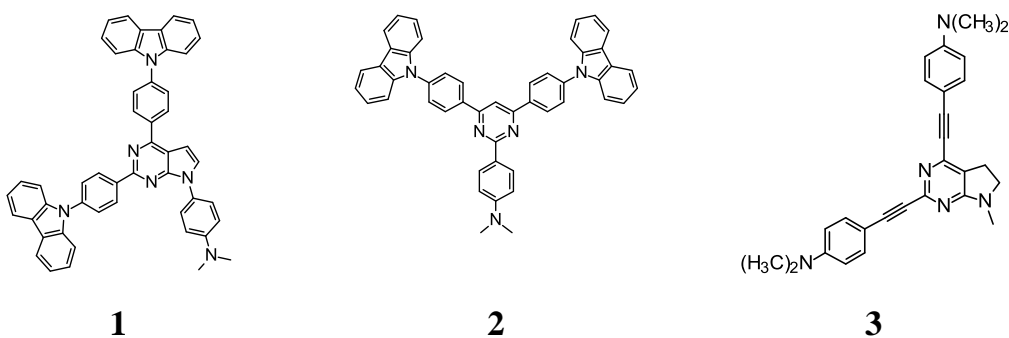
4.7 pav. **2** junginio bandinio iš vandens/THF mišinio su didžiausia vandens dalimi (9/1) fluorescencinės mikroskopijos atvaizdas.

4.1.3 Išvados

Pademonstruotas vandeniui atsparių fluorescencinių organinių nanoagregatų formavimas reprecipitacijos metodu iš erdvėje išsisukusių pirolo[2,3-d]pirimidino junginių. Įvertinta skirtingo poliškumo ir morfologijos difenilamino, dimetilamino ir karbazolo pakaitų įtaka nanodalelių formavimo dinamikai, dydžiui, spektrinėms savybėms ir agregacijos fluorescencijos stiprinimui. Nanoagregatų formavimosi dinamika buvo įvertinta stebint sugerties ir fluorescencijos spektrų, gesimo kinetikų ir kvantinės išeigos kitimą varijuojant vandens/THF santykį mišiniuose. Pirolo pirimidino junginių tirpalai, dėl intensyvių vidumolekulinių virpesių, pasižymi itin žema fluorescencijos kvantine išeiga, kuri pastebimai išauga, kai šie yra slopinami agreguotoje fazėje. Didžiausias fluorescencijos stiprinimas (20 kartų) pastebėtas pirolo[2,3-d] junginiui su stipriai išsisukusiu difenilamino pakaitu 7-pirolo pirimidino heterociklo pozicijoje. Pademonstruotas nanodalelių skersmens valdymas nuo 50 nm iki 600 nm, keičiant tirpiklio ir vandens santykį vandens/THF mišiniuose ir išlaikant pastovią fluorescuojančių molekulių koncentraciją. SEM atvaizdai ir platūs bestruktūriai fluorescencijos spektrai indikuoja dominuojančią amorfinę agregatų būseną. Tokie agregatai galėtų būti naudingi bioobjektų fluorescenciniuose jutikliuose.

4.2 Pirolo-pirimidino ir pirimidino dariniai su dimetilamino fragmentais fluorescenciniam metalų jonų atpažinimui

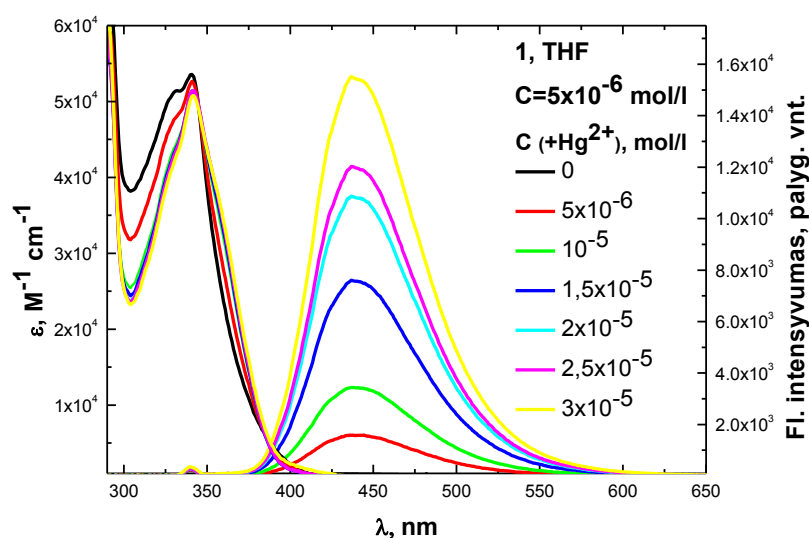
Dėl išskirtinių fluorescencijos savybių jautrumo aplinkos pokyčiams donoro ir akceptoriaus molekulinės sistemos plačiai tiriamos metalų jonų fluorescencinio atpažinimo sistemų kūrimui [221]. Paprastai fluorescencinio atpažinimo sistemą sudaro fluoroforas (mūsų atveju pirolo-pirimidino arba pirimidino akceptoriniai fragmentai) ir receptorių, prie kurio ir jungiasi katijonas (donorinis komponentas). Pažymėtina, kad kompleksavimosi su metalų jonais pasekmėje galimos įvairios sensoriaus komponentų tarpusavio sąveikos: fotoindukuota elektrono pernaša (PET), vidumolekulinė krūvio pernaša (ICT), rezonansinė energijos pernaša bei eksimerų-eksipleksų formavimasis [4], [222]–[224]. Šiame skyriuje apžvelgiama metalų jonų įtaka trijų pirimidino ir pirolo pirimidino darinių su dimetilamino fragmentais fluorescencijos savybėms. Dimetilamino fragmentas yra vienas stipriausių naudojamų elektronų donorų, todėl jo jungimas į molekulinės donoro-akceptoriaus sistemas duoda didžiausius fluorescencijos savybių pokyčius keičiantis aplinkai [165], [221]. Pasirinktų junginių struktūros vaizduojamos 4.8 paveiksle. Darbe buvo tiriami junginių tirpalų su įvairiomis metalų jonų (Ag, Cd, Cu, Co, Ni, Pb ir Zn) koncentracijomis sugerties ir fluorescencijos spektrai ir jų intensyvumų pokytis. Junginių ir metalų jonų kompleksų stochiometrijai išsiaiškinti buvo naudojamas Job's metodas [225], [226].



4.8 pav. Junginių, skirtų metalų jonų atpažinimui, struktūrinės formulės.

Paprastai metalų jonų įvedimas stipriai gesina organinių molekulių fluorescenciją. Tačiau išskirtinėse sistemose stebimas fluorescencijos intensyvumo stiprinimas metalų jonais, kuris yra susijęs su ženkliais krūvio pernašos tarp donoro ir akceptoriaus pokyčiais, bei dažnai yra valdomas jų vidumolekuline sąsuka (taip vadinama TICT reakcija [165]). Šiame skyriuje aprašomi azoto heterociklų junginiai su dimetilamino fragmentais rodė optinių savybių selektyvumą Hg^{2+} ir Fe^{2+} jonams, tačiau jis pasireiškė trim skirtingais efektais - fluorescencijos intensyvumo stiprinimu, fluorescencijos spektro poslinkiu bei sugerties spektro pokyčiais ir fluorescencijos gesinimu

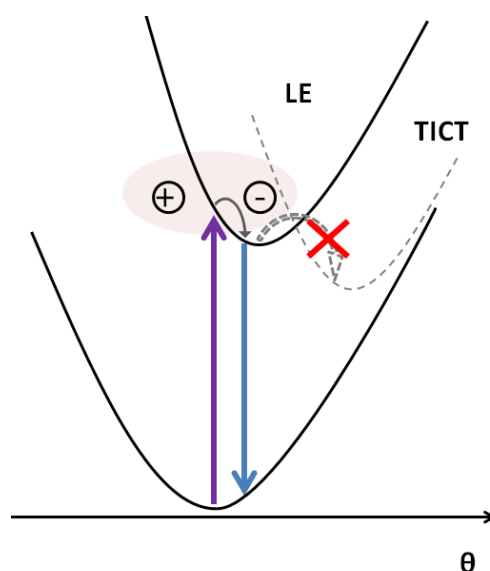
4.2.1 Fluorescencijos stiprinimas metalų jonais



4.9 pav. Junginio **1** praskiestųjų THF tirpalų su skirtinga metalų jonų koncentracija absoliutinė sugertis ir fluorescencijos spektrų santykinis intensyvumas.

Atlikus junginio **1** THF praskiestųjų tirpalų fluorescencinių savybių pokyčių titravimą su skirtingų metalų jonais pastebėtas ženklius fluorescencijos intensyvumo stiprinimas su Hg^{2+} jonais. Ištirti junginio **1** THF praskiestųjų tirpalų su skirtingomis Hg^{2+} jonų koncentracijomis sugerties ir fluorescencijos

Mūsų atveju, THF tirpaluose be metalų jonų paprastai stebima įvykusi sąsukos reakcija, todėl matoma tik ilgabangė TICT fluorescencija ties maždaug 580 nm, kuri dažniausiai yra labai silpna ir gali būti visai gesinama išaugusios nespindulinės rekombinacijos. Tokią molekulinę sąsuką riboja metalo jonai, sudarantys kompleksus su donoriniu dimetilamino fragmentu ir neleidžiantys molekulėms išsisukti, todėl ima pastebimai augti plokščiai molekulių konformacijai būdinga LE fluorescencijos juosta ties maždaug 450 nm. Didėjantis metalų jonų skaičius lemia pastoviai augantį fluorescencijos intensyvumą. Šių vyksmų schema vaizduojama 4.11 paveiksle.

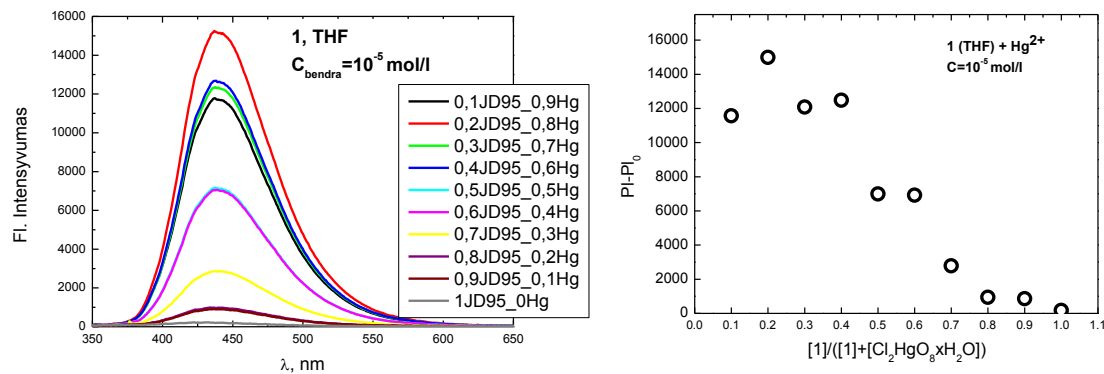


4.11 pav. Fotoreakcijos su metalų jonais vyksmų schema [165].

Junginio **1** THF tirpalas be metalų jonų beveik nefluorescuoja ($\phi_F < 1\%$), tačiau pridėjus Hg^{2+} jonų auga LE fluorescencijos intensyvumas, o su didžiausia tyrime naudota Hg druskos koncentracija išauga ~190 kartų.

