

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZINIŲ IR TECHNOLOGIJOS MOKSLŲ CENTRAS

Regimantas
KOMSKIS

Antraceno dimerų fotofizika ir taikymas optoelektronikoje

DAKTARO DISERTACIJA

Technologijos mokslai,
Medžiagų inžinerija T 008

VILNIUS 2019

Disertacija rengta 2014–2019 metais Fotonikos ir Nanotechnologijų institute, Vilniaus universitete.

Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba: doktoranto stipendija už akademinis pasiekimus DOK-16430 ir ES SF projekto SMART "Pažangių optoelektronikos medžiagų kūrimas taikant išmaniają molekulių inžineriją", Nr. 09.3.3-LMT-K-718-01-0026

Mokslinis vadovas:

Prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008)

Gynimo taryba:

Pirmininkas – prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008)

Nariai:

Doc. dr. Renata Butkutė (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),

Prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),

Dr. Šarūnas Meškis (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008).

Prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Vilniaus universitetas, technologijos mokslai, medžiagų inžinerija – T 008),

Disertacija ginama viešame Gynimo tarybos posėdyje 2020 m. sausio mėn. 7 d. 14 val. Nacionalinio fizinių ir technologijos mokslų centro A101 auditorijoje. Adresas: Saulėtekio al. 3, Vilnius, Lietuva, tel. +37052648884; el. paštas office@ftmc.lt.

Disertaciją galima peržiūrėti Vilniaus universiteto ir Fizinių ir technologijos mokslų centro bibliotekose ir Vilniaus universiteto interneto svetainėje adresu: <https://www.vu.lt/naujienos/ivykiu-kalendorius>

VILNIUS UNIVERSITY
CENTER FOR PHYSICAL SCIENCES AND TECHNOLOGY

Regimantas
KOMSKIS

Photophysics of anthracene dimers and their application in optoelectronics

DOCTORAL DISSERTATION

Technological sciences,
Materials Engineering T 008

VILNIUS 2019

This dissertation was prepared between 2014 – 2019 at the Institute of Photonics and Nanotechnology, Vilnius University.

The research was supported by the Research Council of Lithuania: scholarship for academical accomplishments DOK-16430 and funding from the European Social Fund (project No. 09.3.3-LMT-K-718-01-0026, SMART) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT)

Academic supervisor:

Prof. habil. dr. Saulius Juršėnas (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),

Dissertation Defense Panel:

Chairman – prof. habil. dr. Sigitas Tamulevičius (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008);

Members:

Doc. dr. Renata Butkutė (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),

Prof. habil. dr. Gytis Juška (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),

Dr. Šarūnas Meškinis (Kaunas University of Technology, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008).

Prof. dr. Vincas Tamošiūnas (Vilnius University, Technological Sciences, Materials Engineering – T 008),

The dissertation will be defended at a public meeting of the Dissertation Defense Panel at 2 pm on January 7th, 2020, in the A101 auditorium of the Center for Physical Sciences and Technology. Address: Saulėtekio av. 3, Vilnius, Lithuania, tel. +37052648884; e-mail: office@ftmc.lt.

The text of this dissertation can be accessed at the libraries of Vilnius University and the Center for Physical Sciences and Technology, as well as on the website of Vilnius University: www.vu.lt/lt/naujienos/ivykiu-kalendorius.

PADĖKA

Norėčiau padėkoti šio darbo vadovui, prof. Sauliui Juršėnui už kantrybę ir didelę pagalbą studijuojant, rengiant rašto darbus, rašant straipsnius bei už suteiktą galimybę pažinti tokį įdomų molekulių pasaulį.

Taip pat norėčiau padėkoti dr. Tomui Serevičiui už pirmąsias pamokas ir pažintį su antracenu pasauliu.

Padėka keliauja ir Pauliui Baronui už entuziazmą, ultrasparčiosios spektroskopijos matavimus bei pasidalintas žinias (įskaitant pokalbius gryname ore).

Dėkoju dr. Kazimierui Nomeikai ir Žydrūnei Podlipskui už vertingus patarimus ir pastabas bei pagalbą (įskaitant ir socialinių tinklų asmeninio profilio administravimą).

Padėka Rokui Skaisgiriui už draugiškumą ir pagalbą matuojant Andor prietaisu bei „skriptus“ skaičiavimams.

Norėčiau padėkoti ir savo fizikos mokytojai Joanai Rakickienei už susidomėjimą fizika bei naktinius uždavinių sprendimus.

Šią disertaciją norėčiau paskirti savo mylimiems tėveliams, Antanui ir Rimantai Komskiams. Ačiū jums tėveliai už pagalbą ir palaikymą!

TRUMPINIŲ SĄRAŠAS/LIST OF ABBREVIATIONS

Φ_f – fluorescencijos kvantinis našumas;
PLQY – fluorescencijos kvantinis našumas;
 τ_{FL} – fluorescencijos gesimo trukmė;
 τ_r – spindulinės relaksacijos trukmė;
 τ_{nr} – nespindulinės relaksacijos trukmė;
 μ_e – elektronų dreifo judris;
 μ_h – skylių dreifo judris;
m.d. – masės dalis;
 E_g – draustinių juostų tarpas;
IC – vidinė konversija;
ISC – interkombinacinė konversija;
CT – krūvio pernašos būseną;
LE – lokalizuotos sužadintosios būsenos;
HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė;
LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė;
TTA – tripletų anihiliacija;
TADF – šiluma aktyvuota uždelstoji fluorescencija;
OLED – organinis šviesą emituojantis diodas;
OLET – organinis šviesą emituojantis tranzistorius;
OFET – organinis lauko tranzistorius;
ACN – acetonitrilas;
THF – tetrahidrofuranas;
TOL – toluenas;
DMF – N,N' – dimetilformamidas;
PC – propylen karbonatas;
PS – polistirenas;
FC/FC+ – ferocenas;
DPA – difenilantracenas;
TCSPC – laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimas;
ABS – sugertis;
FL – fluorescencija;
ICT – vidinė krūvio pernaša;

TURINYS/TABLE OF CONTENTS

PADĖKA.....	5
TRUMPINIŲ SĄRAŠAS/LIST OF ABBREVIATIONS.....	6
TURINYS/TABLE OF CONTENTS.....	7
ĮVADAS.....	12
1. Darbo tikslai ir uždaviniai.....	13
2. Darbo naujumas	13
3. Ginamieji disertacijos teiginiai	14
4. Disertacijos planas	15
5. Autoriaus indėlis	15
6. Publikacijos.....	16
7. Patentai.....	16
8. Papildomos publikacijos:	17
9. Konferencijos.....	17
1. LITERATŪROS APŽVALGA	20
1.1. Antraceno junginiai ir jų savybės.....	20
1.1.1. Antraceno junginių spektroskopinės savybės	20
1.1.2. 2,9,10 – pakeistieji antraceno junginiai. Taikymas optoelektronikoje.....	21
1.2. Fizinių antraceno dimerų optimizavimas efektyviai uždelstosios emisijos spinduliuotei	29
1.3. Biantrilo dimeriniai junginiai.....	34
1.3.1. Biantrilo dimerinių junginių fotofizikinės savybės. Teorinis krūvio pernašos modelis	34
1.3.2. Biantrilo dimerinių junginių taikymai organinėje optoelektronikoje.....	44
1.4. V – formos dimeriniai junginiai ir jų taikymas.....	48

1.4.1. Stambių poliaromatinių struktūrų fotostabilumo problema bei svarba optoelektronikoje.....	48
1.4.2. V – formos dimerinių junginių energetiniai lygmenys ir spektroskopinės savybės	50
1.4.3. V – formos acenų perspektyva krūvio pernašos sluoksniams ir taikymai organinėje optoelektronikoje	54
2. TYRIMO METODIKA	57
2.1. Sugerties ir fluorescencijos spektroskopija.....	57
2.2. Liuminescencijos kvantinės išeigos matavimas.....	57
2.3. Fluorescencijos gesimo kinetikų matavimas.....	60
2.4. Ciklinė voltametriją	62
2.5. Teorinis organinių struktūrų modeliavimas	64
2.6. Skirtuminės sugerties matavimas. Žadinimo – zondavimo metodika	64
3. ANTRACENO DIMERŲ FOTOFIZIKINĖS SAVYBĖS	67
3.1. Nesimetriniai 9,10 – pakeistieji antraceno junginiai.....	67
3.1.1. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių teorinis modeliavimas.....	68
3.1.2. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių sugerties ir emisijos savybės	70
3.1.3. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių spindulinių ir nespindulinių procesų dinamika	72
3.1.4. Uždelstosios fluorescencijos generavimas nesimetriniuose 9,10 pakeistuose antraceno junginiuose.....	76
3.1.5. Sluoksnio morfologijos įtaka TTA procesui 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose	81
3.1.6. Nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno junginių elektrinės savybės. OLED	82
Skyriaus išvados	85
3.2. Išvestiniai biantrilo junginiai	86

3.2.1. Išvestinių biantrilo junginių nuostovioji sugertis ir emisija.....	86
3.2.2. Išvestinių biantrilo junginių spindulinių ir nespindulinių procesų dinamika.....	89
3.2.3. Išvestinių biantrilo junginių teorinis modeliavimas.....	92
3.2.4. Išvestinių biantrilo junginių elektrocheminė analizė. HOMO ir LUMO lygmenys	95
3.2.5. Išvestinių biantrilo junginių krūvio pernašos būsenų formavimasis	96
3.2.6. Išvestinių biantrilo junginių emisija esant skirtingos energijos žadinimo kvantams	102
3.2.7. Išvestinių biantrilo junginių emisija kietame būvyje. Krūvio pernašos savybės.....	104
Skyriaus išvados	105
3.3. V – formos heptaceno junginiai	106
3.3.1. Teorinis V – formos heptaceno junginių modeliavimas	109
3.3.2. V – formos heptaceno junginių pavienių molekulių sugerties spektroskopija.....	114
3.3.3. V – formos heptaceno junginių pavienių molekulių fluorescencijos spektroskopija.....	117
3.3.4. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos spektroskopija kietoje fazėje.....	119
3.3.5. V – formos heptaceno junginių sužadintųjų būsenų relaksacija	120
3.3.6. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos gesinimas.....	124
3.3.7. V – formos V – formos heptaceno junginių fotostabilumas ir fotoelektrinės savybės.....	124
Skyriaus išvados	128
SANTRAUKA/SUMMARY.....	129
Introduction	129
Aim and objectives.....	131
Scientific novelty and importance.....	131

Statements presented for defence	132
Experimental methods.....	132
Photophysical properties of anthracene dimers.....	135
Chapter A. Triplet – Triplet Annihilation in 9,10 – Diphenylanthracene derivatives: the role of intersystem crossing and exciton diffusion	135
1. The aim and investigated compounds.....	135
2. Quantum chemical calculations	135
3. Absorption and fluorescence spectra	136
4. Radiative vs. non-radiative relaxation	138
5. Non-radiative relaxation: vibrational relaxation vs. intersystem crossing.....	138
6. Delayed fluorescence via triplet – triplet annihilation.....	139
7. Alteration of exciton diffusion regime by the adjustment of film morphology.....	141
Chapter A. Conclusions.....	142
Chapter B. Suppression of charge transfer states in aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives	143
1. The aim and investigated compounds.....	143
2. Steady state absorption and emission properties in aryl substituted 9,9' - bianthryl derivatives.....	145
3. DFT modeling of 9,9' – bianthryl derivatives	147
4. Initial stages of CT state formation observed by transient absorption measurement	148
5. Site selective excitation of 9,9' - bianthryl derivatives.....	149
Chapter B. Conclusions.....	150
Chapter C. V – shaped heptacene compounds	151
1. Aim and investigated compounds.....	151
2. Quantum chemical calculations	153
3. Optical properties.....	156

4. Properties of HOMO – LUMO distribution and photostability of V – shaped heptacenes	159
Chapter C. Conclusions.....	161
LITERATŪRA/REFERENCIES	162
CURRICULUM VITAE	176
PUBLIKACIJŪ DARBO TEMA SĀRAŠAS IR JŪ KOPIJOS/ LIST OF PUBLICATIONS AND THEIR COPIES	178
UŽRAŠAMS	187

ĮVADAS

Organinių puslaidininkių panaudojimas šių dienų elektronikos prietaisams įgavo ypatingą reikšmę. Puikios emisinės organinių šviesos diodų (OLED) savybės įsitvirtino mobiliųjų prietaisų, televizorių bei kitų smulkios elektronikos prietaisų bei technologijų rinkoje. Optimizuotas technologinis gamybos procesas leido sumažinti AMOLED vaizduoklių gamybos kaštus, o visi stambiausieji išmaniųjų įrenginių gamintojai integravo OLED technologiją savo komercinių produktų vaizduokliuose. Lyginant su galinio pašvietimo LCD technologijomis organinių šviesos diodų panaudojimas išsprendė poliarizatoriaus prašvietimo problemą tamsiosiose atkuriamo paveikslėlio srityse („true black“ technologija), o individualiai emituojantys pikseliai ženkiai pagerino atkuriamo vaizdo kontrastą, spalvas ir raišką. Galimybė atskirai valdyti kiekvieno pikselio emisiją, mažina energijos suvartojimą atkuriant vaizdą, o tai aktualu kalbant apie nešiojamus įrenginius, priklausomus nuo baterijos talpos. Plačios organinių junginių sintezės galimybės šviestukų gamyboje leidžia panaudoti draugiškus aplinkai organinius junginius ir optimizuoti šviestuko parametrus tiek keičiant technologinius parametrus, tiek pasitelkiant selektyvią molekulinę inžineriją, o pats technologinis gamybos procesas gali būti supaprastintas iki rašalinio spausdinimo.