Kompleksų susidarymo stochiometrija buvo nustatoma Job's metodu [225], [226]. Buvo lyginamas tirpalų, su nuosekliai kintančiu tiriamų molekulių ir metalų jonų koncentracijų santykiu, fluorescencijos intensyvumas. Bandiniai paruošti iš pastovios koncentracijos junginio **1** ir Hg perchlorato hidrato THF tirpalų, santykį keičiant nuo 0,1(**1**)/0,9(Hg^{2+}) iki 0,9(**1**)/0,1(Hg^{2+}). Fluorescencijos spektrų santykiniai intensyvumai ir Job's kreivė vaizduojami

4.12 paveiksle. Matyti, kad didžiausiais stiprinimo efektas pasireiškia, kai 1 fluorescuojanti molekulė jungiasi su 4 Hg²⁺ jonais.

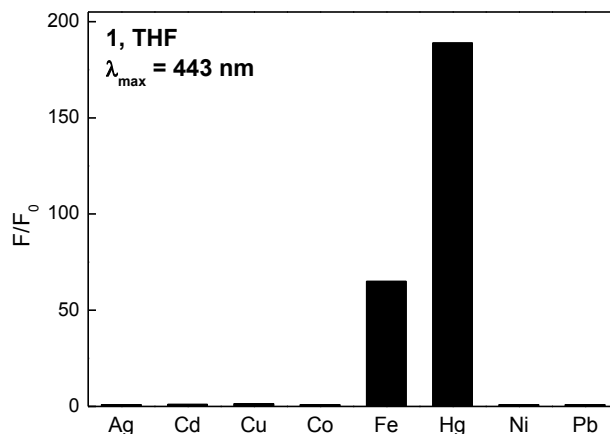


a)

b)

4.12 pav. Junginio **1** ir Hg druskos tirpalų mišinių fluorescencijos spektrų santykiniai intensyvumai (a) ir jų Job's kreivė (b), kur y ašyje atidėtas tirpalų fluorescencijos intensyvumo skirtumas.

Taip pat buvo aptiktas šių junginių fluorescencijos jautrumas Fe²⁺ jonams, kuris pasireiškė tokiu pačiu efektu - LE fluorescencijos intensyvumo augimu. Tačiau Fe²⁺ jonų nulemtas fluorescencijos augimas mažesnis - esant maksimaliai Fe²⁺ jonų koncentracijai (tokiai pačiai kaip ir Hg²⁺ tyrimų atveju) fluorescencijos intensyvumas augo iki 65 kartų.

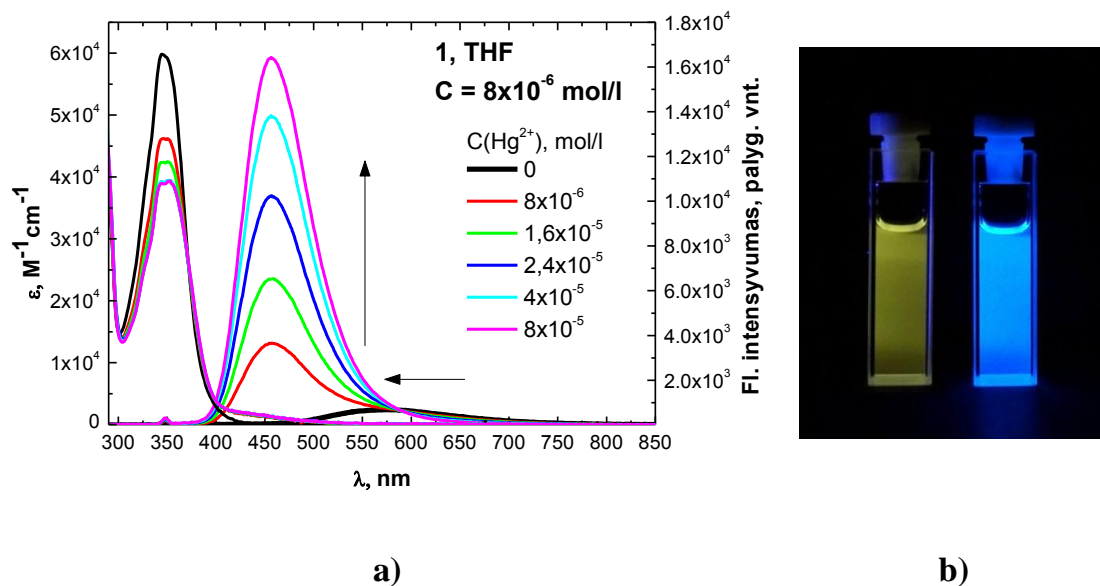


4.13 pav. Junginio **1** THF tirpalų fluorescencijos atsakas įvairių metalų jonams

4.13 paveikslas demonstruoja gyvsidabrio ir geležies jutimo selektyvumą kitų metalų atžvilgiu. Ag, Cd, Cu, Co, Ni ir Pb jonai praktiškai neturi įtakos fluorescencijos savybėms. Tai rodo, kad gyvsidabrio ir geležies kompleksavimasis su dimetilamino grupe yra specifinis. Detalesnę atsakymą apie jungimosi vietą duotų atlikti papildomi BMR spektroskopijos tyrimai.

4.2.2 Spalvinis metalų jonų jutimas

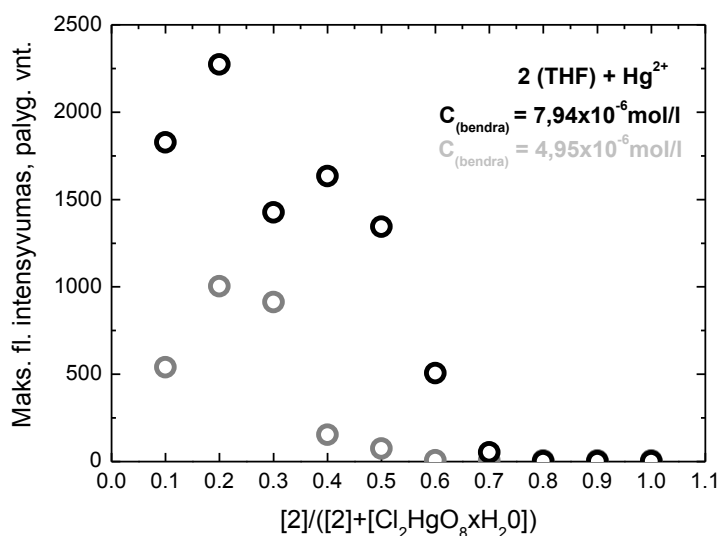
Junginio **2** fluorescencijos savybės leidžia stebėti metalų jonų jutimą pagal fluorescencijos spalvos pokytį. Jutiklio veikimo mechanizmas yra panašus į aprašytą 4.2.1 skyrelyje, tačiau čia stipresnė yra TICT būsenos fluorescencija, kuri, su tinkamais jonais, keičiasi į lokaliają fluorescenciją. Junginio **2** THF tirpalų su didėjančia Hg^{2+} jonų koncentracija sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 4.14 paveiksle.



4.14 pav. Junginio **2** praskiestųjų THF tirpalų su skirtinga metalų jonų koncentracija absoliutinė sugertis ir fluorescencijos spektrų santykinis intensyvumas (a) ir tirpalų fluorescencija be ir su gyvsidabrio jonais (b).

Čia taip pat matyti sugerties spektrų izobestinis taškas ties 372 nm, bei sugerties juostos ties 346 nm intensyvumo mažėjimas, didėjant Hg^{2+} jonų koncentracijai. Junginio **2** THF tirpalo be metalų jonų fluorescencijos spektre išryškėja TICT fluorescencijos juosta ties 575 nm. Didėjant Hg^{2+} jonų koncentracijai, mažėja fluorescencijos spektrų juostos ties 575 nm intensyvumas ir pastebimai auga lokaliosios fluorescencijos juostos ties 454 nm intensyvumas. Spalvos pokyčiai yra lengvai pastebimi akimi, taigi toks efektas yra palankus junginių taikymams fluorescencinams jutikliams, nes detekcija tampa galima ir nenaudojant sudėtingos tyrimų įrangos. Tirpalų fluorescencijos be Hg^{2+} jonų ir nuotraukos pateiktos 5 paveiksle.

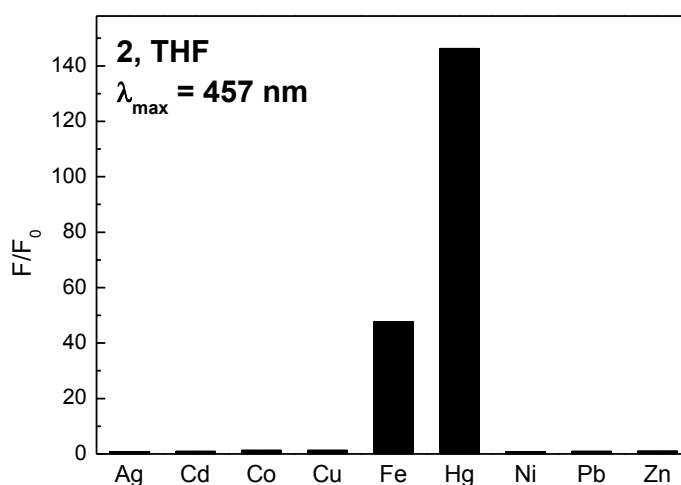
Job's metodu nustatyta kompleksų formavimosi stochiometrija. Buvo atlikti du eksperimentai, išlaikant skirtingas tirpalų koncentracijas. Panašiai, kaip ir junginio **1** atveju, didžiausias fluorescencijos pokytis stebimas jungiantis 1 junginio **2** molekulei su 4 Hg^{2+} jonais. Abi Job's kreivės vaizduojamos 4.15 paveiksle.



4.15 pav. Junginio **2** ir Hg druskos tirpalų mišinių fluorescencijos spektrų santykinių intensyvumų Job's kreivė.

Atlikti junginio **2** fluorescencijos savybių jautrumo kitų metalų katijonams tyrimai. Kaip ir **1** junginio atveju, panašūs fluorescencijos savybių

pokyčiai pastebėti Fe^{2+} jonams, tačiau taip pat, kaip ir **1** junginio atveju fluorescencijos augimas esant vienodoms maksimalioms jonų koncentracijoms su Fe^{2+} jonais pastebimai mažesnis: su Hg^{2+} jonais LE fluorescencijos intensyvumas išauga apie 145 kartus, o su Fe^{2+} jonais apie 48 kartus. Likusiems tirtiems katijonams junginio **2** fluorescencijos savybės nėra jautrios. Junginio **2** fluorescencijos stiprinimo efekto su įvairių metalų katijonais histograma vaizduojama 4.16 paveiksle.

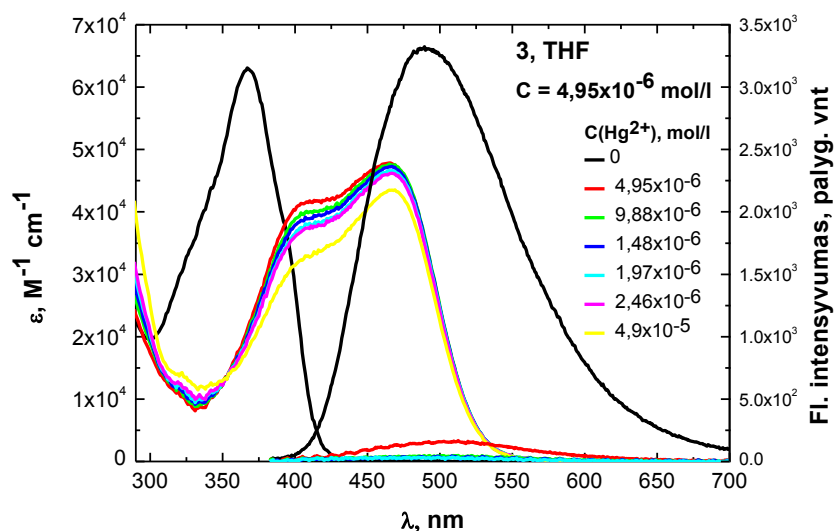


4.16 pav. Junginio **2** fluorescencijos stiprinimo efekto su įvairių metalų katijonais histograma.

4.2.3 Kompleksacija pagrindinėje būsenoje

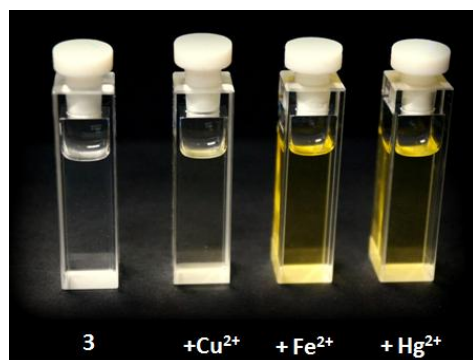
Šiame skyriuje aptariamas **3** junginio optinių savybių pokytis veikiant Hg^{2+} ir Fe^{2+} jonais. Fluorescencijos jutimo efektas ir mechanizmas šiuo atveju buvo skirtingas, nei pirmųjų dviejų junginių. Junginio **3** sugerties ir fluorescencijos spektrų pokyčiai, didinant Hg^{2+} jonų koncentraciją, vaizduojami 4.17 paveiksle. Itin ryškus Hg^{2+} jonų poveikis pastebimas **3** junginio THF tirpalų sugerties spektruose. Net su mažiausia Hg^{2+} jonų koncentracija sugerties spektras visiškai pakeičia savo formą ir padėtį. Šis pokytis pastebimas ir vizualiai. Junginio **3** tirpalų su skirtingais metalų jonais nuotrauka vaizduojama 4.18 paveiksle. Be to, Hg^{2+} jonai turi įtakos ir junginio

fluorescencijai - ji pastebimai slopinama, o ryškiausias efektas matomas jau su mažiausia Hg^{2+} jonų koncentracija. Šiuo atveju fluorescuojančios molekulės greičiausiai ima sudaryti stabilius kompleksus su metalų jonais jau pagrindinėje būsenoje.

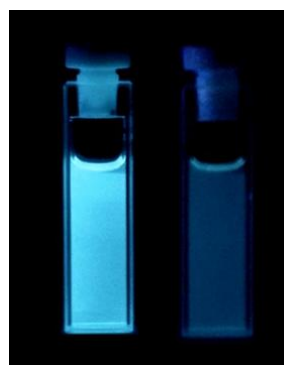


4.17 pav. Junginio **3** praskiestųjų THF tirpalų su skirtinga Hg^{2+} jonų koncentracija absoliutinė sugertis ir fluorescencijos spektrų santykinis intensyvumas

Matyti, kad du dimetilamino fragmentai lemia skirtingą kompleksų susidarymo stochiometriją. Efektyviausi sugerties pokyčiai pastebimi, kuomet viena junginio **3** molekulė kompleksuojasi su vienu metalo katijonu. Tai paaiškina ir labai ryškų fluorescencijos savybių pokytį net esant mažiausioms metalų jonų koncentracijoms.



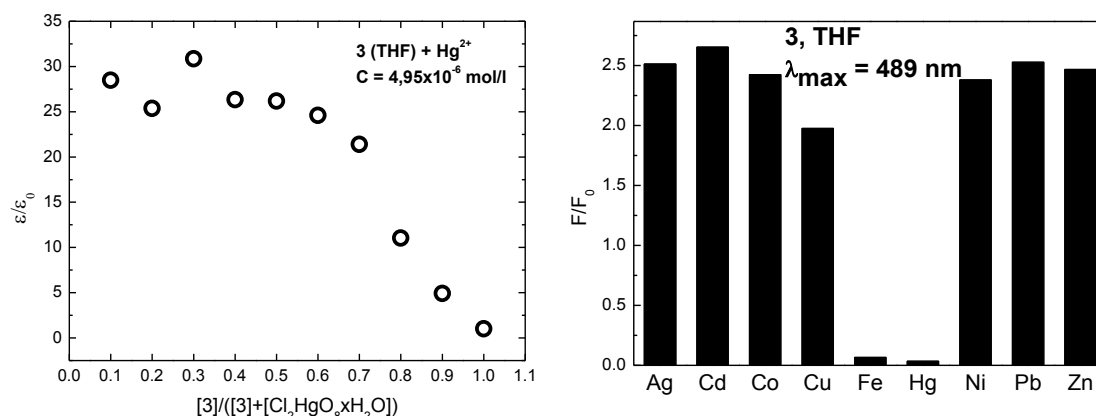
a)



b)

4.18 pav. Junginio **3** praskiestųjų THF tirpalų su skirtingų metalų jonais sugertis (a) ir fluorescencija be ir su gyvsidabrio jonais (b).

Kaip ir ankstesnių junginių atveju, pastebimas panašaus pobūdžio, bet mažesnio intensyvumo fluorescencijos savybių jautrumas Fe^{2+} jonams. Kitiems katijonams junginio THF praskiestųjų tirpalų optinės savybės nejautrios.



4.19 pav. Junginio **3** ir Hg druskos tirpalų mišinių fluorescencijos spektrų santykiniių intensyvumų Job's kreivė, bei fluorescencijos gesinimo su įvairiais metalų katijonais diagrama.

4.2.4 Išvados

Pirol[2,3-d]pirimidino ir pirimidino junginiai su donoriniu fenil-dimetilamino fragmentu demonstruoja gyvsidabrio ir geležies jonų fluorescencinio jutimo savybes. Šių junginių fluorescencinės savybės aiškinamos vidumolekulinės sąsukos nulemta krūvio pernašos reakcija, kurios sparta reaguoja į gyvsidabrio ir geležies jonus. Molekulių kompleksacija su šiais metalų jonais sukelia lokaliosios fluorescencijos išaugimą iki 200 kartų. Tokie fluorescencijos spektro pokyčiai yra selektyvūs Ag, Cd, Cu, Co, Ni ir Pb jonų fone ir gali būti panaudoti fluorescencinių jutiklių kūrimui.

Pirol-pirimidino junginys su konjuguotais etinų pakaitais ir dviem dimetilamino fragmentais demonstruoja kompleksų su gyvsidabrio ir geležies jonais formavimąsi jau pagrindinėje būsenoje. Ši sistema gali būti panaudota spalviniams metalų jonų jutikliams kurti.

Literatūros sąrašas

- [1] H. M. Zhigang Li, Zhigang Rick Li, *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. CRC Press, 2006.
- [2] J. C. S. Nicholas J. Turro, V. Ramamurthy, *Modern Molecular Photochemistry of Organic Molecules*. University Science Books, 2010.
- [3] H. Klauk, *Organic electronics: materials, manufacturing and applications*, vol. 46, no. 9. Wiley-VCH, 2006.
- [4] J. R. Lakowicz, *Principles of fluorescence spectroscopy*. Boston, MA, 2006.
- [5] C. P. Chan, Y. Bruemmel, M. Seydack, K. Sin, L. Wong, E. Merisko-Liversidge, D. Trau, and R. Renneberg, “Nanocrystal Biolabels with Releasable Fluorophores for Immunoassays,” *Anal. Chem.*, vol. 76, no. 13, pp. 3638–3645, Jul. 2004.
- [6] H.-J. Kim, J. Lee, T.-H. Kim, T. S. Lee, and J. Kim, “Highly Emissive Self-assembled Organic Nanoparticles having Dual Color Capacity for Targeted Immunofluorescence Labeling,” *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 6, pp. 1117–1121, Mar. 2008.
- [7] L. Wang, L. Dong, G.-R. Bian, L.-Y. Wang, T.-T. Xia, and H.-Q. Chen, “Using organic nanoparticle fluorescence to determine nitrite in water,” *Anal. Bioanal. Chem.*, vol. 382, no. 5, pp. 1300–1303, 2005.
- [8] J. Jang, J. Ha, and J. Cho, “Fabrication of Water-Dispersible Polyaniline-Poly(4-styrenesulfonate) Nanoparticles For Inkjet-Printed Chemical-Sensor Applications,” *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 13, pp. 1772–1775, Jul. 2007.
- [9] M. Kumar, V. Vij, and V. Bhalla, “Vapor-Phase Detection of Trinitrotoluene by AIEE-Active Hetero-oligophenylene-Based Carbazole Derivatives,” *Langmuir*, vol. 28, no. 33, pp. 12417–12421, Aug. 2012.
- [10] A. Undzėnas, *Organinių junginių fotonikos pagrindai*. Vilnius, 1999.
- [11] “Chem 322b Chapter 14.” [Online]. Available: <http://theswiki.wikidot.com/chem-322b-chapter-14>.
- [12] Y. Shirota and H. Kageyama, “Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices,” *Chem. Rev.*, vol. 107, no. 4, pp. 953–1010, 2007.

- [13] J.-L. Brédas, D. Beljonne, V. Coropceanu, and J. Cornil, "Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture," *Chem. Rev.*, vol. 104, no. 11, pp. 4971–5004, 2004.
- [14] J. R. Sheats, H. Antoniadis, M. Hueschen, W. Leonard, J. Miller, R. Moon, D. Roitman, and A. Stocking, "Organic Electroluminescent Devices," *Sci.*, vol. 273, no. 5277, pp. 884–888, Aug. 1996.
- [15] A. Higuchi and Y. Shirota, "Amorphous Molecular Materials: Synthesis and Properties of a Novel Starburst Molecule, 4,4',4''-Tri(N-Phenoxazinyl)Triphenylamine," *Mol. Cryst. Liq. Cryst. Sci. Technol. Sect. A. Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 242, no. 1, pp. 127–133, Mar. 1994.
- [16] J. P. Chen, H. Tanabe, X.-C. Li, T. Thoms, Y. Okamura, and K. Ueno, "Novel organic hole transport material with very high T_g for light-emitting diodes," *Synth. Met.*, vol. 132, no. 2, pp. 173–176, 2003.
- [17] K. R. Justin Thomas, J. T. Lin, Y.-T. Tao, and C.-W. Ko, "Light-emitting carbazole derivatives: potential electroluminescent materials," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 38, pp. 9404–9411, 2001.
- [18] N.-X. Hu, S. Xie, Z. Popovic, B. Ong, A.-M. Hor, and S. Wang, "5, 11-Dihydro-5, 11-di-1-naphthylindolo [3, 2-b] carbazole: Atropisomerism in a novel hole-transport molecule for organic light-emitting diodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 121, no. 21, pp. 5097–5098, 1999.
- [19] B.-X. Mi, P.-F. Wang, M.-W. Liu, H.-L. Kwong, N.-B. Wong, C.-S. Lee, and S.-T. Lee, "Thermally stable hole-transporting material for organic light-emitting diode: An isoindole derivative," *Chem. Mater.*, vol. 15, no. 16, pp. 3148–3151, 2003.
- [20] A. P. Kulkarni, C. J. Tonzola, A. Babel, and S. A. Jenekhe, "Electron transport materials for organic light-emitting diodes," *Chem. Mater.*, vol. 16, no. 23, pp. 4556–4573, 2004.
- [21] M. Pope and C. E. Swenberg, *Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers*. 1999.
- [22] C. Adachi, T. Tsutsui, and S. Saito, "Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 55, no. 15, pp. 1489–1491, 1989.
- [23] B. Schulz, B. Stiller, T. Zetzsche, G. Knochenhauer, R. Dietel, and L. Brehmer, "Characterization of 2,5-Di-p-Tolyl-1,3,4-oxadiazole Crystals by Atomic Force Microscopy," *Chem. Mater.*, vol. 7, no. 5, pp. 1041–1044, May 1995.