Nepaisant technologinio organinės optoelektronikos proveržio, susiduriama su tam tikrais technologiniais kliuviniais. Net ir pačių didžiausių pasaulyje gamintojų pagaminti AMOLED ekranai susiduria su taip vadinamo pastovaus paveikslėlio išdegio problema t.y. ekrane pastovioje vietoje atvaizduojant tą patį paveikslėlį (jutiklinių vaizduoklių navigavimo sritys, televizijos kanalo logotipas ir kt.) susikuria liekamieji pikselių emisijos pokyčiai, persiklojantys su besikeičiančiu vaizdu. Mažiausiu emisijos efektyvumu bei trumpu ilgaamžiškumu išsiskiria mėlynieji šviesą emituojantys organiniai diodai. Siekiant spręsti šias problemas, vieni perspektyviausių šiuo metu yra singuletiniai emiteriai, o jų panaudojimas leidžia drastiškai pagerinti emisijos bei krūvio pernašos parametrus mėlyname OLED. Papildomai pasinaudojant uždelstosios emisijos generavimu per tripletinės anihilacijos procesą (TTA) pavyksta pasiekti itin aukštą mėlynojo OLED efektyvumą.

Vieni geriausiai žinomų TTA emiterių yra antraceno grupės organiniai junginiai, o plačios cheminės sintezės galimybės leidžia ne tik valdyti emisijos bei TTA proceso efektyvumą bet ir keisti tarp molekulinio pakavimosi pobūdį

nuo amorfinio būvio iki bedefekčių kristalų bei valdyti sužadavimo bei krūvio pernašos parametrus.

Šiame darbe analizuojami modifikuoti antraceno junginiai fizikinio bei cheminio dimero konfigūracijoje. Plačiai aptariamos fotofizikinės bei fotoelektrinės šių junginių savybės skirtingo poliškumo aplinkoje ir kietoje fazėje bei dimerizacijos sukeltų eksitoninių reiškinių įtaka sužadavimo relaksacijos mechanizmams. Įvertintas šių junginių pritaikomumas organinės optoelektronikos srityje.

1. Darbo tikslai ir uždaviniai

Šio darbo tikslas – ištirti bei optimizuoti antraceno junginių dimerizacijos sukeltus fotofizikinių savybių pokyčius, antraceno molekules modifikuojant konjuguotais aromatiniais pakaitais. Įvertinti antraceno dimerinių junginių pritaikomumo galimybes optoelektronikoje.

1. Ištirti tripletinės anihiliacijos proceso nulemtos uždelstosios fluorescencijos savybes fiziniuose antraceno dimeruose. Įvertinti interkombinacinės konversijos įtaką TTA proceso efektyvumui.
2. Ištirti antraceno dimero, chemiškai konjuguoto 9 – oje bei 9' – oje pozicijose, dvibangės fluorescencijos valdymo galimybes papildomai modifikuojant dimero struktūrą aromatiniais pakaitais išilgai bei statmenai krūvio pernašos kryptims.
3. Įvertinti V – formos policiklinių heptaceno junginių savybes taikant antraceno dimero modelį. Ištirti heteroatomo bei epoksi pakaito įtaką fotofizikinėms šių junginių savybėms.

2. Darbo naujumas

Šiame darbe analizuojami nauji antraceno bei biantrilo dimeriniai junginiai, išsamiai aprašomos jų fotofizikinės, fotoelektrinės, elektrocheminės savybės:

1. Išsamiai išanalizuotos naujos asimetrinės 9,10 – arilalkilantraceno struktūros, nuosekliai keičiant arilinio pakaito masę. Nustatyta šių pakaitų įtaka singuletinių bei tripletinių lygmenų rezonansui

antraceno chromofore ir efektyviai realizavus TTA procesą, sukurtas OLED prietaisas. Parodyta sluoksnio morfologijos įtaka skirtingiems uždelstosios fluorescencijos režimams.

2. Panaudojant papildomus 2,2',10,10' – arilo pakaitus biantrilo geometrijoje, efektyviai sumažintas vidinės krūvio pernašos proceso efektyvumas net ir aukšto poliškumo aplinkose. Sukurti nauji našūs 2,2',10,10' – pakeistieji biantrilo chromoforai, demonstruojantys efektyvią krūvio pernašą amorfiniame būvyje – iki 10^{-2} cm²/Vs bei aukštą, iki 86 % fluorescencijos kvantinį našumą.
3. Ištirta 15 perspektyvių, atmosferos sąlygomis stabilių, V – formos heterociklinių heptaceno junginių serija. Nustatyta heteroatomo įtaka spektroskopinėms šių junginių savybėms keičiantis dimerinės sąveikos stipriui. Pasiektas HOMO ir LUMO energetinių būsenų valdymas plačiame energijų intervale, pagerintas junginių fotostabilumas.

3. Ginamieji disertacijos teiginiai

1. 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose tinkamai valdant singuletinių bei tripletinių būsenų rezonansą, galima kontroliuoti interkombinacinės konversijos bei TTA procesų efektyvumą. Keičiant sluoksnio morfologiją galima valdyti tripletinių sužadintųjų būsenų difuzijos režimus ir kontroliuoti uždelstosios fluorescencijos našumą.
2. Konjuguoti pakaitai 2,2' – pozicijose 2,2',10,10' – pakeistuose biantrilo junginiuose sumažina vidinės krūvio pernašos proceso efektyvumą. Tai leidžia pasiekti našią 9,9' – biantrilo junginių lokalių būsenų fluorescenciją nepriklausomai nuo aplinkos poliškumo.
3. Antraceno dimero eksitoninis modelis leidžia įvertinti V – formos heptaceno junginių optinių savybių pokyčius įvedus skirtingo tipo heteroatomus bei epoksi tiltelį.

4. Disertacijos planas

Įvadinė dalis. Supažindinama su tyrimo objektais, jų pritaikomumu, privalumais bei trūkumais organinės optoelektronikos srityje. Taip pat pateikiami darbo tikslai, uždaviniai, darbo naujumas, gynamieji teiginiai, autoriaus indėlis ir publikacijų bei konferencijų sąrašas.

Pirmasis skyrius. Pateikiama trumpa 2,9,10 modifikuotų antraceno, 2,2',10,10' modifikuotų biantrilo dimerinių junginių bei V – formos aceno junginių sąvalga bei taikymas organinėje optoelektronikoje.

Antrasis skyrius skyrius. Trumpai apžvelgiama tyrimo bei rezultatų analizės metodika

Trečiasis skyrius. Pateikiami originalūs tyrimo rezultatai. Trečiasis skyrius sudarytas iš trijų poskyrių, tiesiogiai susijusių su darbo metu analizuotomis problemomis:

1. Nesimetrinių 9,10 – pakeistiejujų antraceno junginių fotofizikinių savybių analizė.
2. Išvestinių biantrilo junginių fotofizikinių savybių analizė.
3. V – formos heterociklintų antraceno dimerinių junginių fotofizikinių savybių analizė.

Taip pat pateikiama disertacijos santrauka anglų kalba bei straipsnių, susijusių su disertacijos tematika, kopijos

5. Autoriaus indėlis

Autorius atliko visus fotofizikinio charakterizavimo, elektrocheminės bei šiluminės analizės tyrimus, susistemino gautus duomenis ir atliko jų analizę. Autorius ruošė pats ir glaudžiai bendradarbiavo ruošiant rankraščius publikacijoms, rengė pranešimus konferencijoms, didelę jų dalį pristatė pats. Tiriamuosius junginius susintetino doc. P. Adomėno mokslinė grupė (VU, Fotonikos ir nanotechnologijų institutas, Skystųjų kristalų laboratorija) bei R. Rimkus (VU, Chemijos fakultetas). Ultrasparčiosios spektroskopijos matavimus atliko Paulius Baronas (VU, Fizikos ir Nanotechnologijų institutas). Krūvininkų judrio bei jonizacinio potencialo matavimus atliko doc. V. Jankauskas (VU, Fotonikos ir nanotechnologijų institutas), dalį teorinio DFT modeliavimo atliko doc. A. Gruodis (VU, Fizikos fakultetas).

6. Publikacijos

Darbo tematika:

1. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Non-symmetric 9, 10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, no. 15: 7089-7101 (2014).
2. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, V. Jankus, A. Monkman, S. Juršėnas. „Triplet–Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives: The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion“. *J. Phys. Chem. C*, 121 (15), 8515–8524 (2017).
3. R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, P. Baronas, T. Serevičius, S. Juršėnas. „Suppression of charge transfer states in aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives“, *J. Phys. Chem. C* 123, (45), 27344-27354 (2019).
4. R. Rimkus, S. Tumkevicius, T. Serevicius, R. Komskis, P. Adomenas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Jursenas. „Heterocyclic heptacene analogs – 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles as charge transport materials“, *Dyes and Pigments* 124, 133 - 144 (2016).

7. Patentai

1. S. Juršėnas, K. Kazlauskas, V. Jankauskas, T. Serevičius, R. Komskis, O. Adomėnienė, P. Adomėnas. "Nauji 2,2',10,10'-paikėisti 9,9' - biantracėnai, jų sintezė ir taikymas optoelektronikoje". Patento nr. LT6153B.

8. Papildomos publikacijos:

1. T. Serevicius, P. Adomenas, O. Adomeniene, K. Karpavicius, J. Bucevicius, R. Komskis, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Jursenas. "Impact of non-symmetric 2,9,10-aryl substitution on charge transport and optical properties of anthracene derivatives", *Dyes and Pigments*, 122, 147-159 (2015).
2. 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).
3. T. Braukyla, N. Sakai, M. Daskeviciene, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, R. Komskis, T. Malinauskas, S. Jursenas, H. J. Snaith, V. Getautis. „V-Shaped Hole-Transporting TPD Dimers Containing Tröger’s Base Core“. *J. Phys. Chem. C*, 121 (19), 10267–10274 (2017)
4. M. Steponaitis, R. Komskis, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, S. Juršėnas, V. Getautis. „Investigation of photophysical properties of triphenylamine phenylethenyl derivatives containing tertiary amine groups“. *Dyes and Pigments*, 166, 122-129 (2019).

9. Konferencijos

1. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, S. Juršėnas, V. Jankus, A. Monkman. "2,9,10 substituted anthracene derivatives as blue fluorescent emitters", *Optical probes of conjugated polymers and organic nanostructures conference*, Durham, UK, 2013.
2. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Non-symmetric 9, 10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties." *XVth International Krutyn Summer School 2014 "Challenges to open up the new era of organic photonics*

and electronics from material to market-from Asian perspective", Krutyn, Poland, 2014.

3. R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, T. Serevičius, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Antraceno darinių su pakaitais 2,9 ir 10 padėtyse fotofizikinių savybių tyrimas", 40 - oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2013.
4. T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, R. Komskis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Nonsymmetric anthracene derivatives with advanced film forming, emission and charge transport properties". XXIII international materials research congress, Cancun, Mexico, 2014.
5. R. Komskis, T. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Non-symmetric 9, 10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties.", Open Readings 2014, Vilnius, Lietuva.
6. R. Komskis, A. Miasojedovas, R. Skaisgiris, A. Gruodis, V. Jankauskas, D. Gudeika, J. V. Gražulevičius, S. Jursenas. „Donor-acceptor systems containing 1,8-naphthalimide as multicolor emitters“, The 4th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices (ICOM2015), Budva, Montenegro, 2015.
7. T. Serevičius, R. Komskis, R. Rimkus, S. Tumkevičius, P. Adomėnas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. „Epoxydinaphthocarbazole derivatives for optoelectronics“, 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Strasbourg, France, 2015.
8. T. Bučiūnas, R. Komskis, L. Skardžiūtė, J. Dodonova, S. Tumkevičius, S. Juršėnas. „Sužadinimų rekombinacijos vyksmai pirolo[2,3-d]pirimidinų dariniuose“, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015.
9. M. Jakučionis, R. Komskis, A. Miasojedovas, J. V. Gražulevičius, D. Gudeika, S. Juršėnas. „Krūvio pernašos būsenų įtaka optinėms

naftalimido darinių su poliniais ir steriniais pakaitais savybėms“, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015.