- [24] C. W. Tang and S. A. VanSlyke, "Organic electroluminescent diodes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 51, no. 12, pp. 913–915, 1987.
- [25] M. Thelakkat and H. Schmidt, "Low Molecular Weight and Polymeric Heterocyclics as Electron Transport / Hole-blocking Materials in Organic Light-emitting Diodes," vol. 442, pp. 429–442, 1998.
- [26] H. Shih, C. Lin, H. Shih, and C. Cheng, "High- Performance Blue Electroluminescent Devices Based on a Biaryl," *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 19, pp. 1409–1412, 2002.
- [27] Z. Gao, C. S. Lee, I. Bello, S. T. Lee, R.-M. Chen, T.-Y. Luh, J. Shi, and C. W. Tang, "Bright-blue electroluminescence from a silyl-substituted ter-(phenylene–vinylene) derivative," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 74, no. 6, pp. 865–867, 1999.
- [28] V. I. Adamovich, S. R. Cordero, P. I. Djurovich, A. Tamayo, M. E. Thompson, B. W. D'Andrade, and S. R. Forrest, "New charge-carrier blocking materials for high efficiency OLEDs," *Org. Electron.*, vol. 4, no. 2, pp. 77–87, 2003.
- [29] S. Naka, H. Okada, H. Onnagawa, and T. Tsutsui, "High electron mobility in bathophenanthroline," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 76, no. 2, pp. 197–199, 2000.
- [30] Ma. Baldo, S. Lamansky, Pe. Burrows, Me. Thompson, and Sr. Forrest, "Very high-efficiency green organic light-emitting devices based on electrophosphorescence," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 75, no. 1, pp. 4–6, 1999.
- [31] B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, and A. B. Chwang, "Operational stability of electrophosphorescent devices containing p and n doped transport layers," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 19, pp. 3858–3860, 2003.
- [32] A. Facchetti, "Semiconductors for organic transistors," *Mater. Today*, vol. 10, no. 3, pp. 28–37, 2007.
- [33] D. F. Barbe and C. R. Westgate, "Surface state parameters of metal-free phthalocyanine single crystals," *J. Phys. Chem. Solids*, vol. 31, no. 12, pp. 2679–2687, 1970.
- [34] Z. Bao, A. J. Lovinger, and A. Dodabalapur, "Highly ordered vacuum- deposited thin films of metallophthalocyanines and their applications in field- effect transistors," *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 1, pp. 42–44, 1997.
- [35] T. Someya, Y. Kato, T. Sekitani, S. Iba, Y. Noguchi, Y. Murase, H. Kawaguchi, and T. Sakurai, "Conformable, flexible, large-area networks

- of pressure and thermal sensors with organic transistor active matrixes,” *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, vol. 102, no. 35, pp. 12321–12325, 2005.
- [36] C. D. Dimitrakopoulos and P. R. L. Malenfant, “Organic thin film transistors for large area electronics,” *Adv. Mater.*, vol. 14, no. 2, p. 99, 2002.
- [37] S. Tatemichi, M. Ichikawa, T. Koyama, and Y. Taniguchi, “High mobility n-type thin-film transistors based on N, N'-ditridecyl perylene diimide with thermal treatments,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 89, no. 11, p. 112108, 2006.
- [38] C. Adachi, “Third-generation organic electroluminescence materials,” *Jpn. J. Appl. Phys.*, vol. 53, no. 6, 2014.
- [39] J. Shinar and R. Shinar, “Organic light-emitting devices (OLEDs) and OLED-based chemical and biological sensors: an overview,” *J. Phys. D. Appl. Phys.*, vol. 41, no. 13, p. 133001, 2008.
- [40] H. Yersin, *Highly Efficient OLEDs with Phosphorescent Materials*. 2008.
- [41] K. Müllen and U. Scherf, *Organic Light Emitting Devices: Synthesis, Properties and Applications*, vol. 51, no. 2. 2006.
- [42] Z. H. Kafafi, *Organic electroluminescence*. CRC Press, 2005.
- [43] J. Shinar, *Organic light-emitting devices: a survey*. 2004.
- [44] J. Kalinowski, *Organic light emitting diodes: Principles, Characteristics & Processes*. 2005.
- [45] B. Hirani, J. Li, P. I. Djurovich, M. Yousufuddin, J. Oxgaard, P. Persson, S. R. Wilson, R. Bau, W. A. Goddard, and M. E. Thompson, “Cyclometallated iridium and platinum complexes with noninnocent ligands,” *Inorg. Chem.*, vol. 46, no. 10, pp. 3865–3875, 2007.
- [46] C. Adachi, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, “Nearly 100% internal phosphorescence efficiency in an organic light-emitting device,” *J. Appl. Phys.*, vol. 90, no. 10, pp. 5048–5051, 2001.
- [47] M. Ikai, S. Tokito, Y. Sakamoto, T. Suzuki, and Y. Taga, “Highly efficient phosphorescence from organic light-emitting devices with an exciton-block layer,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 2, pp. 156–158, 2001.
- [48] H. Yersin, “Triplet Emitters for OLED Applications. Mechanisms of Exciton Trapping and Control of Emission Properties,” in *Transition*

- Metal and Rare Earth Compounds SE - 1*, vol. 241, Springer Berlin Heidelberg, 2004, pp. 1–26.
- [49] M. A. Baldo, D. F. O'brien, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Excitonic singlet-triplet ratio in a semiconducting organic thin film," *Phys. Rev. B*, vol. 60, no. 20, p. 14422, 1999.
- [50] Y. Tao, K. Yuan, T. Chen, P. Xu, H. Li, R. Chen, C. Zheng, L. Zhang, and W. Huang, "Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 47, pp. 7931–7958, 2014.
- [51] K. Kim, C. Moon, J. Lee, S. Kim, and J. Kim, "Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes with Phosphorescent Emitters Having High Quantum Yield and Horizontal Orientation of Transition Dipole Moments," *Adv. Mater.*, vol. 26, no. 23, pp. 3844–3847, 2014.
- [52] C. W. Lee and J. Y. Lee, "Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido [2, 3-b] indole Derivatives as Host Materials," *Adv. Mater.*, vol. 25, no. 38, pp. 5450–5454, 2013.
- [53] "CO-ORDINATE (DATIVE COVALENT) BONDING." [Online]. Available: <http://www.chemguide.co.uk/atoms/bonding/dative.html>.
- [54] L. Flamigni, A. Barbieri, C. Sabatini, B. Ventura, and F. Barigelletti, "Photochemistry and photophysics of coordination compounds: iridium," in *Photochemistry and Photophysics of Coordination Compounds II*, Springer, 2007, pp. 143–203.
- [55] A. B. Tamayo, S. Garon, T. Sajoto, P. I. Djurovich, I. M. Tsyba, R. Bau, and M. E. Thompson, "Cationic bis-cyclometalated iridium (III) diimine complexes and their use in efficient blue, green, and red electroluminescent devices," *Inorg. Chem.*, vol. 44, no. 24, pp. 8723–8732, 2005.
- [56] C. Yang, Y. Cheng, Y. Chi, C. Hsu, F. Fang, K. Wong, P. Chou, C. Chang, M. Tsai, and C. Wu, "Blue-Emitting Heteroleptic Iridium (III) Complexes Suitable for High-Efficiency Phosphorescent OLEDs," *Angew. Chemie*, vol. 119, no. 14, pp. 2470–2473, 2007.
- [57] S. Su, E. Gonmori, H. Sasabe, and J. Kido, "Highly efficient organic blue-and white-light-emitting devices having a carrier-and exciton-confining structure for reduced efficiency roll-off," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 21, pp. 4189–4194, 2008.

- [58] H. Sasabe, E. Gonmori, T. Chiba, Y.-J. Li, D. Tanaka, S.-J. Su, T. Takeda, Y.-J. Pu, K. Nakayama, and J. Kido, "Wide-energy-gap electron-transport materials containing 3, 5-dipyridylphenyl moieties for an ultra high efficiency blue organic light-emitting device," *Chem. Mater.*, vol. 20, no. 19, pp. 5951–5953, 2008.
- [59] Y. You and S. Y. Park, "Phosphorescent iridium (III) complexes: toward high phosphorescence quantum efficiency through ligand control," *Dalt. Trans.*, no. 8, pp. 1267–1282, 2009.
- [60] K. A. King, P. J. Spellane, and R. J. Watts, "Excited-state properties of a triply ortho-metalated iridium (III) complex," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 107, no. 5, pp. 1431–1432, 1985.
- [61] B. Ma, D. B. Knowles, C. S. Brown, D. Murphy, and M. E. Thompson, "Organic light emitting materials and devices." Google Patents, 03-Feb-2004.
- [62] R. J. Holmes, S. R. Forrest, Y.-J. Tung, R. C. Kwong, J. J. Brown, S. Garon, and M. E. Thompson, "Blue organic electrophosphorescence using exothermic host–guest energy transfer," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 82, no. 15, pp. 2422–2424, 2003.
- [63] S. Tokito, T. Iijima, Y. Suzuri, H. Kita, T. Tsuzuki, and F. Sato, "Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 3, pp. 569–571, 2003.
- [64] C. Adachi, R. C. Kwong, P. Djurovich, V. Adamovich, M. A. Baldo, M. E. Thompson, and S. R. Forrest, "Endothermic energy transfer: A mechanism for generating very efficient high-energy phosphorescent emission in organic materials," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 79, no. 13, pp. 2082–2084, 2001.
- [65] R. J. Holmes, B. W. D'Andrade, S. R. Forrest, X. Ren, J. Li, and M. E. Thompson, "Efficient, deep-blue organic electrophosphorescence by guest charge trapping," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 83, no. 18, pp. 3818–3820, 2003.
- [66] S. J. Yeh, M. F. Wu, C. T. Chen, Y. H. Song, Y. Chi, M. H. Ho, S. F. Hsu, and C. H. Chen, "New dopant and host materials for blue-light-emitting phosphorescent organic electroluminescent devices," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 3, pp. 285–289, 2005.
- [67] C. Adachi, M. A. Baldo, S. R. Forrest, and M. E. Thompson, "High-efficiency organic electrophosphorescent devices with tris (2-

- phenylpyridine) iridium doped into electron-transporting materials,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 77, no. 6, pp. 904–906, 2000.
- [68] J. Partee, E. L. Frankevich, B. Uhlhorn, J. Shinar, Y. Ding, and T. J. Barton, “Delayed fluorescence and triplet-triplet annihilation in π -conjugated polymers,” *Phys. Rev. Lett.*, vol. 82, no. 18, p. 3673, 1999.
- [69] D. Chaudhuri, E. Sigmund, A. Meyer, L. Röck, P. Klemm, S. Lautenschlager, A. Schmid, S. R. Yost, T. Van Voorhis, and S. Bange, “Metal-Free OLED Triplet Emitters by Side-Stepping Kasha’s Rule,” *Angew. Chemie*, vol. 125, no. 50, pp. 13691–13694, 2013.
- [70] W. Li, D. Liu, F. Shen, D. Ma, Z. Wang, T. Feng, Y. Xu, B. Yang, and Y. Ma, “A Twisting Donor-Acceptor Molecule with an Intercrossed Excited State for Highly Efficient, Deep-Blue Electroluminescence,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 22, no. 13, pp. 2797–2803, 2012.
- [71] W. Li, Y. Pan, R. Xiao, Q. Peng, S. Zhang, D. Ma, F. Li, F. Shen, Y. Wang, and B. Yang, “Employing ~ 100% Excitons in OLEDs by Utilizing a Fluorescent Molecule with Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State,” *Adv. Funct. Mater.*, vol. 24, no. 11, pp. 1609–1614, 2014.
- [72] Y. Pan, W. Li, S. Zhang, L. Yao, C. Gu, H. Xu, B. Yang, and Y. Ma, “High Yields of Singlet Excitons in Organic Electroluminescence through Two Paths of Cold and Hot Excitons,” *Adv. Opt. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 510–515, 2014.
- [73] L. Yao, S. Zhang, R. Wang, W. Li, F. Shen, B. Yang, and Y. Ma, “Highly Efficient Near-Infrared Organic Light-Emitting Diode Based on a Butterfly-Shaped Donor–Acceptor Chromophore with Strong Solid-State Fluorescence and a Large Proportion of Radiative Excitons,” *Angew. Chemie*, vol. 126, no. 8, pp. 2151–2155, 2014.
- [74] S. Zhang, W. Li, L. Yao, Y. Pan, F. Shen, R. Xiao, B. Yang, and Y. Ma, “Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electrofluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor–acceptor structure,” *Chem. Commun.*, vol. 49, no. 96, pp. 11302–11304, 2013.
- [75] Q. Zhang, Q. Zhou, Y. Cheng, L. Wang, D. Ma, X. Jing, and F. Wang, “Highly Efficient Green Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Based on CuI Complexes,” *Adv. Mater.*, vol. 16, no. 5, pp. 432–436, 2004.

- [76] H. Uoyama, K. Goushi, K. Shizu, H. Nomura, and C. Adachi, "Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence," *Nature*, vol. 492, no. 7428, pp. 234–238, 2012.
- [77] R. Czerwieniec, K. Kowalski, and H. Yersin, "Highly efficient thermally activated fluorescence of a new rigid Cu (I) complex [Cu (dmp)(phanephos)]⁺," *Dalt. Trans.*, vol. 42, no. 27, pp. 9826–9830, 2013.
- [78] X.-L. Chen, R. Yu, Q.-K. Zhang, L.-J. Zhou, X.-Y. Wu, Q. Zhang, and C.-Z. Lu, "Rational design of strongly blue-emitting cuprous complexes with thermally activated delayed fluorescence and application in solution-processed OLEDs," *Chem. Mater.*, vol. 25, no. 19, pp. 3910–3920, 2013.
- [79] M. Osawa, I. Kawata, R. Ishii, S. Igawa, M. Hashimoto, and M. Hoshino, "Application of neutral d 10 coinage metal complexes with an anionic bidentate ligand in delayed fluorescence-type organic light-emitting diodes," *J. Mater. Chem. C*, vol. 1, no. 28, pp. 4375–4383, 2013.
- [80] P. M. Borsenberger and D. S. Weiss, *Organic photoreceptors for imaging systems*, vol. 39. M. Dekker New York, 1993.
- [81] R. O. Loutfy, A.-M. Hor, C.-K. Hsiao, G. Baranyi, and P. Kazmaier, "Organic photoconductive materials," *Pure Appl. Chem.*, vol. 60, no. 7, pp. 1047–1054, 1988.
- [82] P. M. Borsenberger, *Organic photoreceptors for xerography*, vol. 59. CRC Press, 1998.
- [83] K. Y. Law, "Organic photoconductive materials: recent trends and developments," *Chem. Rev.*, vol. 93, no. 1, pp. 449–486, 1993.
- [84] C. Huang, S. Barlow, and S. R. Marder, "Perylene-3, 4, 9, 10-tetracarboxylic acid diimides: synthesis, physical properties, and use in organic electronics," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 8, pp. 2386–2407, 2011.
- [85] C. G. Claessens, U. Hahn, and T. Torres, "Phthalocyanines: from outstanding electronic properties to emerging applications," *Chem. Rec.*, vol. 8, no. 2, pp. 75–97, 2008.
- [86] N. Espinosa, M. Hösel, D. Angmo, and F. C. Krebs, "Solar cells with one-day energy payback for the factories of the future," *Energy Environ. Sci.*, vol. 5, no. 1, pp. 5117–5132, 2012.

- [87] B. Azzopardi, C. J. M. Emmott, A. Urbina, F. C. Krebs, J. Mutale, and J. Nelson, "Economic assessment of solar electricity production from organic-based photovoltaic modules in a domestic environment," *Energy Environ. Sci.*, vol. 4, no. 10, pp. 3741–3753, 2011.
- [88] S. R. Forrest, "The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic," *Nature*, vol. 428, no. 6986, pp. 911–918, 2004.
- [89] W. Cao and J. Xue, "Recent progress in organic photovoltaics: device architecture and optical design," *Energy Environ. Sci.*, vol. 7, no. 7, pp. 2123–2144, 2014.
- [90] W. C. H. Choy, "Organic Solar Cells," 2013.
- [91] S. Pfuetzner, J. Meiss, A. Petrich, M. Riede, and K. Leo, "Improved bulk heterojunction organic solar cells employing C 70 fullerenes," *Appl. Phys. Lett.*, vol. 94, no. 22, p. 223307, 2009.
- [92] D. Schlettwein, D. Wöhrle, E. Karmann, and U. Melville, "Conduction type of substituted tetraazaporphyrins and perylene tetracarboxylic acid diimides as detected by thermoelectric power measurements," *Chem. Mater.*, vol. 6, no. 1, pp. 3–6, 1994.
- [93] W. Zhao, J. P. Mudrick, Y. Zheng, W. T. Hammond, Y. Yang, and J. Xue, "Enhancing photovoltaic response of organic solar cells using a crystalline molecular template," *Org. Electron.*, vol. 13, no. 1, pp. 129–135, 2012.
- [94] "National Center for Photovoltaics." [Online]. Available: <http://www.nrel.gov/ncpv/>.
- [95] G. Yu, J. Gao, J. C. Hummelen, F. Wudl, and A. J. Heeger, "Polymer photovoltaic cells: enhanced efficiencies via a network of internal donor-acceptor heterojunctions," *Sci. Pap. Ed.*, vol. 270, no. 5243, pp. 1789–1790, 1995.
- [96] J. J. M. Halls, C. A. Walsh, N. C. Greenham, E. A. Marseglia, R. H. Friend, S. C. Moratti, and A. B. Holmes, "Efficient photodiodes from interpenetrating polymer networks," 1995.
- [97] J. You, L. Dou, K. Yoshimura, T. Kato, K. Ohya, T. Moriarty, K. Emery, C.-C. Chen, J. Gao, and G. Li, "A polymer tandem solar cell with 10.6% power conversion efficiency," *Nat. Commun.*, vol. 4, p. 1446, 2013.
- [98] N. Blouin, A. Michaud, and M. Leclerc, "A low-bandgap poly (2, 7-carbazole) derivative for use in high-performance solar cells," *Adv. Mater.*, vol. 19, no. 17, pp. 2295–2300, 2007.

- [99] Y. Liang, Z. Xu, J. Xia, S. Tsai, Y. Wu, G. Li, C. Ray, and L. Yu, "For the bright future—bulk heterojunction polymer solar cells with power conversion efficiency of 7.4%," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 20, pp. E135–E138, 2010.
- [100] D. Mühlbacher, M. Scharber, M. Morana, Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, and C. Brabec, "High photovoltaic performance of a low-bandgap polymer," *Adv. Mater.*, vol. 18, no. 21, pp. 2884–2889, 2006.
- [101] Z. Zhu, D. Waller, R. Gaudiana, M. Morana, D. Mühlbacher, M. Scharber, and C. Brabec, "Panchromatic conjugated polymers containing alternating donor/acceptor units for photovoltaic applications," *Macromolecules*, vol. 40, no. 6, pp. 1981–1986, 2007.
- [102] H. Chen, J. Hou, A. E. Hayden, H. Yang, K. N. Houk, and Y. Yang, "Silicon Atom Substitution Enhances Interchain Packing in a Thiophene-Based Polymer System," *Adv. Mater.*, vol. 22, no. 3, pp. 371–375, 2010.
- [103] T.-Y. Chu, J. Lu, S. Beaupré, Y. Zhang, J.-R. Pouliot, S. Wakim, J. Zhou, M. Leclerc, Z. Li, and J. Ding, "Bulk heterojunction solar cells using thieno [3, 4-c] pyrrole-4, 6-dione and dithieno [3, 2-b: 2', 3'-d] silole copolymer with a power conversion efficiency of 7.3%," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 133, no. 12, pp. 4250–4253, 2011.
- [104] L. Bürgi, M. Turbiez, R. Pfeiffer, F. Bienewald, H. Kirner, and C. Winnemisser, "High-Mobility Ambipolar Near-Infrared Light-Emitting Polymer Field-Effect Transistors," *Adv. Mater.*, vol. 20, no. 11, pp. 2217–2224, 2008.
- [105] A. P. Zoombelt, S. G. J. Mathijssen, M. G. R. Turbiez, M. M. Wienk, and R. A. J. Janssen, "Small band gap polymers based on diketopyrrolopyrrole," *J. Mater. Chem.*, vol. 20, no. 11, pp. 2240–2246, 2010.
- [106] E. Kozma and M. Catellani, "Perylene diimides based materials for organic solar cells," *Dye. Pigment.*, vol. 98, no. 1, pp. 160–179, 2013.
- [107] S. Shoaee, Z. An, X. Zhang, S. Barlow, S. R. Marder, W. Duffy, M. Heeney, I. McCulloch, and J. R. Durrant, "Charge photogeneration in polythiophene–perylene diimide blend films," *Chem. Commun.*, no. 36, pp. 5445–5447, 2009.
- [108] I. A. Howard, F. Laquai, P. E. Keivanidis, R. H. Friend, and N. C. Greenham, "Perylene tetracarboxydiimide as an electron acceptor in