10. T. Serevičius, R. Komskis, R. Rimkus, P. Adomėnas, S. Tumkevičius, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. „Dinaftilepoksikarbazolo dariniai optoelektronikos taikymams“, Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva, 2015.
11. R. Komskis, T. Braukyla, N. Sakai, M. Daskeviciene, V. Jankauskas, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, S. Jursenas, H. J. Snaith, V. Getautis. „Photophysical properties of Hole-Transporting Materials Containing Tröger’s Base Core And TPD-Type Branches“. 14th European Conference on Molecular Electronics (ECME), Dresden, Vokietija, 2017.
12. R. Komskis, M. Steponaitis, E. Kamarauskas, T. Malinauskas, S. Juršėnas, V. Getautis. „Photophysics and control of charge transfer states in triphenylamine derivatives via methylamine connector“, The 5th International Conference on the Physics of Optical Materials and Devices, iCOM 2018, Igalo, Juodkalnija, 2018.
13. R. Komskis, P. Adomėnas, P. Baronas, T. Serevičius, S. Juršėnas. „Probing charge transfer states in aryl substituted 2,9,10 – bianthracene molecular systems for new generation blue OLED’s“, 14th International Symposium on Functional π -Electron Systems, 2019, Berlin, Vokietija.
14. R. Komskis, P. Adomėnas, P. Baronas, T. Serevičius, S. Juršėnas. „Origins of Charge transfer in 9,9’ – Bianthryl molecular systems“, The 13th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Optoelectronic Materials and Applications, Vilnius, Lietuva.

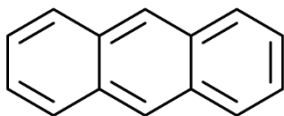
1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Antraceno junginiai ir jų savybės

1.1.1. Antraceno junginių spektroskopinės savybės

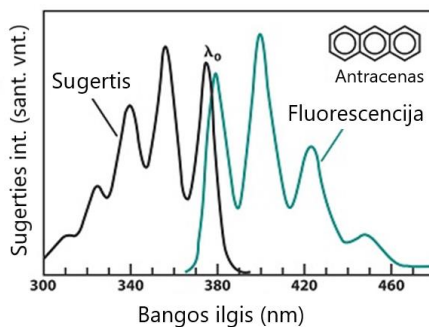
Nuo pat elektroliuminescencijos pademonstravimo 1960 – tujų pradžioje, antracenas ir įvairūs jo junginiai yra vieni daugiausiai tyrinėjamų organinių spinduolių¹. Dėl unikalų savybių antracenas yra plačiai taikomi chemijoje, optoelektronikoje^{2,3} bei medicinoje^{4,5}. Antraceno molekulinė struktūra pavaizduota **1.1.1 pav.**

Antraceno molekulės sužadimus atspindi šuolio dipoliniai momentai molekulės geometrijoje. Žemiausios sužadintosios $S_0 \rightarrow S_1$ būsenos šuolis yra išsidėstęs išilgai trumposios antraceno ašies, o aukštesnės $S_0 \rightarrow S_2$ sužadintosios būsenos – išilgai ilgosios molekulės ašies⁶. Pavienės antraceno molekulės sugeria UV spektro ruože, o žemiausiosios būsenos sugertis yra ties



1.1.1 pav. Antraceno struktūra

300 nm – 380 nm bangos ilgiu^{7 8}. Antraceno $S_0 \rightarrow S_1$ sugerties ir emisijos spektruose stebimos eilės vibroninių pakartojimų⁹, sąlygotos standaus molekulės karkaso bei stiprios elektronvibroninės sąveikos. Emisijos iš



1.1.2 pav. Antraceno sugerties ir fluorescencijos spektrai.

žemiausiosios būsenos spektras fiksuojamas tolimame mėlyname regimojo šviesos spektro ruože, ties 380 nm – 460 nm bangos ilgiu, taipogi lydimas virpesinių pakartojimų. Veidrodinis sugerties ir emisijos spektrų atspindys

(1.1.2 pav.) rodo, jog molekulės karkasas nesideformuoja vykstant sužadavimo relaksacijai.

Standi antraceno molekulės struktūra lemia mažą vibracinės relaksacijos spartą, tad efektyvi nespindulinė rekombinacija dėl vibracinės relaksacijos yra mažiau tikėtina. Daug labiau tikėtinas dominuojantis nespindulinės relaksacijos kanalas yra interkombinacinė konversija. Antracenas išsiskiria įdomiu energijos lygmenų išsidėstymu. Žemiau pirmojo sužadinto singuletinio lygmens yra išsidėstę net 4 tripletų lygmenys. Tokia lygmenų struktūra yra labai palanki efektyviai interkombinacinei konversijai¹⁰, o emisijos efektyvumas tesiekia 24 %¹¹.

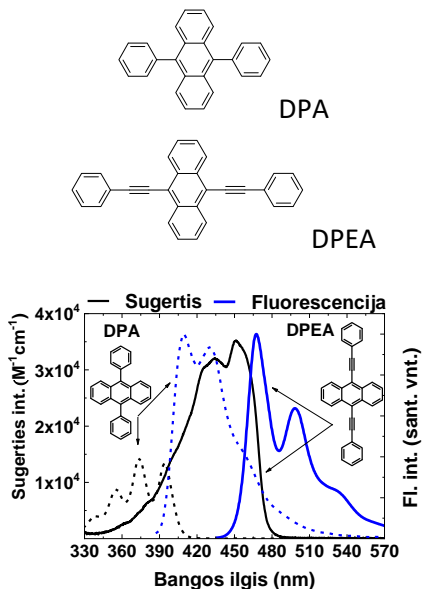
Prie antraceno junginio 9 – oje bei 10 – oje pozicijose nesunkiai galima prijungti kitas funkcinės ar aromatinės pakaitų grupes. Kita vertus šoniniai antraceno karkaso fragmentai efektyviai ekranuojami lokalizuoto elektroninio debesėlio tiek pagrindinėje tiek sužadintoje būsenoje. Antraceno modifikavimas 2 – oje pozicijoje yra įmantresnis, o literatūroje tokių modifikacijų aptinkama nedaug.

1.1.2. 2,9,10 – pakeistieji antraceno junginiai. Taikymas optoelektronikoje

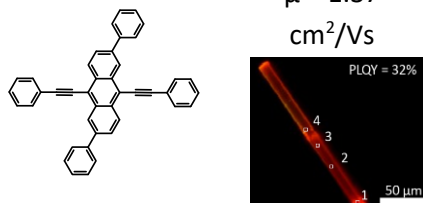
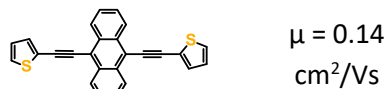
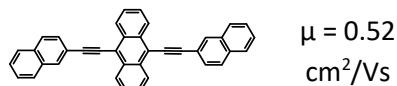
Viena geriausiai žinomų antraceno modifikacijų 9 – oje bei 10 – oje antraceno pozicijoje yra 9,10 – difenilantracenas (DPA). DPA sugeria 330 nm – 400 nm bangos ilgio ruože, su minimaliu raudonuoju poslinkiu, o sugerties spektras primena nemodifikuoto antraceno. Emisijos spektras (ties 400 nm – 510 nm)¹², o kartu ir lokalsios LE sužadintosios būsenos padėtis nepasikeičia lyginant su nemodifikuotu antracenu. Kita vertus pasikeičia fluorescencijos spektro struktūra, o vibroniniai pasikartojimai susilpnėja. Difenilantraceno (1.1.3 pav.) atveju, S_1 energija ganėtinai mažai pasikeičia įvedus fenilo pakaitus, tačiau tripletinių būsenų energijos stipriai pasikeičia, kuomet tik T_1 būsenų energija išlieka mažesnė, nei S_1 . Kadangi, skirtingai nei antraceno atveju, interkombinacinė konversija tarp singuletinio S_1 ir tripletinių T_n lygmenų yra mažai tikėtina¹³, DPA fluorescencijos našumas stipriai išauga, net iki 93,5%. Įvedus minėtas fenilo grupes, spindulinių procesų sparta padidėja 1,7 karto dėl šuolio dipolinio momento išilgai trumposios antraceno ašies išaugimo. Tuo tarpu nespindulinių procesų sparta sulėtėja net 45,8 karto dėl smarkiai sulėtėjusio ISC proceso^{14,15}. Kita vertus, unikalčiai artimi singuletiniai bei tripletiniai lygmenys leidžia pasireikšti intensyviai tripletinės anihiliacijos (TTA) procesui, o prietaise sukurtus tripletinius eksitonus „perdirbti“ į singuletinius taip padidinant šviestuko išorinį kvantinį

našumą (EQE).

Kita populiarai antraceno modifikacija 9 – oje bei 10 – oje pozicijose yra išplokštinus DPA molekulės geometriją etinilo grupėmis (DPEA)¹⁶ (**1.1.4 pav.**). Šiuo atveju šuolio dipolinis momentas dar labiau išauga, o osciliatoriaus stipris viršija 1. Pavienių molekulių sugerties spektro smailė (o kartu S₁ būsenos energija) pasislenka į raudonųjų bangų sritį, ties 450 nm



1.1.3 pav. Pavienių DPA ir DPEA molekulių sugerties (juoda linija) ir fluorescencijos (mėlyna linija) spektrai

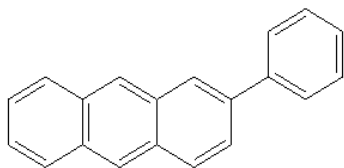


1.1.4 pav. 9,10 – dietenilantraceno modifikacijos ir krūvio pernašos bei emisijos efektyvumo parametria. Parengta pagal^{17,18}

bangos ilgiu. Virpesinių pakartojimų seka sugerties spektre radikalai skiriasi tiek nuo nemodifikuoto antraceno, tiek nuo DPA, o virpesiniai pakartojimai dar labiau susilpnėja. Ženkliai išaugęs osciliatoriaus stipris lemia sugerties spektro intensyvumo padidėjimą iki 3 kartų lyginant su DPA. Įdomu tai, kad sugerties spektro mėlynajame ruože stebimas mažo intensyvumo sugerties šlaitas, primenantis DPA spektro poziciją. Kita vertus, pavienių molekulių fluorescencijos spektras turi stipriai išreikštą virpesinių pakartojimų seką dominuojant 0 – 0 vibronui, o emisijos spektrinė padėtis atitinkamai yra

pasislinkusi į raudonųjų bangų sritį (ties 460 nm – 570 nm bangos ilgiu) lyginant tiek su nemodifikuotu antracenu, tiek su DPA. Itin aukštas oscilatoriaus stipris lėmė ir aukštą, artimą 100 %, emisijos efektyvumą nepriklausomai nuo aplinkos poliškumo¹⁹. Taip pat pavienių molekulių fluorescencijos kvantinis našumas nekinta įvedus skirtingus pakaitus 9 – oje bei 10 – oje DPEA pozicijose. Plokščia DPEA molekulės geometrija kristaliniame būvyje pakuojasi „ašakos“ tipo $\pi - \pi$ elektroninio debesėlio sanklotos moda²⁰ dėl ko pavyko pasiekti gana aukštą krūvininkų judrį OFET konfigūracijoje - $\mu = 0,73 \text{ cm}^2/\text{Vs}$. Tai paskatino DPEA grupės junginių sintezę (**1.1.4 pav.**) ir tyrimus keičiant skirtingas arilines grupes 9 – oje bei 10 – oje pozicijose¹⁶. Deja, tiek naftaleno¹⁷, tiek tiofeno²¹ pakaitų grupės pablogino krūvio pernašą iki $0,52 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ir $0,14 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ atitinkamai. Tai sietina su šiek tiek pakitusiomis tarpmolekulinio pakavimosi modomis. Kita vertus, „ašakos“ tipo pakavimosi moda sukuria J – tipo dimerinę sąveiką tarp molekulių, kas lemia itin aukštą kvantinį našumą (kristale iki 89,6 %). Tuo tarpu papildomi 2,6 – fenilo pakaitai DPEA geometrijoje leido ženkliai pagerinti krūvio pernašos parametrus, o krūvininkų judris išaugo iki $1,37 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ OFET konfigūracijoje, o kristalo fluorescencijos kvantinis našumas siekė iki 32 %¹⁸.

Antraceno geometrijos modifikavimas 2 – oje bei 6 – oje pozicijose įmančiau modifikuoja spektroskopines bei krūvio pernašos savybes šiems junginiams²². Paprasčiausiu atveju molekulė yra asimetrizuojama 2 – fenilo pakaitu²³ (**1.1.5 pav.**). Vienų svarbiausių ir geriausių fotofizikinius parametrus demonstruojančių 2,6 – arilantraceno junginių spektroskopinės savybės atvaizduotos **1.1.6 pav.** ir **1.1.7 pav.** Visiems 2,6 – dipakeistiems antraceno junginiams DFT artinyje būdingos dvi ekvivalenčios molekulinės



1.1.5 pav. 2-fenilantracenas.

konfigūracijos tiek pagrindiniame, tiek sužadintajame lygmenyje t.y. kuomet pakaitas yra plokščias antraceno geometrijos atžvilgiu arba kai yra pasisukęs $15^0 - 30^0$ kampų. Atvaizduotas HOMO ir LUMO orbitalių išsidėstymas nesiskiria aproksimuojant tiek plokščią, tiek pasisukusią kampų molekulinę geometriją ir primena nemodifikuoto antraceno orbitalių išsidėstymą.