- organic solar cells: a study of charge generation and recombination,” *J. Phys. Chem. C*, vol. 113, no. 50, pp. 21225–21232, 2009.
- [109] J. Hou and X. Guo, “Active layer materials for organic solar cells,” in *Organic Solar Cells*, Springer, 2013, pp. 17–42.
- [110] M. K. Nazeeruddin, A. Kay, I. Rodicio, R. Humphry-Baker, E. Müller, P. Liska, N. Vlachopoulos, and M. Grätzel, “Conversion of light to electricity by cis-X₂bis (2, 2'-bipyridyl-4, 4'-dicarboxylate) ruthenium (II) charge-transfer sensitizers (X= Cl-, Br-, I-, CN-, and SCN-) on nanocrystalline titanium dioxide electrodes,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 115, no. 14, pp. 6382–6390, 1993.
- [111] M. K. Nazeeruddin, P. Pechy, T. Renouard, S. M. Zakeeruddin, R. Humphry-Baker, P. Comte, P. Liska, L. Cevey, E. Costa, and V. Shklover, “Engineering of efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 8, pp. 1613–1624, 2001.
- [112] M. Grätzel, “Dye-sensitized solar cells,” *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.*, vol. 4, no. 2, pp. 145–153, 2003.
- [113] A. F. Pozharskii, A. Soldatenkov, and A. R. Katritzky, *Heterocycles in Life and Society*. 2011.
- [114] C. Funk, *The vitamins*. Williams & Wilkins, 1922.
- [115] O. T. Avery, C. M. MacLeod, and M. McCarty, “Studies on the chemical nature of the substance inducing transformation of pneumococcal types induction of transformation by a desoxyribonucleic acid fraction isolated from pneumococcus type III,” *J. Exp. Med.*, vol. 79, no. 2, pp. 137–158, 1944.
- [116] J. D. Watson and F. H. C. Crick, “Molecular structure of nucleic acids,” *Nature*, vol. 171, no. 4356, pp. 737–738, 1953.
- [117] M. R. Gill, J. Garcia-Lara, S. J. Foster, C. Smythe, G. Battaglia, and J. A. Thomas, “A ruthenium (II) polypyridyl complex for direct imaging of DNA structure in living cells,” *Nat. Chem.*, vol. 1, no. 8, pp. 662–667, 2009.
- [118] D.-L. Ma, C.-M. Che, and S.-C. Yan, “Platinum (II) complexes with dipyrrophenazine ligands as human telomerase inhibitors and luminescent probes for G-quadruplex DNA,” *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 131, no. 5, pp. 1835–1846, 2008.

- [119] J. B. Wiesner, B. G. Ugarkar, A. J. Castellino, J. Barankiewicz, D. P. Dumas, H. E. Gruber, A. C. Foster, and M. D. Erion, "Adenosine kinase inhibitors as a novel approach to anticonvulsant therapy," *J. Pharmacol. Exp. Ther.*, vol. 289, no. 3, pp. 1669–1677, 1999.
- [120] D. J. Calderwood, D. N. Johnston, R. Munschauer, and P. Rafferty, "Pyrrolo [2, 3-d] pyrimidines containing diverse N-7 substituents as potent inhibitors of Lck," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 12, no. 12, pp. 1683–1686, 2002.
- [121] E. Altmann, M. Missbach, J. Green, M. Šušá, H.-A. Wagenknecht, and L. Widler, "7-Pyrrolidinyl- and 7-piperidinyl-5-aryl-pyrrolo [2, 3-d] pyrimidines—potent inhibitors of the tyrosine kinase c-Src," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 853–856, 2001.
- [122] L. Widler, J. Green, M. Missbach, M. Šušá, and E. Altmann, "7-Alkyl- and 7-Cycloalkyl-5-aryl-pyrrolo[2,3-d]pyrimidines—potent inhibitors of the tyrosine kinase c-Src," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 11, no. 6, pp. 849–852, Mar. 2001.
- [123] H.-S. Choi, Z. Wang, W. Richmond, X. He, K. Yang, T. Jiang, D. Karanewsky, X. Gu, V. Zhou, Y. Liu, J. Che, C. C. Lee, J. Caldwell, T. Kanazawa, I. Umemura, N. Matsuura, O. Ohmori, T. Honda, N. Gray, and Y. He, "Design and synthesis of 7H-pyrrolo[2,3-d]pyrimidines as focal adhesion kinase inhibitors. Part 2.," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 16, no. 10, pp. 2689–92, May 2006.
- [124] C. M. Harris, A. M. Ericsson, M. A. Argiriadi, C. Barberis, D. W. Borhani, A. Burchat, D. J. Calderwood, G. A. Cunha, R. W. Dixon, and K. E. Frank, "2, 4-Diaminopyrimidine MK2 inhibitors. Part II: Structure-based inhibitor optimization," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 20, no. 1, pp. 334–337, 2010.
- [125] C. L. Gibson, J. K. Huggan, A. Kennedy, L. Kiefer, J. H. Lee, C. J. Suckling, C. Clements, A. L. Harvey, W. N. Hunter, and L. B. Tulloch, "Diversity oriented syntheses of fused pyrimidines designed as potential antifolates," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 7, no. 9, pp. 1829–1842, 2009.
- [126] S. Hess, C. E. Müller, W. Frobenius, U. Reith, K.-N. Klotz, and K. Eger, "7-Deazaadenines bearing polar substituents: structure-activity relationships of new A1 and A3 adenosine receptor antagonists," *J. Med. Chem.*, vol. 43, no. 24, pp. 4636–4646, 2000.
- [127] P. Nauš, R. Pohl, I. Votruba, P. Džubák, M. Hajdúch, R. Ameral, G. Birkuš, T. Wang, A. S. Ray, and R. Mackman, "6-(Het) aryl-7-

- deazapurine ribonucleosides as novel potent cytostatic agents,” *J. Med. Chem.*, vol. 53, no. 1, pp. 460–470, 2009.
- [128] M.-H. Jung, H. Kim, W.-K. Choi, M. I. El-Gamal, J.-H. Park, K. H. Yoo, T. B. Sim, S. H. Lee, D. Baek, and J.-M. Hah, “Synthesis of pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine derivatives and their antiproliferative activity against melanoma cell line,” *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 19, no. 23, pp. 6538–6543, 2009.
- [129] F. Seela and H. Steker, “Synthese von 2'-Desoxyribofuranosiden des 7H-Pyrrolo [2, 3-d]-pyrimidins: Einfluß des C-2-Substituenten auf die Fluoreszenz,” *Liebigs Ann. der Chemie*, vol. 1984, no. 10, pp. 1719–1730, 1984.
- [130] D. A. Berry, K.-Y. Jung, D. S. Wise, A. D. Sercel, W. H. Pearson, H. Mackie, J. B. Randolph, and R. L. Somers, “Pyrrolo-dC and pyrrolo-C: fluorescent analogs of cytidine and 2'-deoxycytidine for the study of oligonucleotides,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 45, no. 11, pp. 2457–2461, 2004.
- [131] J. S. Pudlo, M. R. Nassiri, E. R. Kern, L. L. Wotring, J. C. Drach, and L. B. Townsend, “Synthesis, antiproliferative, and antiviral activity of certain 4-substituted and 4, 5-disubstituted 7-[(1, 3-dihydroxy-2-propoxy) methyl] pyrrolo [2, 3-d] pyrimidines,” *J. Med. Chem.*, vol. 33, no. 7, pp. 1984–1992, 1990.
- [132] S. M. Bennett, N. B. Nghe, and K. K. Ogilvie, “Synthesis and antiviral activity of some acyclic and C-acyclic pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine nucleoside analogs,” *J. Med. Chem.*, vol. 33, no. 8, pp. 2162–2173, 1990.
- [133] C. Shih, V. J. Chen, L. S. Gossett, S. B. Gates, W. C. MacKellar, L. L. Habeck, K. A. Shackelford, L. G. Mendelsohn, D. J. Soose, and V. F. Patel, “LY231514, a pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine-based antifolate that inhibits multiple folate-requiring enzymes,” *Cancer Res.*, vol. 57, no. 6, pp. 1116–1123, 1997.
- [134] M. S. Mohamed, R. Kamel, and S. S. Fatahala, “Synthesis and biological evaluation of some thio containing pyrrolo [2, 3-d] Pyrimidine derivatives for their anti-inflammatory and anti-microbial activities,” *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 7, pp. 2994–3004, 2010.
- [135] S. Tumkevicius, J. Dodonova, K. Kazlauskas, V. Masevicius, L. Skardziute, and S. Jursenas, “Synthesis and photophysical properties of oligoarylenes with a pyrrolo[2,3-d]pyrimidine core,” *Tetrahedron Lett.*, vol. 51, no. 30, pp. 3902–3906, 2010.

- [136] J. Dodonova, L. Skardziute, K. Kazlauskas, S. Jursenas, and S. Tumkevicius, "Synthesis of 4-aryl-, 2,4-diaryl- and 2,4,7-triarylpurrolo[2,3-d] pyrimidines by a combination of the Suzuki cross-coupling and N-arylation reactions," *Tetrahedron*, vol. 68, no. 1, pp. 329–339, 2012.
- [137] Q. Meng, D. H. Kim, X. Bai, L. Bi, N. J. Turro, and J. Ju, "Design and synthesis of a photocleavable fluorescent nucleotide 3'-O-allyl-dGTP-PC-Bodipy-FL-510 as a reversible terminator for DNA sequencing by synthesis," *J. Org. Chem.*, vol. 71, no. 8, pp. 3248–3252, 2006.
- [138] J. Riedl, P. Horáková, P. Šebest, R. Pohl, L. Havran, M. Fojta, and M. Hocek, "Tetrathiafulvalene-Labelled Nucleosides and Nucleoside Triphosphates: Synthesis, Electrochemistry and the Scope of Their Polymerase Incorporation into DNA," *European J. Org. Chem.*, vol. 2009, no. 21, pp. 3519–3525, 2009.
- [139] M. Singer and A. Jäschke, "Reversibly photoswitchable nucleosides: synthesis and photochromic properties of diarylethene-functionalized 7-deazaadenosine derivatives," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 132, no. 24, pp. 8372–8377, 2010.
- [140] a P. de Silva, T. S. Moody, and G. D. Wright, "Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors as potent analytical tools.," *Analyst*, vol. 134, no. 12, pp. 2385–2393, 2009.
- [141] V. D. Suryawanshi, A. H. Gore, P. R. Dongare, P. V Anbhule, S. R. Patil, and G. B. Kolekar, "A novel pyrimidine derivative as a fluorescent chemosensor for highly selective detection of aluminum (III) in aqueous media," *Spectrochim. Acta Part A Mol. Biomol. Spectrosc.*, vol. 114, pp. 681–686, 2013.
- [142] Y.-C. Wu, H.-J. Li, and H.-Z. Yang, "A sensitive and highly selective fluorescent sensor for In³⁺," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 8, no. 15, pp. 3394–3397, 2010.
- [143] and D. J. F. M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Had, "Gaussian 09, Revision D.01." Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [144] "A Guide to Recording Fluorescence Quantum Yields." [Online]. Available: <http://www.horiba.com/scientific/products/fluorescence-spectroscopy/application-notes/quantum-yields/>.