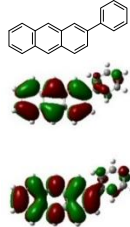
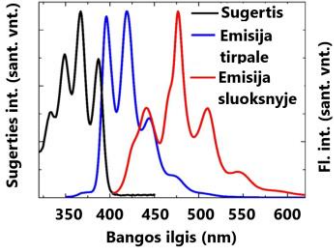
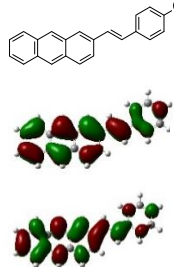
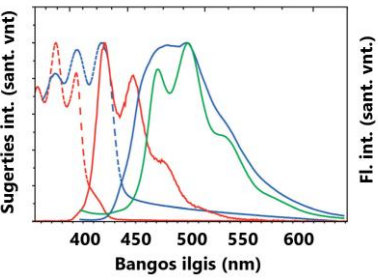
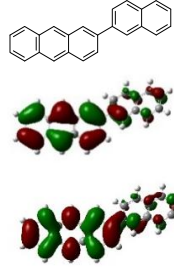
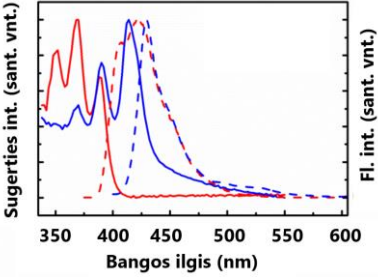
Kita vertus, 2 – fenilantraceno molekulėje stebimas nedidelis krūvio išplitimas į fenilo pakaitą tiek pagrindinėje, tiek sužadintoje būsenoje. Tačiau

π – elektroninio debesėlio konjugacija menkai išplinta, o pavienių molekulių sugerties bei fluorescencijos spektrai yra beveik identiški lyginant su nmodifikuotu antracenu. Tiesa, sugerties spektro virpesiniai pakartojimai kiek kitaip persiskirstę šiek tiek sumenkstant 0 – 0 virpesinio pakartojimo intensyvumui. Pavienių molekulių fluorescencijos kvantinis našumas, panašiai kaip ir nmodifikuoto antraceno atveju, siekia 24% esant intensyviai ISC procesui. 2 – fenilo pakaitas taip pat padidina šuolio momentą $S_0 \rightarrow S_2$ išilgai ilgosios antraceno ašies, o fluorescencijos kvantinis našumas neviršija 50 % net papildomais arilinais pakaitais 9 – oje bei 10 – oje antraceno pozicijose prailginus $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio momentą išilgai trumposios ašies. Pavienių molekulių sugerties bei fluorescencijos spektrai menkai priklauso nuo pakaito tipo 2 – oje antraceno pozicijoje ir tik stambesnis naftaleno pakaitas lemia susilpnėjusią emisijos virpesinę struktūrą^{24 25}. Simetrinių antraceno modifikacijų 2 – oje bei 6 – oje pozicijose, tiek HOMO tiek LUMO orbitalėse vėlgi stebimas π – elektroninio debesėlio išplitimas į abu pakaitus, tačiau molekulinė sugertis bei fluorescencijos spektrų struktūra ir padėtis praktiškai nesikeičia lyginant su nesimetriniais, tik 2 – oje pozicijoje pakeistais antraceno junginiais²⁶. Tuo tarpu 2,6 – dipakeistieji antraceno junginiai demonstruoja ženkliai išaugusį, iki 68 %, pavienių molekulių fluorescencijos kvantinį našumą su fenilo, etilenfenilo bei naftaleno pakaitais. Piridino heterociklų panaudojimas 2 – oje bei 6 – oje antraceno pozicijose užtikrina dar aukštesnį, net iki 86 %, fluorescencijos kvantinį našumą²⁷. Kadangi nei molekulinės sugerties, ne fluorescencijos spektrai nepriklauso nuo pakaito tipo, fluorescencijos kvantinio našumo pokyčiai sietini su nespindulinio ISC proceso spartos pokyčiais.

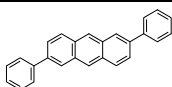
Ženklesni tiek sugerties tiek emisijos parametrų pokyčiai stebimi 2,6 – dipakeistų antraceno junginių molekulėms pakuojantis kietame būvyje. Stipri dimerinė sąveika ženkliai sumažino tiek sugerties tiek fluorescencijos optinių šuolių energiją, o sugerties ir fluorescencijos spektrai demonstruoja batochrominį raudonąjį poslinkį per 50 nm. Sugerties spektrams kietame būvyje būdingas ir virpesinių pakartojimų persiskirstymas dominuojant 0 – 0 virpesiniam pakartojimui lyginant su molekulinės sugerties spektrais. Fluorescencijos spektras analogiškai pasislinkęs per 50 nm į raudonųjų bangų sritį, taip pat su virpesinių pakartojimų persiskirstymu dominuojant aukštesnės eilės virpesiniams pakartojimams. Spektro forma vėlgi tiesiogiai priklauso nuo tarpmolekulinio pakavimosi modų. Raudonasis spektro poslinkis būdingas J tipo dimerams molekulėms pakuojantis kietame būvyje. Tai lemia ir aukštas kvantines išėigas kietoje fazėje. 2 fenilo pakaitu modifikuotas antraceno junginys nepatiria fluorescencijos kvantinio našumo

gesinimo sluoksnyje, o emisijos efektyvumas siekia 21 %. Įvedus stambesnes bei plokštesnes pakaitų grupes į 2 – ają antraceno pozicija, molekulės geometrija plokštėja ir, mažėjant sluoksnio amorfiškumui, kvantinis našumas sumažėja iki 14 % su feniletileno pakaitais 2 – oje bei 6 – oje pozicijose paspartėjant sužadavimo pernašai tvarkingose kristalinėse srityse ir sužadimui rekombinuojant defektiniuose lygmenyse. Tuo tarpu kristaliniame būvyje sumažėjant singuletinių bei tripletinių būsenų sanklotai ir esant tvarkingai kristalinei struktūrai, fluorescencijos kvantinis našumas išauga net iki 70 % su 2 - feniletileno^{28 29 30} pakaitais bei 50 % su 2,6 – piridino pakaitais²⁷. “Ašakos“ tipo pakavimosi moda lemia ir geras krūvio pernašos savybes 2,6 – arilantraceno junginiuose³¹. Amorfiniame būvyje, 2 – fenilantraceno junginiuose, krūvininkų judris siekė 10^{-4} cm²/Vs, o išplokštėjus molekulės geometrijai, krūvininkų judris 2 – naftilantraceno bei 2 – feniletilantraceno junginiuose išaugo net iki 1,1 cm²/Vs – 1,3 cm²/Vs. Kristalinė tvarka ir defektinių būsenų sumažėjimas lėmė vienas didžiausių krūvininkų judrio verčių mažamolekuliniuose kristaluose – net 34 cm²/Vs su 2,6 – fenilo pakaitais bei 12,3 cm²/Vs su 2,6 – naftilantracenu. 2,6 – fenilantraceno junginių grupė yra viena perspektyviausių kalbant apie multifunkcinius, krūvį pernešančius bei fluorecuojančius sluoksnius³² kristalui šviečiant 41.2% kvantiniu našumu bei demonstruojant aukštą krūvininkų judrį – 34 cm²/Vs.

Taigi, 2,6 – arilantraceno junginiai demonstruoja puikias krūvio pernašos bei aukštas fluorescencijos kvantinio našumo vertes kietame būvyje, tačiau šių junginių pagrindu gaminami OLED prietaisai pasižymi žemu, iki 1 % fluorescencijos kvantiniu našumu. Siekiant panaudoti šiuos junginius šviesos technologijoms reikia detaliai išanalizuoti sužadintųjų elektroninių būsenų pasiskirstymą bei sužadavimo relaksacijos kanalus ir nustatyti neefektyvios OLED emisijos priežastis.

	<p>HOMO</p> <p>LUMO</p>	
<p>Kvantinis našumas (QY) Sluoksnis: 21 %</p>	<p>Krūvininkų judris: Sluoksnis: 10^{-4} cm²/Vs</p>	
	<p>HOMO</p> <p>LUMO</p>	
<p>Kvantinis našumas (QY) Sluoksnis: 20 % Kristalas: 70 %</p>	<p>Krūvininkų judris: Sluoksnis: 1,5 cm²/Vs Kristalas: 2,6 cm²/Vs</p>	
	<p>HOMO</p> <p>LUMO</p>	
<p>Kvantinis našumas (QY) Milteliai: 40 % OLED: 1 %</p>	<p>Krūvininkų judris: Sluoksnis: 1,1 cm²/Vs</p>	

1.1.6 pav. Perspektyviausių 2 – oje pozicijoje pakeistų antraceno junginių pagrindinės spektroskopinės savybės: **kairėje** HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas; **centre**: pavienių molekulių ir kietos fazės sugerties bei emisijos spektrai; **apačioje**: pavienių molekulių, plonasluoksnių plėvelių bei kristalo emisijos efektyvumai (QY), krūvio pernašos parametrai plonasluoksnyse plėvelėse ir kristaliniame būvyje OFET konfigūracijoje ir optiškai generuotų krūvininkų konfigūracijoje (XTOF metodika). Parengta pagal^{23,24,30}



HOMO

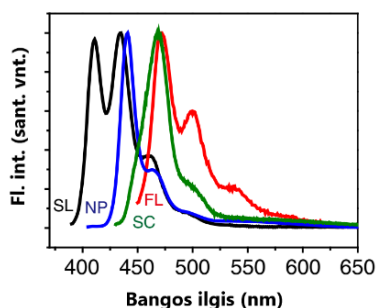


LUMO

Kvantinis našumas (QY)

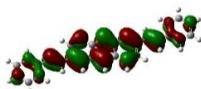
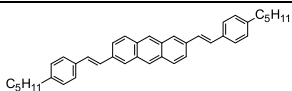
Sluoksnis: 19,5 %

Kristalas: 41,2 %



Krūvininkų judris:

Kristalas: 34 cm²/Vs



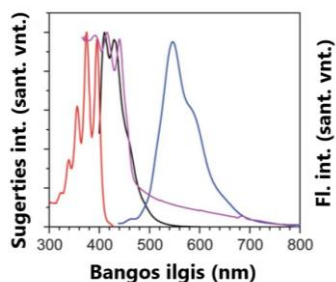
HOMO



LUMO

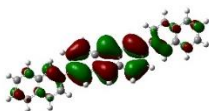
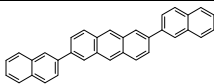
Kvantinis našumas (QY)

Sluoksnis: 14 %



Krūvininkų judris:

Sluoksnis: 1,30 cm²/Vs



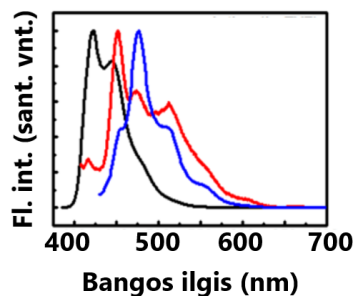
HOMO



LUMO

Kvantinis našumas (QY):

Kristalas: 29,2 %

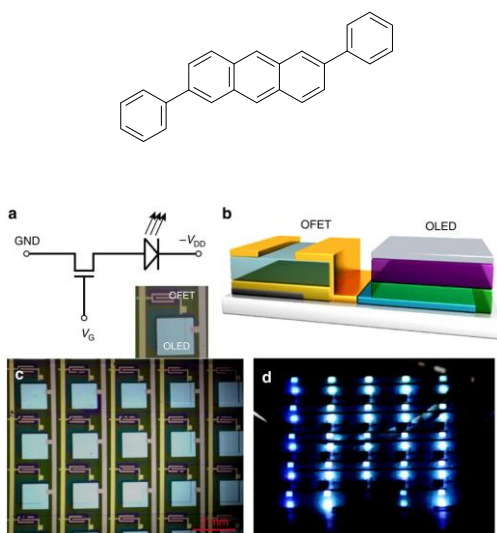


Krūvininkų judris:

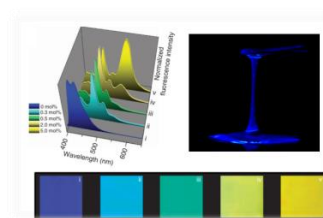
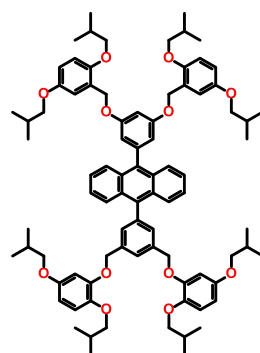
Kristalas: 12,3 cm²/Vs

1.1.7 pav. Perspektyviausių 2 – oje pozicijoje pakeistų antraceno junginių pagrindinės spektroskopinės savybės: **kairėje** HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas; **centre:** pavienių molekulių ir kietos fazės sugerties bei emisijos spektrai; **apačioje:** pavienių molekulių, plonasluoksninių plėvelių bei kristalo emisijos efektyvumai (QY), krūvio pernašos parametrai plonasluoksninėse plėvelėse ir kristaliniame būvyje OFET konfigūracijoje ir optiškai generuotų krūvininkų konfigūracijoje (XTOF metodika). Parengta pagal^{25,28,32}

Antraceno junginiai panaudojami inovatyviuose optoelektronikos prietaisuose. Gerą krūvio pernašą ir našią emisiją pasižyminčių 2,6 – arilo pakaitais modifikuoto antraceno pagrindu sukurta organinių šviesos tranzistorių matrica, kuomet tranzistorius atlieka ir emiterio funkciją (**1.1.8 pav.**). Efektyvios spinduliuotės generavimas šviesos tranzistoriuje leistų sukurti itin didelės raiškos vaizduoklius, kadangi nereikėtų papildomo tranzistoriaus pikseliui įjungti ir išjungti ir būtų galima sutalpinti ženkliai didesnę pikselių skaičių į tą patį plotą. Plačios antraceno junginių sintezės



1.1.8 pav. 2,6 – arilo pakaitais modifikuotas antraceno junginys pagrindu sukurta organinių šviesos tranzistorių matrica. Parengta pagal³²



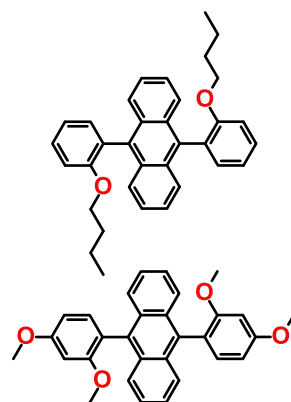
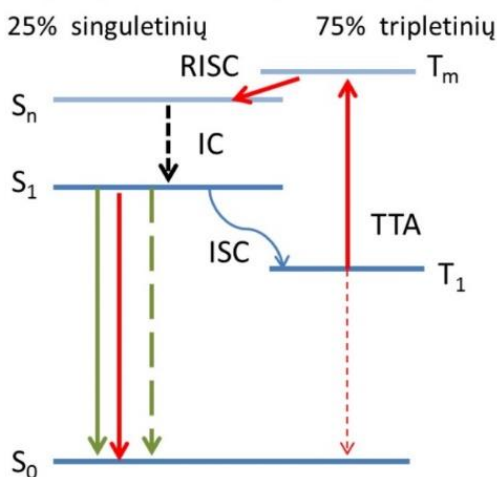
1.1.9 pav. Skystos formos DPA antraceno modifikacija, naudojama skystų emisinių sluoksnių gamyboje. Parengta pagal³³

galimybės ir aukštas emisijos efektyvumas leidžia sukurti emituojantį kambario temperatūroje skystį (**1.1.9 pav.**) ir kalbėti apie koncepcinę skystų OLED pikselių matricą, kas yra aktualu kalbant apie į rinką žengiančius lanksčius aktyviosios matricos (AMOLED) ekranus.

1.2. Fizinių antraceno dimerų optimizavimas efektyviai uždelstosios emisijos spinduliuotei

Efektyviai realizuoti našią emisiją, generuojamą elektroninio sužadavimo trukdo ir elektriškai injektuotų krūvininkų singuletinių bei tripletinių būsenų statistika, kuomet $\frac{3}{4}$ sužadavimo virsta silpnai emisinėmis tripletinėmis būsenomis. Deja, nors ir esant artimam 100 % fluorescencijos kvantiniam našumui emisiniame sluoksnyje, teorinis vidinis šviestuko kvantinis našumas EQE_{max} neviršija 20%, o įskaičius ir šviesos ištrūkų faktorių (0.2) tesiekia 5%^{34,35}.

Po injekcijos iš elektrodų, susiformuoja būsenų:



1.2.1 pav. a) Tripletų anihiliacijos schema (TTA). 1 – po injekcijos iš elektrodų suformuojami $\frac{3}{4}$ tripletinių bei $\frac{1}{4}$ singuletinių eksitonų. 2 – du tripletiniai eksitonai anihiliuoja sukurdami vieną aukštesnės energijos tripletinę būseną. 3 – tripletinis sužadimas virsta singuletiniu atbulinės interkombinacinės konversijos pagalba. 4 – vidinės konversijos metu sužadimas relaksuoja į žemiausiąjį singuletinį lygmenį. 5 – sužadintoji singuletinė būseną relaksuoja ir stebima uždelstoji fluorescencija.

1.2.1 pav. b) Vieni geriausių TTA emiterių – fenilmetoksi pakaitais modifikuoti antraceno junginiai

Antraceno junginiai demonstruoja itin gretimą singuletinių bei tripletinių lygmenų sanklotą^{36,37}, o tai leidžia dalį tripletinių sužadimų paversti singuletiniais vykstant tripletinių būsenų anihiliacijos procesui^{38 39} (**1.2.1 pav. a**). Šiam procesui įvykti reikalingi du tripletiniai sužadimai,

kuriems susidūrus sukuriamas vienas, dvigubos energijos tripletinis sužadintasis, kuris perduodamas aukštesnių eilių tripletiniams lygmenims. Efektyviam aukštesnės eilės tripletinių būsenų virsmui į singuletines būtina sąlyga yra šiek tiek žemesnė pirmojo singuletinio lygmens energija, o sužadintasis tripletinis eksitonas virsta singuletiniu pakeisdamas sukinių vykstant atbulinės interkombinacinės konversijos procesui (RISC). Šio proceso pagalba vidinis šviestuko kvantinis našumas gali išaugti iki 62,5 %, o įskaičius šviesos ištrūkų faktorių – iki 12,5 %.⁴⁰⁻⁴³ Modifikuotų antraceno junginių pagrindu sukurta daugybė koncepcinių OLED prietaisų^{33,44-51}, kuriuose stebimas TTA procesas, o tipinės išorinio kvantinio našumo vertės vyrauja tarp 5% ir 8%⁵². Tačiau tik keletos antraceno modifikacijų panaudojimas lemia artimas teorinei išorinio kvantinio našumo vertes OLED prietaise⁵³. Vieną aukščiausių (10,7 %) išorinio kvantinio našumo verčių demonstruoja OLED prietaisai⁵⁴, pagaminti panaudojant fenilmetoksi pakaitų grupėmis modifikuoto antraceno junginius **1.2.1 pav. b**).

Viena svarbiausių tripletinio sužadintimo regeneracijos panaudojimo sričių yra aukštesnės energijos ir mažesnio bangos ilgio spinduliuotės generavimas pasitelkiant TTA procesą⁵⁵⁻⁵⁷. Ypatinę reikšmę TTA proceso realizacijai turi aplinkos parametrai (pvz. tirpiklio poliškumas ir klampa) pavienių molekulių atveju⁵⁵. Kietoje fazėje, aukštesnės energijos spinduliuotės generavimas taip pat priklauso ir nuo tripletinių eksitonų difuzijos nuotolio ir režimo^{56,58}. TTA proceso pagalba taip pat galima generuoti krūvininkus ir saulės celėse, kuomet žemesnės energijos saulės spinduliuotė papildomai sugerama ultravioletinėje srityje⁵⁹.

Fiziniuose dimeruose TTA procesas vyksta tarp skirtingose molekulėse sukurtų tripletinių sužadintimų, todėl TTA proceso efektyvumas yra nulemtas tripletų difuzijos kietame būvyje. Tripletinės būsenos yra ilgai gyvuojančios todėl išauga nespindulinės relaksacijos tikimybė defektiniuose lygmenyse^{60,61}. Todėl optimalių sąlygų parinkimas tinkamam tarpmolekuliniam pakavimuisi užtikrinti tampa rimtu iššūkiu⁶². Tarpmolekulinių antraceno junginių išsidėstymą leidžia kontroliuoti papildomi pakaitai antraceno struktūroje, o plačios cheminės sintezės galimybės bei sluoksnių gamybos technologijos leidžia valdyti tarpmolekulinio pakavimosi pobūdį nuo amorfinio būvio iki kristalinio.

Tripletinių eksitonų difuzijos procesas netvarkiuose sluoksniuose nusakomas nekoherentiniu tripletinių sužadintimu šokavimu tarp lokalizuotų energetinių būsenų⁶³, kurios apibūdinamos būsenų tankiu, aprašomu Gauso pasiskirstymo dėsnio^{64,65}. Įvykus fotosužadintimui tripletiniai eksitonai migruoja į žemesnių energijų sritį, o tai nulemia nuo laiko priklausančią

dispersija, kuri apsunkina tripletų migracijos proceso laikinę analizę netvarkiose medžiagose⁶⁶.

Nekoherentinę tripletinių būsenų pernašą organinėse struktūrose galima aprašyti Millerio – Abrahamo lygtimis:

$$v_{ij} = v_0 e^{-2\beta R_{ij}} e^{-(E_j - E_i)/kT}, \quad E_i < E_j, \quad (1.2.1)$$

$$v_{ij} = v_0 e^{-2\beta R_{ij}}, \quad E_i > E_j, \quad (1.2.2)$$

čia T – temperatūra, k – Boltzmano konstanta, E – lokalizuotos būsenos energija, β – inversinis lokalizacijos ilgis, R – atstumas tarp dvejų lokalizuotų būsenų, v_0 – šokavimo dažnis. Šokavimo dažnis atvirkščiai proporcingas sužadavimo laikui t_0 :

$$t_0 = \frac{1}{v_0 e^{-2\beta R_{ij}}}. \quad (1.2.3)$$

Šuoliavimo spartos šiluminės relaksacijos procesas neįtakoja plačiomis fononų juostomis pasižyminčiuose netvarkiuose organiniuose puslaidininkuose.

Būsenų tankis energetiškai yra pasiskirstęs pagal Gauso dėsnį⁶⁷:

$$n(E) = \frac{1}{(2\pi\sigma^2)^{1/2}} e^{E^2/2\sigma^2}, \quad (1.2.4)$$

čia σ – standartinis nuokrypis.

Po optinio sužadavimo, singuletiniai sužadimai per interkombinacinės konversijos procesą virsta tripletiniais. Taigi, aprašant tripletinių būsenų pasiskirstymą, galima tarti, kad pradinė tripletų pasiskirstymo funkcija yra T_0 ir pradiniu laiko momentu kai $t=0$ tai $[T] = [T_0]$. Tripletinių būsenų relaksacija vėliau pasireiškia per monomolekulinius procesus t.y. per spindulinę (fosforescencijos) ir nespindulinę relaksaciją, kurios aprašomos skirtingomis spindulinės ir nespindulinės relaksacijos spartomis, atitinkamai k_{nr} ir k_r . Taip pat galimi ir bimolekuliniai tripletinių būsenų relaksacijos procesai, pvz. TTA su atitinkama proceso sparta k_{tt} . Taigi, tripletinių būsenų užpildos funkcija $[T]$ tam tikru laiko momentu atrodys taip:

$$\frac{d[T]}{dt} = -(k_{nr} + k_r)[T] - k_{tt}[T]^2. \quad (1.2.5)$$

Tripletinių būsenų relaksacijos monomolekuliniai procesai vyksta itin lėtai, kelis šimtus milisekundžių, todėl lygtį galime supaprastinti iki:

$$[T] = \frac{T_0}{(1+k_{tt}[T_0]t)}, \quad (1.2.6)$$

kai TTA proceso sparta k_{tt} nepriklauso nuo laiko

Uždelstosios fluorescencijos signalas kai k_{tt} nepriklauso nuo laiko:

$$DF \sim \frac{d[T]}{dt} = k_{tt}[T_0]^2 \frac{1}{(1+k_{tt}[T_0]t)^2} = k_{tt}[T]^2, \quad (1.2.7)$$

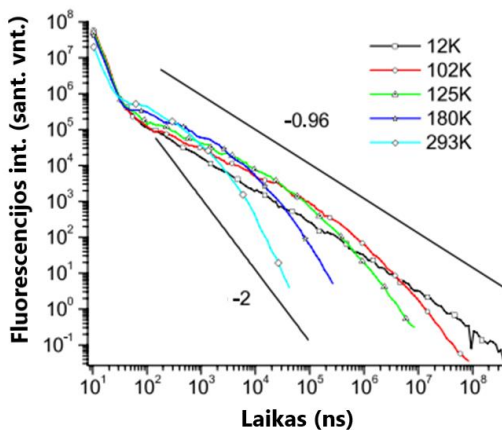
Su tripletų anihiliacijos sparta k_{tt} , difuzijos koeficientas D gali būti siejamas sąryšiu:

$$k_{tt} = 8\pi fRD, \quad (1.2.8)$$

čia f – tripletų dalis, anihiliavusi jiems susitikus, R – sąveikos spindulys. Tačiau kai tripletų anihiliacijos sparta priklauso nuo laiko, tripletų koncentracijos priklausomybė nuo laiko sudėtingėja:

$$[T] = \frac{T_0}{(1+[T_0] \int k_{tt}(t) dt)}. \quad (1.2.9)$$

1.2.2 pav. Tipinė fluorescencijos gesimo laikinė priklausomybė esant TTA procesui. Iki 100 ns – spontaninė emisija, nuo 100 ns – uždelstoji fluorescencija esant skirtingoms aplinkos temperatūroms. Parengta pagal⁶⁴



Taigi, nuo laiko priklauso ir tripletų difuzijos koeficientas. Netvarkiuose organiniuose sluoksniuose tripletų difuzija galima apibūdinti dviem režimais. Pradiniu laiko momentu tripletiniai sužadiniai relaksuoja į žemesnės energijos būsenas. Tripletinių sužadinių koncentracijai mažėjant keičiasi ir difuzijos koeficientas, o uždelstosios fluorescencijos intensyvumas laike keičiasi laipsniniu dėsniu:

$$DF \sim \frac{d[T]}{dt} \sim t^{-\alpha}, \quad (1.2.9)$$

o eksponentinė lygties dalis kinta su rodikliu -1 (**1.2.2 pav.**). Sumažėjus tripletų koncentracijai, difuzijos koeficientas D nebeprislauso nuo laiko, o eksponentinė vertė pereina į -2, nulemtą bimolekulinės rekombinacijos proceso. Uždelstosios fluorescencijos gesimo laike charakteristika pereina iš dispersinės į pusiausvyrą priklausomai nuo temperatūros bei skirtingos sluoksnio morfologijos. Esant žemoms temperatūroms ir aukštam sluoksnio amorfiškumo bei netvarkos lygiui stebimas tik dispersinis tripletų difuzijos ir uždelstosios fluorescencijos pobūdis.