- [145] K. Kazlauskas, “Absoliutinės kvantinės išėigos nustatymas naudojant integruojančią sferą.” 2007.
- [146] J. C. de Mello, H. F. Wittmann, and R. H. Friend, “An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency,” *Adv. Mater.*, vol. 9, no. 3, pp. 230–232, 1997.
- [147] M. Wahl and R. Erdmann, “Time-correlated single photon counting in fluorescence lifetime analysis,” *Photonik* 1–2/2000, 2000.
- [148] “http://www.mpip-mainz.mpg.de/65134/Time_Resolved_Photoluminescence_Spectroscopy.” [Online]. Available: http://www.mpip-mainz.mpg.de/65134/Time_Resolved_Photoluminescence_Spectroscopy
- [149] C. C. Wu, Y. T. Lin, H. H. Chiang, T. Y. Cho, C. W. Chen, K. T. Wong, Y. L. Liao, G. H. Lee, and S. M. Peng, “Highly bright blue organic light-emitting devices using spirobifluorene-cored conjugated compounds,” *Appl. Phys. Lett.*, vol. 81, no. 4, pp. 577–579, 2002.
- [150] S.-J. Su, C. Cai, and J. Kido, “RGB phosphorescent organic light-emitting diodes by using host materials with heterocyclic cores: Effect of nitrogen atom orientations,” *Chem. Mater.*, vol. 23, no. 2, pp. 274–284, 2010.
- [151] G. Hughes, C. Wang, A. S. Batsanov, M. Fern, S. Frank, M. R. Bryce, I. F. Perepichka, A. P. Monkman, and B. P. Lyons, “New pyrimidine- and fluorene-containing oligo (arylene)s: synthesis, crystal structures, optoelectronic properties and a theoretical study,” *Org. Biomol. Chem.*, vol. 1, no. 17, pp. 3069–3077, 2003.
- [152] C. Hadad, S. Achelle, I. López-Solera, J. C. García-Martínez, and J. Rodríguez-López, “Metal cation complexation studies of 4-arylvinyl-2,6-di (pyridin-2-yl) pyrimidines: Effect on the optical properties,” *Dye. Pigment.*, vol. 97, no. 1, pp. 230–237, 2013.
- [153] S. S. Mati, S. Chall, S. Konar, S. Rakshit, and S. C. Bhattacharya, “Pyrimidine-based fluorescent zinc sensor: Photo-physical characteristics, quantum chemical interpretation and application in real samples,” *Sensors Actuators, B Chem.*, vol. 201, pp. 204–212, 2014.
- [154] J. Weng, Q. Mei, Q. Ling, Q. Fan, and W. Huang, “A new colorimetric and fluorescent ratiometric sensor for Hg²⁺ based on 4-pyren-1-yl-pyrimidine,” *Tetrahedron*, vol. 68, no. 14, pp. 3129–3134, 2012.

- [155] A. Petitjean, R. G. Khoury, N. Kyritsakas, and J.-M. Lehn, "Dynamic devices. Shape switching and substrate binding in ion-controlled nanomechanical molecular tweezers," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 126, no. 21, pp. 6637–6647, 2004.
- [156] M. L. Rahman, G. Hegde, M. M. Yusoff, M. N. F. A. Malek, H. T. Srinivasa, and S. Kumar, "New pyrimidine-based photo-switchable bent-core liquid crystals," *New J. Chem.*, vol. 37, no. 8, pp. 2460–2467, 2013.
- [157] V. F. Petrov, "Pyrimidine as a structural fragment in calamitic liquid crystals," *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, vol. 457, no. 1, pp. 121–149, 2006.
- [158] S.-W. Chiu, L.-Y. Lin, H.-W. Lin, Y.-H. Chen, Z.-Y. Huang, Y.-T. Lin, F. Lin, Y.-H. Liu, and K.-T. Wong, "A donor–acceptor–acceptor molecule for vacuum-processed organic solar cells with a power conversion efficiency of 6.4%," *Chem. Commun.*, vol. 48, no. 13, pp. 1857–1859, 2012.
- [159] E. V Verbitskiy, E. M. Cheprakova, J. O. Subbotina, A. V Schepochkin, P. A. Slepukhin, G. L. Rusinov, V. N. Charushin, O. N. Chupakhin, N. I. Makarova, and A. V Metelitsa, "Synthesis, spectral and electrochemical properties of pyrimidine-containing dyes as photosensitizers for dye-sensitized solar cells," *Dye. Pigment.*, vol. 100, pp. 201–214, 2014.
- [160] L.-Y. Lin, C.-H. Tsai, K.-T. Wong, T.-W. Huang, C.-C. Wu, S.-H. Chou, F. Lin, S.-H. Chen, and A.-I. Tsai, "Efficient organic DSSC sensitizers bearing an electron-deficient pyrimidine as an effective π -spacer," *J. Mater. Chem.*, vol. 21, no. 16, pp. 5950–5958, 2011.
- [161] S. Tumkevicius and J. Dodonova, "Functionalization of pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine by palladium-catalyzed cross-coupling reactions (review)," *Chem. Heterocycl. Compd.*, pp. 1–22, 2012.
- [162] N. Miyaura and A. Suzuki, "Palladium-catalyzed cross-coupling reactions of organoboron compounds," *Chem. Rev.*, vol. 95, no. 7, pp. 2457–2483, 1995.
- [163] N. B. Shustova, T.-C. Ong, A. F. Cozzolino, V. K. Michaelis, R. G. Griffin, and M. Dincă, "Phenyl Ring Dynamics in a Tetraphenylethylene-Bridged Metal–Organic Framework: Implications for the Mechanism of Aggregation-Induced Emission," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 15061–15070, 2012.
- [164] K. Kazlauskas, G. Kreiza, E. Arbačiauskienė, A. Bieliauskas, V. Getautis, A. Šačkus, and S. Juršėnas, "Morphology and Emission Tuning in Fluorescent Nanoparticles Based on Phenylenediacetonitrile," *J. Phys. Chem. C*, vol. 118, no. 43, pp. 25261–25271, 2014.

- [165] Z. R. Grabowski, K. Rotkiewicz, and W. Rettig, "Structural changes accompanying intramolecular electron transfer: focus on twisted intramolecular charge-transfer states and structures," *Chem. Rev.*, vol. 103, no. 10, pp. 3899–4032, 2003.
- [166] C. Reichardt, "Solvatochromic dyes as solvent polarity indicators," *Chem. Rev.*, vol. 94, no. 8, pp. 2319–2358, 1994.
- [167] Q. Zhang, J. Li, K. Shizu, S. Huang, S. Hirata, H. Miyazaki, and C. Adachi, "Design of efficient thermally activated delayed fluorescence materials for pure blue organic light emitting diodes," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 134, no. 36, pp. 14706–14709, 2012.
- [168] D. Gudeika, J. V. Grazulevicius, G. Sini, A. Bucinskas, V. Jankauskas, A. Miasojedovas, and S. Jursenas, "New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach," *Dye. Pigment.*, vol. 106, pp. 58–70, 2014.
- [169] F. Seela and H. Steker, "ara-7-Desazanebularin – Synthese eines fluoreszierenden Pyrrolo[2,3-d]pyrimidin-Nucleosids durch Phasentransferglycosylierung," *Liebigs Ann. der Chemie*, vol. 1983, no. 9, pp. 1576–1587, Sep. 1983.
- [170] K. M. H. Hilmy, M. M. A. Khalifa, M. A. A. Hawata, R. M. A. Keshk, and A. A. El-Torgman, "Synthesis of new pyrrolo [2, 3-d] pyrimidine derivatives as antibacterial and antifungal agents," *Eur. J. Med. Chem.*, vol. 45, no. 11, pp. 5243–5250, 2010.
- [171] J. Simokaitiene, S. Grigalevicius, J. V. Grazulevicius, R. Rutkaite, K. Kazlauskas, S. Jursenas, V. Jankauskas, and J. Sidaravicius, "Synthesis, photophysical and photoelectrical properties of glass-forming phenothiazinyl- and carbazolyl-substituted ethylenes," *J. Optoelectron. Adv. Mater.*, vol. 8, no. 2, p. 876, 2006.
- [172] J. Gierlich, G. A. Burley, P. M. E. Gramlich, D. M. Hammond, and T. Carell, "Click chemistry as a reliable method for the high-density postsynthetic functionalization of alkyne-modified DNA," *Org. Lett.*, vol. 8, no. 17, pp. 3639–3642, 2006.
- [173] J. M. Holub, H. Jang, and K. Kirshenbaum, "Clickity-click: highly functionalized peptoid oligomers generated by sequential conjugation reactions on solid-phase support," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 4, no. 8, pp. 1497–1502, 2006.
- [174] I. Novosjolova, Ē. Bizdēna, and M. Turks, "Application of 2, 6-diazidopurine derivatives in the synthesis of thiopurine nucleosides," *Tetrahedron Lett.*, vol. 54, no. 48, pp. 6557–6561, 2013.

- [175] J. E. Moses and A. D. Moorhouse, "The growing applications of click chemistry," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 36, no. 8, pp. 1249–1262, 2007.
- [176] Y. H. Lau, P. J. Rutledge, M. Watkinson, and M. H. Todd, "Chemical sensors that incorporate click-derived triazoles," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 5, pp. 2848–2866, 2011.
- [177] H. Zhang, L. Zhou, S. J. Coats, T. R. McBrayer, P. M. Tharnish, L. Bondada, M. Detorio, S. A. Amichai, M. D. Johns, and T. Whitaker, "Synthesis of purine modified 2'-C-methyl nucleosides as potential anti-HCV agents," *Bioorg. Med. Chem. Lett.*, vol. 21, no. 22, pp. 6788–6792, 2011.
- [178] P. Chittepu, V. R. Sirivolu, and F. Seela, "Nucleosides and oligonucleotides containing 1, 2, 3-triazole residues with nucleobase tethers: Synthesis via the azide-alkyne 'click' reaction," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 16, no. 18, pp. 8427–8439, 2008.
- [179] C. Denneval, O. Moldovan, C. Baudequin, S. Achelle, P. Baldeck, N. Plé, M. Darabantu, and Y. Ramondenc, "Synthesis and photophysical properties of push–pull structures incorporating diazines as attracting part with a fluorene core," *European J. Org. Chem.*, vol. 2013, no. 25, pp. 5591–5602, 2013.
- [180] S. S. Bag and R. Kundu, "Installation/modulation of the emission response via click reaction," *J. Org. Chem.*, vol. 76, no. 9, pp. 3348–3356, 2011.
- [181] H. F. Uwe, "1, 3-Dipolar cycloaddition of alkynes to azides. Construction of operationally functional metal responsive fluorophores," *Chem. Commun.*, no. 19, pp. 2203–2205, 2008.
- [182] P. D. Jarowski, Y.-L. Wu, W. B. Schweizer, and F. Diederich, "1, 2, 3-Triazoles as conjugative π -linkers in push–pull chromophores: importance of substituent positioning on intramolecular charge-transfer," *Org. Lett.*, vol. 10, no. 15, pp. 3347–3350, 2008.
- [183] D. J. V. C. van Steenis, O. R. P. David, G. P. F. van Strijdonck, J. H. van Maarseveen, and J. N. H. Reek, "Click-chemistry as an efficient synthetic tool for the preparation of novel conjugated polymers," *Chem. Commun.*, no. 34, pp. 4333–4335, 2005.
- [184] M. E. Di Francesco, S. Avolio, M. Pompei, S. Pesci, E. Monteagudo, V. Pucci, C. Giuliano, F. Fiore, M. Rowley, and V. Summa, "Synthesis and antiviral properties of novel 7-heterocyclic substituted 7-deaza-adenine nucleoside inhibitors of Hepatitis C NS5B polymerase," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 20, no. 15, pp. 4801–4811, 2012.