Viena inovatyviausių idėjų yra glaudžiai sugretinti chromoforus juos chemiškai dimerizuojant, o Kuloninės sąveikos pagalba pakankamai atskirti sužadinius ir išvengti glaudžiam tarpmolekuliniam pakavimuisi būdingo

koncentracinio fluorescencijos gesimo ir tuo pačiu pasiekti efektyvią tripletinių sužadinių pernašą.

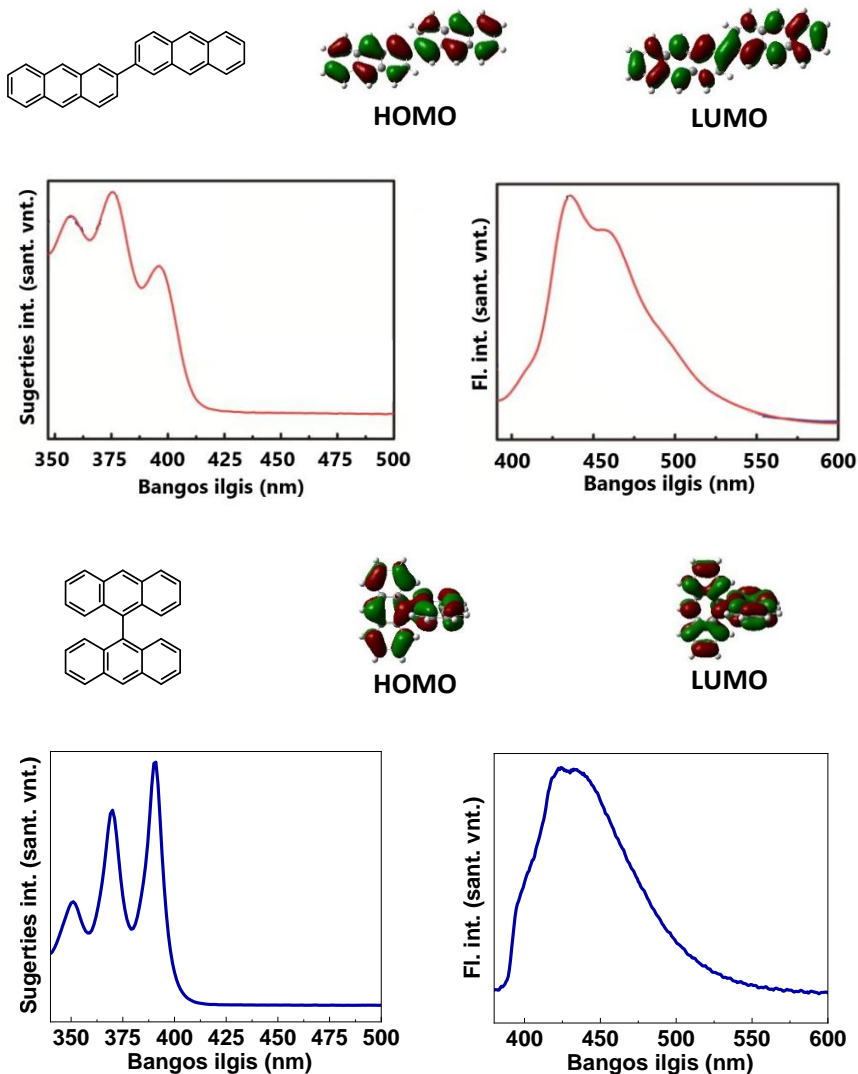
1.3. Biantrilo dimeriniai junginiai

1.3.1. Biantrilo dimerinių junginių fotofizikinės savybės. Teorinis krūvio pernašos modelis

Biantrilo molekulę sudaro 2 antraceno monomerai tarpusavyje sujungti vienguba jungtimi (**1.3.1 pav.**). Populiariausias biantrilo jungimo būdas dėl lengvos sintezės yra 9 – oje bei 9' – oje pozicijoje. Tuo tarpu antraceno monomerus sujungti per 2 – ają ir 6 – ają pozicijas pavyko palyginti neseniai – 2017 metais⁶⁸. DFT aproksimacija vaizduoja 9,9' – biantrilo junginį statmenoje konfigūracijoje tarp monomerų, o 2,6 – biantrilo atveju – plokščioje. Kita vertus, nepriklausomai nuo molekulės geometrijos, tiek 2,6 – biantrilo tiek 9,9' – biantrilo HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas primena pavienių antraceno monomerų, perskirtų nekonjuguota jungtimi, išsidėstymą. 9,9' – biantrilo junginių žemiausių būsenų sugertis yra ties 330 nm – 400 nm^{69 70}. Sugerties spektrinė padėtis beveik nepriklauso nuo antraceno monomerų skaičiaus 9 – oje bei 9' – oje pozicijose, tačiau virpesiniai pakartojimai išblunka molekulinėje sistemoje įvedus asimetriją⁷¹. Tuo tarpu plokščia 2,6 – biantrilo geometrija lemė nedidelį raudonąjį sugerties poslinkį, ties 330 nm – 420 nm⁶⁸. Abejų tipų labiliems biantrilo junginiams būdinga virpesinių pakartojimų seka pavienių molekulių sugerties spektruose, tačiau vibronų pasiskirstymas ženkliai skiriasi. 2,6 – biantrilo junginiuose dominuoja 0 – 1 virpesinis pakartojimas, o 9,9' – biantrilo atveju – 0 – 0 virpesinis pakartojimas. Nors π – elektroninio debesėlio konjugacija ir nesiskiria, tačiau statmena 9,9' – biantrilo molekulinė geometrija lemia stipresnę elektronvibroninę sąveiką. Raudonasis batochrominis spektro poslinkis stebimas ir 2,6 – biantrilo fluorescencijos spektre lyginant su 9,9' – biantrilo analogu. Tuo tarpu virpesinė struktūra praktiškai išblukusi. Įdomu tai, kad plokštesnėje, 2,6 – biantrilo geometrijoje matoma beveik gryna LE relaksacija, o statmenoje 9,9' – biantrilo geometrijoje – persipynusios LE ir CT būsenos aukštesnio poliškumo aplinkose.

Analizuojant fluorescencijos efektyvumą biantrilo junginiuose matomos skirtingos tendencijos tarpusavyje lyginant 9 – oje ir 9' – oje bei 2 – oje ir 6 – oje pozicijose sujungtus dimerus. 2,6 – biantrilo atveju, pavienių molekulių kvantinis našumas yra apie 28 % dėl stipraus ISC proceso, o fluorescencijos našumas nesikeičia net ir silpnai polinėje aplinkoje. Tuo tarpu 9,9' – biantrilo fluorescencijos kvantinis našumas silpnai polinėje aplinkoje yra tik 31,7 % t.y. 3 kartus mažesnis nei DPA (93,5 %) dėl stipraus ICT proceso⁷².

Sužadavimo relaksacijos modelis 2,6 – biantrilo junginiams dar neišvystytas dėl santykinai trumpos egzistavimo trukmės nuo pirmosios sintezės (2017 m.). Kita vertus 9,9' – biantrilo molekulę jau 1988 metais analizavo N. Mataga⁷³. Tačiau pasaulinėje spaudoje vis dar aktyviai



1.3.1 pav. 2,6 – biantrilo (**viršuje**) ir 9,9' – biantrilo (**apačioje**) pavienių molekulių spektroskopiniai parametrai: cheminės struktūros bei HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymai, sugerties ir emisijos spektrai silpnai polinėse chlorobenzeno ir THF aplinkose. Parengta pagal¹⁶⁸.

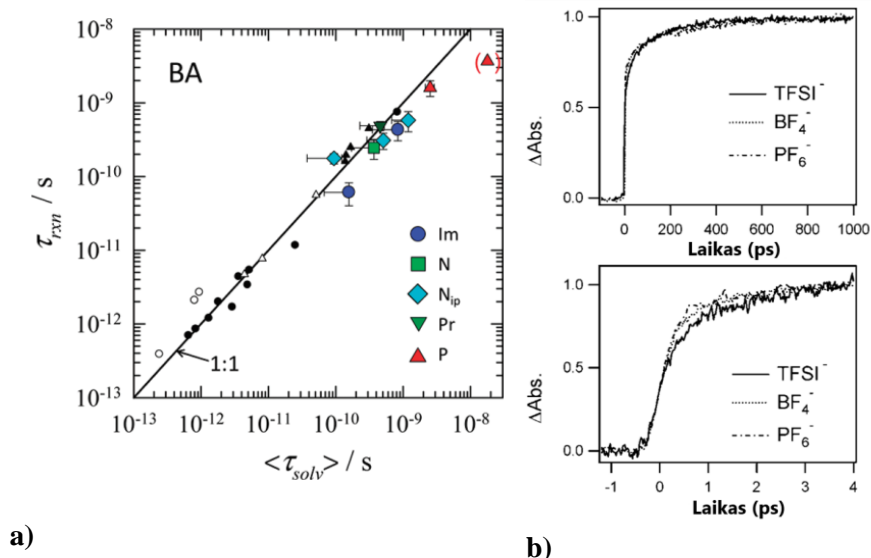
diskutuojama ultraspartaus ICT proceso kilmė ir eksitoninės LE būsenos virtimas CT net ir nedidelio poliškumo aplinkose⁷⁴. Galima išskirti tris pagrindines teorijas, aiškinančias 9,9⁺ – biantrilo sužadintosios būsenos relaksacijos modelį:

1. Bebarjerinė solvatacija⁷⁵,
2. Sąsukos nulemta krūvio pernaša (TICT)^{76 77},
3. Barjerinė krūvio pernašos reakcija^{78 79}.

Bebarjerinės 9,9⁺ – biantrilo solvatacijos modelis remiasi idėja, kad solvatacijos procesas vyksta analogiškai tipiniams, donorinėmis bei akseptorinėmis grupėmis modifikuotiems junginiams, pvz. kumarinas C153⁸⁰. Teigiama, kad tirpiklio molekulių reorganizacija aplink biantrilo chromoforą atkartoja tirpiklio relaksacijos laikinę koreliacijos funkciją, susidedančią iš trijų atskirų komponentų. Pirmoji yra susijusi su elektroninių tirpiklio ir chromoforo molekulių elektroninių debesėlių persiskirstymu ir yra pati sparčiausia. Antroji siejama su rotaciniais tirpiklio molekulių judesiais ir priklauso nuo aplinkos klampos. Trečioji yra susijusi su tirpiklio molekulių difuzine reorganizacija aplink chromoforą įvykus krūvio atskyrimui. Krūvio atskyrimo pobūdis biantrilo junginiuose analizuotas joninių skysčių aplinkoje^{70,80,81} siekiant apriboti rotacinę solvatacijos laikinę trukmę, kadangi joniniame skystyje egzistuoja paskiros teigiamų bei neigiamų jonų poros, o įprastuose poliniuose tirpikliuose egzistuoja tik teigiamos ir neigiamos polinės sritys. **1.3.2 pav. a)** vaizduoja krūvio pernašos laikus 9,9⁺ – biantrile lyginant su standartinio CT spindulio kumarino C153 krūvio pernašos laikais skirtingo poliškumo poliniuose tirpikliuose bei joniniuose skysčiuose. Kadangi solvatacijos laikų priklausomybė 9,9⁺ – biantrile bei kumarine C153 gali būti aproksimuojama tiese santykiu 1:1, galima teigti kad solvatacijos procesas 9,9⁺ – biantrilo junginiui yra toks pats kaip ir kumarine C153 tiek poliniuose tirpikliuose tiek joniniuose skysčiuose. Įvertinta krūvio pernašos sparta biantrilo junginiuose yra apie 400 fs – 500 fs. Ultrasparčioji skirtuminė sugerties spektroskopija poliniu ciano pakaitu modifikuotame biantrilo junginyje demonstruoja dar spartesnę krūvio atskyrimą – iki 100 fs⁸¹, kadangi polinė ciano grupė dar paspartina aplinkos reorganizaciją aplink biantrilo chromoforą. Polinėje acetonitrilo aplinkoje matomas toks pat LE ir CT būsenų gyvavimas lyginant fluorescencijos gyvavimo bei LE būsenos užpildos pokyčio trukmes. Įdomu tai, kad biantrilo ultrasparčioji skirtuminė sugertis joninio skysčio aplinkoje^{81,82} demonstruoja daugiaeksponentį CT būsenos augimą esant apribotai rotacinės tirpiklio relaksacijos proceso įtaikai (**1.3.2 pav. b)**). Kita vertus CT būsenos užpildos procese dominuoja greitoji komponentė, o joninio skysčio difuzija turi menką įtaką solvatacijos

procesui⁷⁰. Taigi, krūvio atskyrimas 9,9⁺ – biantrilo chromofore yra nulemtas elektrostatinių tirpiklio savybių.

Sąsukos nulemtą krūvio pernašos būsenos (TICT) teoriją biantrilo



1.3.2 pav. a) Krūvio pernašos laikų 9,9⁺ – biantrile ir kumarine C153 palyginimas. Maži simboliai – standartiniuose poliniuose tirpikliuose, stambūs simboliai – joninio skysčio aplinkoje. Parengta pagal⁸⁰

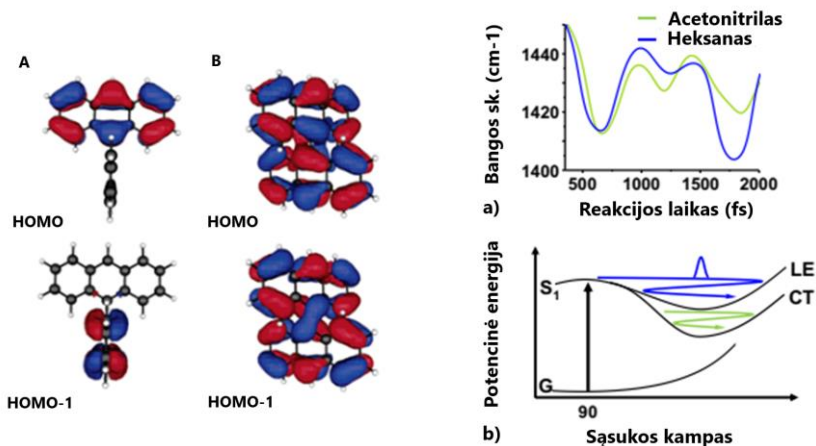
1.3.2 pav. b) CT būsenos užpildos laikinė charakteristika 9,9⁺ – biantrilo junginyje esant joninio skysčio aplinkai. Parengta pagal⁷⁰

geometrijoje sukurti paskatino lokalios pobūdžio emisija užšaldytoje polinėje aplinkoje bei labili centrinė jungtis tarp antraceno monomerų⁸³. Teigiama, kad krūvio pernaša 9,9⁺ – biantrilo molekulėje įvyksta tik molekulės geometrijai išplokštėjus ir pagerėjus banginių funkcijų sanklotai tarp donorinio ir akceptorinio antraceno fragmento. Tačiau adekvačiai įvertinti sąsukos įtakos krūvio atskyrimui užšaldytoje aplinkoje neįmanoma, kadangi kietoje polinėje aplinkoje apribotai ir tirpiklio reorientacijos procesai. TICT procesas tai pat buvo atmestas ir panašiose stambiose dimerinėse organinių junginių sistemose. TICT teorijai taip pat prieštarauja ir sužadintosios būsenos DFT modeliavimas, kur elektroninio debesėlio lokalizacija ant vieno iš antraceno monomerų stebima molekulei esant statmenos konfigūracijos^{84,85} (**1.3.3 pav. kairėje**). Taip pat nuokrypis nuo statmenos molekulinės geometrijos sužadintoje būsenoje yra gana nedidelis – tarp antraceno monomerų kampas

išlieka 70⁰, o HOMO ir LUMO banginių funkcijų sanklota yra pakankamai efektyvi molekulei esant net ir statmenos geometrijos.

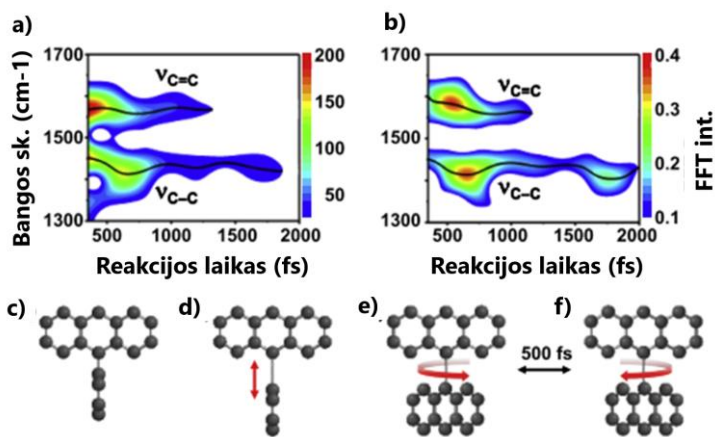
Biantrilo sąsukos reakcija eksperimentiškai įvertinta tik 2018 m. pasitelkiant ultrasparčiąją itin aukštos skyros skirtuminės sugerties metodiką (10 fs)⁸⁶. Išskiriamos dvi pagrindinės virpesinės modos ties centre biantrilo jungtimi: sąsukos ir išilginė virpesinė. **1.3.3 pav. dešinėje** vaizduoja spektrogramos skerspjūvį nepolinėje cikloheksano bei stipriai polinėje acetonitrilo aplinkose, o **1.3.4 pav.** dvimatę šių modų spektrogramą. Vykstant sąsukos reakcijai spektrogramoje stebimos osciliacijos 9,9⁺ – biantrilo monomerams sukiojantis priešpriešinėmis kryptimis, o vykstant molekulės geometrijos plokštėjimui stebimas ir jungties tarp centrinių atomų pailgėjimas dėl išaugusios Kuloninės sąveikos tarp gretimų antraceno monomerų. Tačiau ženklų skirtumų tarp sąsukos reakcijos esant skirtingo poliškumo aplinkoms nepastebėta. Tuo tarpu vykstant TICT procesui nepolinėje aplinkoje, sąsukos reakcija turėtų ženkliai sulėtėti, o pakitusi Kuloninė sąveika tarp antraceno monomerų turėtų skirtingai moduluoti sąsukos reakcijos virpesines modas.

Nemažai pasaulinėje literatūroje aptinkamų darbų ICT procesą 9,9⁺ – biantrilo jungtiniuose aiškina aktyvacijos barjero modeliu krūvio atskyrimui. Krūvio pernaša iš nepolinės lokalaus pobūdžio būsenos į polinę CT būseną, charakterizuojamos dideliu krūvio atskyrimu, antrilo fragmentams esant statmenai vienas kitam ir stiprios elektronvibroninės sąveikos. CT būsenos sukūrimas biantrilo monomeruose yra nesusijęs su sąsukos reakcija tarp fragmentų, o priklauso nuo aktyvacijos energijos ir barjerinės reakcijos adiabatiškumo, kuris priklauso nuo chromoforo sąveikos su tirpiklio aplinka. Šio šiluminės aktyvacijos barjero tarp lokalaus sužadavimo bei CT būsenos įveikimas priklauso nuo mikroskopinio tirpiklio relaksacijos laiko, kadangi CT būsenos emisijos spektras priklauso nuo temperatūros ir žadinančios spinduliuotės. Esant klampiai terpei, kuomet tirpiklio relaksacijos laikas yra palyginamai didesnis nei sužadavimo relaksacijos t.y. $\tau_r > \tau_f$, sužadinus molekulę ji yra nepusiausviroje būsenoje tarp nespėjusių relaksuoti aplinkinių tirpiklio molekulių. Kadangi nėra tirpiklio reorganizacijos sužadavimo relaksacija vyksta esant tokiai pačiai tirpiklio apvalkalėlio konfigūracijai kaip ir prieš sužadimą (**1.3.5 pav.**). Ties kiekvienu potencinio paviršiaus tašku išilgai tirpiklio koordinatės egzistuoja didelis aktivacinis barjeras sistemos molekulei reorganizacijai, kas yra nepalanku krūvio pernašai. Tačiau, esant atsitiktiniam chromoforų ir aplinkinių tirpiklio molekulių išsidėstymui,



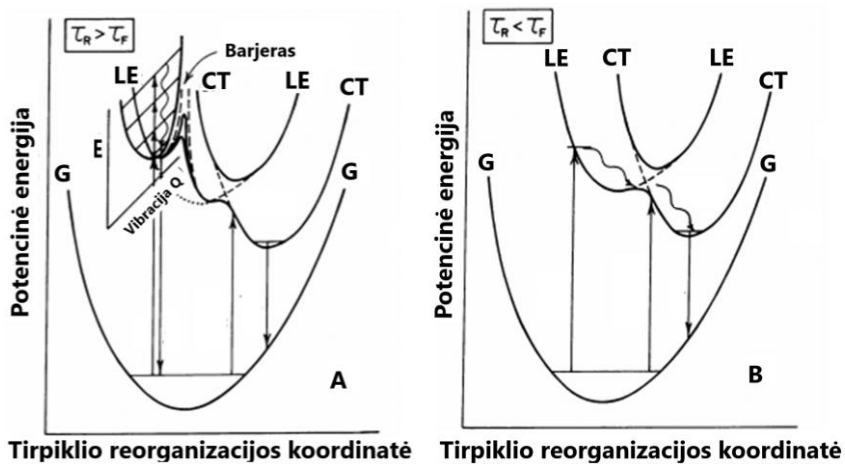
1.3.3 pav. kairėje. Aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė (HOMO) biantrilo struktūrai esant statmenoje konfigūracijoje (A) ir kampu (B).

1.3.3 pav. dešinėje. a) Virpesinės spektrogramos skerspjūvis ties smaile acetonitrilo (žalia) ir heksano (mėlyna) aplinkose. b) Banginių funkcijų paketo dinamika LE (mėlyna) ir CT (žalia) būsenų atveju. Parengta pagal^{84,86}

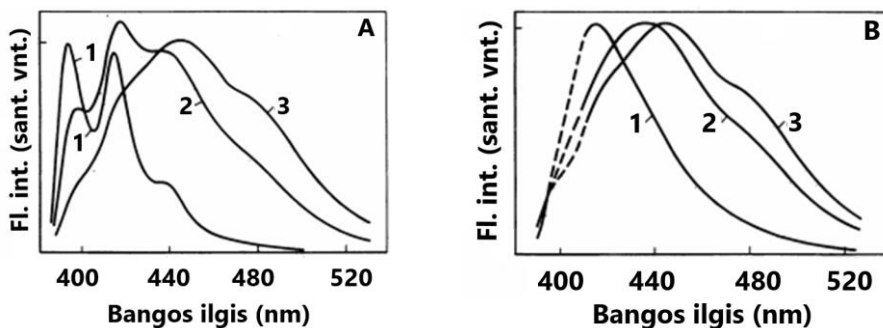


1.3.4 pav. a) Biantrilo virpesinės spektrogramos pėdsakas (a) acetonitrilo tirpale ir (b) heksano tirpale. Juoda linija – smailės padėtis laike. Taip pat pavaizduota biantrilo geometrija prieš ir po sužadavimo: c) prieš sužadimą statmena molekulės geometrija, d) statmenas biantrilo monomerų virpėjimas ties C – C jungtuku, e) ir f) sąsukos reakcija, trunkanti 500 fs. Parengta pagal⁸⁶

egzistuoja maža dalis chromoforų, sužadavimo metu palankiai išsidėsčiusių efektyviam krūvio atskyrimo procesui krūvio pernašai t.y. tirpiklio ir analito



1.3.5 pav. Biantrilo sužadavimo dinamikos modeliai esant skirtingoms tirpiklio relaksacijos aplink chromoforą spartoms, A – kai chromoforo sužadavimo diaktivacija spartesnė, B – kai tirpiklio relaksacija aplink sužadintą chromoforą spartesnė. Parengta pagal⁸⁷



1.3.6 pav. Biantrilo fluorescencijos spektras propilenglikolio aplinkoje žadinant 365 nm (A) ir 403 nm (B) bangos ilgiu esant skirtingoms temperatūroms 103°C (1), -40°C (2), 18°C (3). Parengta pagal⁸⁷

sistema yra efektyviai stabilizuota tarpusavio sąveikos. Emisijos spektras yra fotosektyvus ir esant sužadimui raudonajame sugerties spektro krašte, vyksta iš nestabilizuotos ir nurelaksavusios CT būsenos bei priklauso nuo žadinančiosios spinduliuotės bangos ilgio⁸⁷ (**1.3.5 pav.**). Tuo tarpu kai tirpiklio relaksacijos sparta yra ženkliai didesnė nei sužadavimo relaksacijos

t.y. $\tau_r < \tau_f$ sukuriama pusiausvyra tarp chromoforo bei tirpiklio, o CT ir lokali būseną yra stabilizuojamos tirpiklio molekulių apvalkalėlio ir aktivacinis barjeras krūvio pernašai ženkliai sumažėja.

Krūvio pernašos sparta, o kartu ir CT emisijos dalis fluorescencijos spektre priklauso tik nuo tirpiklio relaksacijos trukmės. Klampioje propilenglikolio aplinkoje, kambario temperatūroje, dvibangėje emisijoje dominuoja aukštas CT būsenų skaičius lyginant su lokaliomis, o tirpiklio molekulėms laisvai relaksuojant aplink chromoforo molekulę, dominuoja CT sužadintosios būsenos relaksacija.