- [185] A. Cornec, C. Baudequin, C. Fiol-Petit, N. Plé, G. Dupas, and Y. Ramondenc, "One 'Click' to Access Push–Triazole–Pull Fluorophores Incorporating a Pyrimidine Moiety: Structure–Photophysical Properties Relationships," *European J. Org. Chem.*, vol. 2013, no. 10, pp. 1908–1915, 2013.
- [186] C. P. Lawson, A. Dierckx, F.-A. Miannay, E. Wellner, L. M. Wilhelmsson, and M. Grötli, "Synthesis and photophysical characterisation of new fluorescent triazole adenine analogues," *Org. Biomol. Chem.*, vol. 12, no. 28, pp. 5158–5167, 2014.
- [187] S. A. Ingale and F. Seela, "Nucleoside and oligonucleotide pyrene conjugates with 1, 2, 3-triazolyl or ethynyl linkers: synthesis, duplex stability, and fluorescence changes generated by the DNA-dye connector," *Tetrahedron*, vol. 70, no. 2, pp. 380–391, 2014.
- [188] E. Lech-Maranda, A. Korycka, and T. Robak, "Pharmacological and clinical studies on purine nucleoside analogs-new anticancer agents," *Mini Rev. Med. Chem.*, vol. 6, no. 5, pp. 575–581, 2006.
- [189] T. Robak, A. Korycka, E. Lech-Maranda, and P. Robak, "Current status of older and new purine nucleoside analogues in the treatment of lymphoproliferative diseases," *Molecules*, vol. 14, no. 3, pp. 1183–1226, 2009.
- [190] "Systematic review of purine analog treatment for chronic lymphocytic leukemia: lessons for future trials," *Haematologica*, vol. 97, no. 3, pp. 428–436, Mar. 2012.
- [191] G. Gumina, G.-Y. Song, and C. K. Chu, "L-Nucleosides as chemotherapeutic agents," *FEMS Microbiol. Lett.*, vol. 202, no. 1, pp. 9–15, 2001.
- [192] B. B. Fredholm, A. P. IJzerman, K. A. Jacobson, J. Linden, and C. E. Müller, "International Union of Basic and Clinical Pharmacology. LXXXI. Nomenclature and classification of adenosine receptors—an update," *Pharmacol. Rev.*, vol. 63, no. 1, pp. 1–34, 2011.
- [193] E. Elzein and J. Zablocki, "A1 adenosine receptor agonists and their potential therapeutic applications," 2008.
- [194] K. P. Garnock-Jones and M. P. Curran, "Regadenoson.," *Am. J. Cardiovasc. drugs drugs, devices, other Interv.*, vol. 10, no. 1, pp. 65–71, 2009.

- [195] G. W. Sullivan, "Adenosine A2A receptor agonists as anti-inflammatory agents.," *Curr. Opin. Investig. drugs (London, Engl. 2000)*, vol. 4, no. 11, pp. 1313–1319, 2003.
- [196] C. M. Lappas, G. W. Sullivan, and J. Linden, "Adenosine A2A agonists in development for the treatment of inflammation," 2005.
- [197] L. Cosyn, Z.-G. Gao, P. Van Rompaey, C. Lu, K. A. Jacobson, and S. Van Calenbergh, "Synthesis of hypermodified adenosine derivatives as selective adenosine A₃ receptor ligands," *Bioorg. Med. Chem.*, vol. 14, no. 5, pp. 1403–1412, 2006.
- [198] S. M. Devine and P. J. Scammells, "Synthesis and Utility of 2-Halo-O6-(benzotriazol-1-yl)-Functionalized Purine Nucleosides," *European J. Org. Chem.*, vol. 2011, no. 6, pp. 1092–1098, 2011.
- [199] H.-M. Guo, P.-Y. Xin, H.-Y. Niu, D.-C. Wang, Y. Jiang, and G.-R. Qu, "Microwave irradiated C6-functionalization of 6-chloropurine nucleosides with various mild nucleophiles under solvent-free conditions," *Green Chem.*, vol. 12, no. 12, pp. 2131–2134, 2010.
- [200] C. Dyrager, K. Börjesson, P. Dinér, A. Elf, B. Albinsson, L. M. Wilhelmsson, and M. Grøtli, "Synthesis and Photophysical Characterisation of Fluorescent 8-(1H-1, 2, 3-Triazol-4-yl) adenosine Derivatives," *European J. Org. Chem.*, vol. 2009, no. 10, pp. 1515–1521, 2009.
- [201] A. Dierckx, P. Dinér, A. H. El-Sagheer, J. D. Kumar, T. Brown, M. Grøtli, and L. M. Wilhelmsson, "Characterization of photophysical and base-mimicking properties of a novel fluorescent adenine analogue in DNA," *Nucleic Acids Res.*, Jan. 2011.
- [202] T. Eicher, S. Hauptmann, and A. Speicher, *The Chemistry of Heterocycles: Structures, Reactions, Synthesis, and Applications 3rd*. John Wiley & Sons, 2013.
- [203] L. F. Cavalieri, A. Bendich, J. F. Tinker, and G. B. Brown, "Ultraviolet Absorption Spectra of Purines, Pyrimidines and Triazolopyrimidines1," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 70, no. 11, pp. 3875–3880, 1948.
- [204] R. Li, W. Hu, Y. Liu, and D. Zhu, "Micro- and nanocrystals of organic semiconductors," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 4, pp. 529–540, 2010.
- [205] J. Pecher and S. Mecking, "Nanoparticles of conjugated polymers," *Chem. Rev.*, vol. 110, no. 10, pp. 6260–6279, 2010.

- [206] H. Liu, J. Xu, Y. Li, and Y. Li, "Aggregate nanostructures of organic molecular materials," *Acc. Chem. Res.*, vol. 43, no. 12, pp. 1496–1508, 2010.
- [207] T. Kietzke, D. Neher, K. Landfester, R. Montenegro, R. Güntner, and U. Scherf, "Novel approaches to polymer blends based on polymer nanoparticles," *Nat. Mater.*, vol. 2, no. 6, pp. 408–412, 2003.
- [208] T. Piok, S. Gamerith, C. Gadermaier, H. Plank, F. P. Wenzl, S. Patil, R. Montenegro, T. Kietzke, D. Neher, and U. Scherf, "Organic Light-Emitting Devices Fabricated from Semiconducting Nanospheres," *Adv. Mater.*, vol. 15, no. 10, pp. 800–804, 2003.
- [209] H. Gao, D. A. Poulsen, B. Ma, D. A. Unruh, X. Zhao, J. E. Millstone, and J. M. J. Fréchet, "Site isolation of emitters within cross-linked polymer nanoparticles for white electroluminescence," *Nano Lett.*, vol. 10, no. 4, pp. 1440–1444, 2010.
- [210] B. S. Ong, Y. Wu, P. Liu, and S. Gardner, "Structurally ordered polythiophene nanoparticles for high-performance organic thin-film transistors," *Adv. Mater.*, vol. 17, no. 9, pp. 1141–1144, 2005.
- [211] Y. Hong, J. W. Y. Lam, and B. Z. Tang, "Aggregation-induced emission," *Chem. Soc. Rev.*, vol. 40, no. 11, pp. 5361–5388, 2011.
- [212] B.-K. An, S.-K. Kwon, S.-D. Jung, and S. Y. Park, "Enhanced emission and its switching in fluorescent organic nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 124, no. 48, pp. 14410–14415, 2002.
- [213] H. Tong, Y. Dong, Y. Hong, M. Häussler, J. W. Y. Lam, H. H.-Y. Sung, X. Yu, J. Sun, I. D. Williams, and H. S. Kwok, "Aggregation-induced emission: effects of molecular structure, solid-state conformation, and morphological packing arrangement on light-emitting behaviors of diphenyldibenzofulvene derivatives," *J. Phys. Chem. C*, vol. 111, no. 5, pp. 2287–2294, 2007.
- [214] H. Langhals, "Control of the Interactions in Multichromophores: Novel Concepts. Perylene Bis-imides as Components for Larger Functional Units," *Helv. Chim. Acta*, vol. 88, no. 6, pp. 1309–1343, 2005.
- [215] V. Sivamurugan, K. Kazlauskas, S. Jursenas, A. Gruodis, J. Simokaitiene, J. V. Grazulevicius, and S. Valiyaveetil, "Synthesis and photophysical properties of glass-forming bay-substituted perylenediimide derivatives," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 5, pp. 1782–1789, 2010.

- [216] A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaite, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. V. Grazulevicius, and S. Jursenas, "Concentration effects on emission of bay-substituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix," *Dye. Pigment.*, vol. 92, no. 3, pp. 1285–1291, 2012.
- [217] D. Xiao, L. Xi, W. Yang, H. Fu, Z. Shuai, Y. Fang, and J. Yao, "Size-tunable emission from 1, 3-diphenyl-5-(2-anthryl)-2-pyrazoline nanoparticles," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 125, no. 22, pp. 6740–6745, 2003.
- [218] K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus, and S. Juršėnas, "Self-assembled nanoparticles of p-phenylenediacetonitrile derivatives with fluorescence turn-on," *J. Nanoparticle Res.*, vol. 14, no. 6, pp. 1–13, 2012.
- [219] R. Karpicz, S. Puzinas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, S. Jursenas, J. V. Grazulevicius, S. Grigalevicius, and V. Gulbinas, "Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds," *J. Chem. Phys.*, vol. 134, no. 20, p. 204508, 2011.
- [220] A. Marini, A. Munoz-Losa, A. Biancardi, and B. Mennucci, "What is solvatochromism?," *J. Phys. Chem. B*, vol. 114, no. 51, pp. 17128–17135, 2010.
- [221] a P. De Silva, H. Q. N. Gunaratne, T. Gunnlaugsson, A. J. M. Huxley, C. P. McCoy, J. T. Rademacher, and T. E. Rice, "Signaling Recognition Events with Fluorescent Sensors and Switches.," *Chem. Rev.*, vol. 97, no. 5, pp. 1515–1566, 1997.
- [222] R. A. Bissell, A. P. de Silva, H. Q. N. Gunaratne, P. L. M. Lynch, G. E. M. Maguire, C. P. McCoy, and K. R. A. S. Sandanayake, "Fluorescent PET (photoinduced electron transfer) sensors," in *Photoinduced Electron Transfer V*, Springer, 1993, pp. 223–264.
- [223] J. F. Callan, A. P. de Silva, and D. C. Magri, "Luminescent sensors and switches in the early 21st century," *Tetrahedron*, vol. 61, no. 36, pp. 8551–8588, 2005.
- [224] M. Formica, V. Fusi, L. Giorgi, and M. Micheloni, "New fluorescent chemosensors for metal ions in solution," *Coord. Chem. Rev.*, vol. 256, no. 1, pp. 170–192, 2012.
- [225] K. Choi and A. D. Hamilton, "Selective anion binding by a macrocycle with convergent hydrogen bonding functionality," *J. Am. Chem. Soc.*, vol. 123, no. 10, pp. 2456–2457, 2001.

- [226] M. Hossain, J. M. Llinares, S. Mason, P. Morehouse, D. Powell, and K. Bowman-James, "Parallels in cation and anion coordination: a new class of cascade complexes," *Angew. Chemie*, vol. 114, no. 13, pp. 2441–2444, 2002.