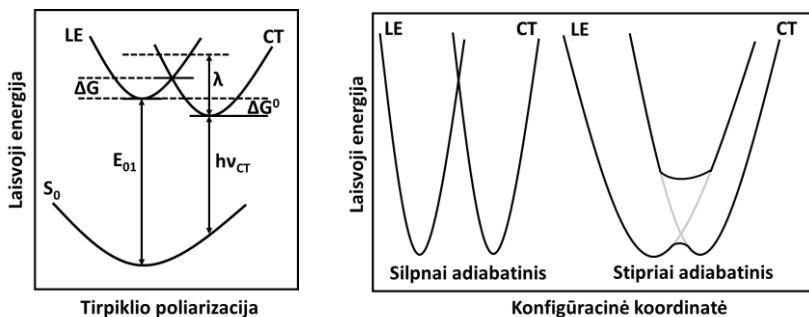
Ekspertiškai šis reiškinys stebimas keičiant terpės klampą. Užšaldžius junginius propilenglikolio aplinkoje, matomas stiprus fluorescencijos spektrų slinkimasis į mėlynųjų bangų sritį bei lokalių sužadintosios būsenos dominavimas aiškiai išreikšta virpesine struktūra, mažėjant temperatūrai (**1.3.6 pav.**), o CT būsenų emisija stacionarioje užšalusioje propilenglikolio aplinkoje praktiškai išnyksta žadinant aukštesnės energijos kvantu (385 nm). Kita vertus, užšaldytoje propilenglikolio aplinkoje biantrilo junginius žadinant į raudonąjį kraštą (403 nm), t.y. rezonansiškai žadinant į CT būseną, vėl stebima CT emisija, o fluorescencijos pirmasis ir intensyviausias vibronas yra aukščiau (395 nm). Taigi, stebimos jau susikūrusios būsenos, tiek tirpiklio tiek chromoforo molekulėms atsitiktinai išsidėsčius energetiškai tinkamose CT šuoliui pozicijose, kurios niekaip nėra susiję su biantrilo monomerų sukimūsi. Aktyvacijos barjero modelis krūvio pernašai pavaizduotas **1.3.7 pav**^{88 89}. Aktyvacijos barjeras krūvio pernašai yra skirtumas tarp LE ir CT būsenos potencinių paviršių sankirtos ir CT būsenos minimumo. Parametras λ reprezentuoja tirpiklio reorganizacinę energiją ir yra susijęs su CT būsenos dipoliniu momentu. Aktyvacinis barjeras krūvio pernašai yra susijęs su tirpiklio reorganizacijos energija bei Gibso laisvosios energijos pokyčiu sąryšiu:

$$\Delta G^* = \frac{\Delta G^0}{2} + \frac{\lambda}{4} + \frac{(\Delta G^0)^2}{4\lambda}, \quad (1.3.1)$$

kai tirpiklio reorganizacijos energija priklauso nuo spektroskopinių sugerties bei CT emisijos parametrų:

$$\lambda = E_{01} - h\nu_{CT} + \Delta G^0. \quad (1.3.2)$$

Stipriai polinėse aplinkose aktyvacijos barjeras yra žemas. Tai aiškinama dideliu LE ir CT būsenų potencinių paviršių persiklojimu, kuomet aktyvacinis barjeras krūvio pernašai tampa stipriai adiabatinis (**1.3.8 pav.**).

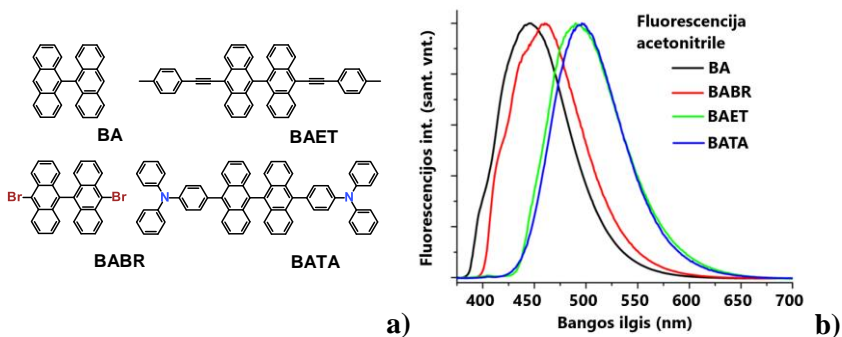


1.3.7 pav. Aktyvacijos barjero modelis krūvio pernašai. Parengta pagal⁸⁸

1.3.8 pav. Potencinių paviršių adiabatškumo pokytis esant silpnai ir stipriai LE ir CT būsenų sanklotai. Parengta pagal⁸⁸

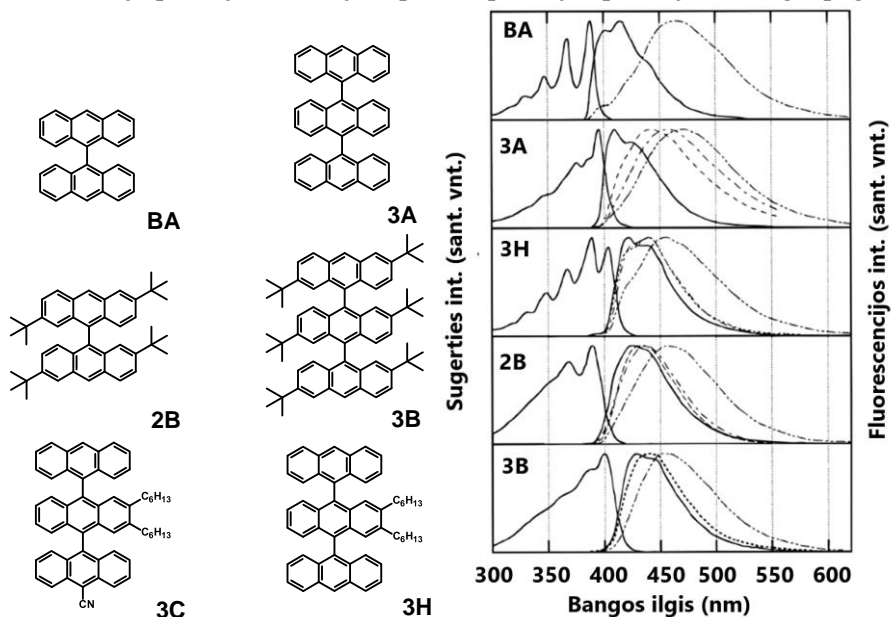
Krūvio pernašos pobūdžiui bei emisijos spektrams polinėse aplinkose visiškai neturi įtakos skirtingo tipo modifikacijos 10 – oje bei 10' – oje 9,9' – biantrilo pozicijose (**1.3.9 pav. a**)). Lyginant nemodifikuoto biantrilo bei bromu pakeisto biantrilo spektrus polinėje aplinkoje praktiškai jokių pokyčių nepastebėta. Kita vertus, įvedus stambias arilo pakaitų grupes matomas ženklus emisijos raudonasis poslinkis, kuris vėlgi nepriklauso nuo įvestų pakaitų poliškumo⁹⁰. Įdomu tai, kad BAET 9,9' – biantrilo modifikacijoje elektroninio π – debesėlio konjugacija yra didesnė ne trifenilaminiais pakeistame BATA junginyje dėl plokščių 10,10' – arilo pakaitų, tačiau emisijos spektrinė padėtis polinėje aplinkoje yra praktiškai nepakitusi (**1.3.9 pav. b**)). Taigi krūvio pernašos būsenos biantrilo junginiuose yra glaudžiai susiję su polinės aplinkos asimetrija ir eksitoninės LE būsenos virtimu į CT sužadimui lokalizuojantis vienoje iš antraceno šakų. CT būsenų formavimosi sparta bei emisijos spektrų padėtis taip pat yra analogiški antrileno trimeruose bei dendrimeruose, o antrilo monomerų skaičius ICT procesui įtakos neturi.

Dauguma literatūroje analizuojamų biantrilo junginių pasižymi papildomomis modifikacijomis 10 – oje bei 10' – oje pozicijose, tačiau modifikuotų struktūrų 2 – oje, 2' – oje, 6 – oje bei 6' – oje pozicijose pozicijose aptinkama nedaug^{71,91,92}. Tačiau minėtose pozicijose įvesti alkiliniai pakaitai sukuria ženklus pokyčius emisijos spektre. Įvedus *tert* – butilo pakaitų grupes visų pirma stebimas sugerties spektrų vibroninės serijos persiskirstymas, o vibroninė serija susilpnėja (**1.3.10 pav.**). Taip pat matomas



1.3.9 pav. a) Išvestiniai biantrilo junginiai su skirtingo tipo pakaitais 10 – oje bei 10' – oje pozicijose.

1.3.9 pav. b) Išvestinių biantrilo junginių su skirtingo tipo pakaitais 10 – oje bei 10' – oje pozicijose emisijos spektrai polinėje aplinkoje. Parengta pagal⁹⁰



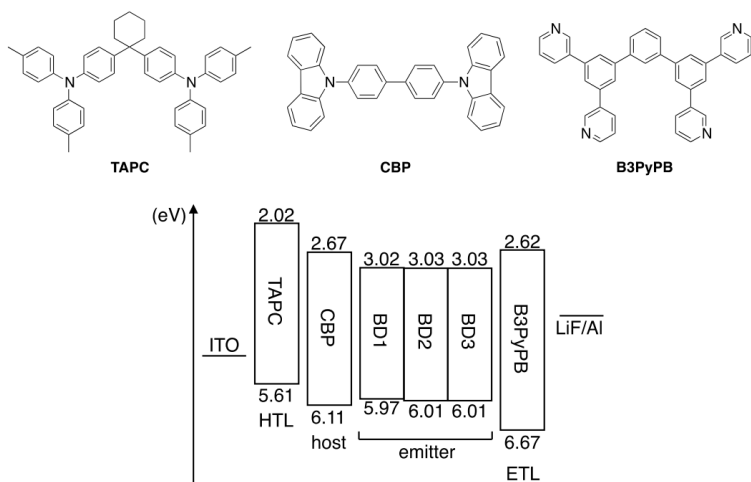
1.3.10 pav. Kairėje: Antrileno dimerai bei trimerai, modifikuoti 2 – oje, 2' – oje, 6 – oje bei 6' – oje pozicijose. **Dešinėje:** antrileno dimerų bei trimerų sugerties bei emisijos spektrai skirtingo poliškumo aplinkose. Parengta pagal⁷¹

ženkliai mažesnis raudonasis emisijos poslinkis bei eksitoninės LE emisijos dominavimas vidutinio poliškumo aplinkose. Šie spektrinių savybių pokyčiai aiškinami išaugusiu Onzagerio sferos radiusui solvatacijos procesui bei sumažėjusiu dipoliniu momentu CT būsenai. Tačiau ženkliai stambesnės alkilinės pakaitų grupės, įvestos anksčiau minėtose antrileno padėtyse dar labiau padidina Onsagerio sferos radiusą solvatacijos procesui, tačiau sugerties spektro forma bei emisijos raudonasis poslinkis labiau primena nemodifikuoto 9,9' – biantrilo. Taigi, lieka neaiškios tokių ženklų spektroskopinių savybių pokyčio priežastys 2,2',6,6' – *tert* butilu modifikuotuose biantrilo struktūrose, o biantrilo struktūros modifikavimas šios padėtyse leistų sumažinti ICT proceso spartą bei leistų padidinti emisijos efektyvumą.

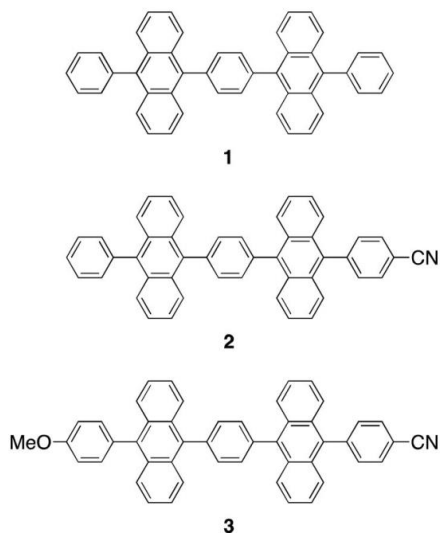
1.3.2. Biantrilo dimerinių junginių taikymai organinėje optoelektronikoje

Nepaisant karštos diskusijos analizuojant biantrilo junginių sužadavimo relaksacijos dinamiką, puikios šių junginių emisinės bei krūvio pernašos savybės realizuojamos organiniuose puslaidininkiniuose prietaisuose. Papildomai modifikuojant biantrilo geometriją įvairiomis funkcinėmis grupėmis 9 – oje bei 10 – oje pozicijose ar praskiriant antraceno monomerus arilinais tarpikliais, sukuriamas itin efektyvus TTA procesas, o išorinis šviestuko kvantinis našumas yra artimas teoriniam limitui ir siekia net iki 13 %^{93 94 95 96,97}. Aukščiausią išorinį kvantinį našumą demonstruojančio šviestuko ekvivalenti schema, naudojamų junginių sudėtis funkcinuose sluoksniuose pavaizduota **1.3.11 pav.** Čia kaip emiteriai naudojami biantrilo junginiai su fenilo skyrikliu bei papildomais donoriniais bei akceptoriniais metoksi bei ciano pakaitais **1.3.12 pav.**

Taip pat panaudojant nemodifikuotą biantrilo junginį kaip krūvį pernešantį sluoksnį sukurtas ir organinis tranzistorius, tačiau jo konfigūracijoje įvertintas krūvininkų judris – $6,7 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}^{98}$. Taipogi, nustatyta ambipolinė krūvio pernaša, o pagrindinis krūvininkas 9,9' – biantrilo junginiuose yra skylės. Kita vertus, nemodifikuota biantrilo struktūra demonstravo geresnę krūvio pernašą nei pavieniai antraceno monomerai, o biantrilo oligonomerizacija galėtų būti efektyvus būdas optimizuojant organinio tranzistoriaus veikimo parametrus.



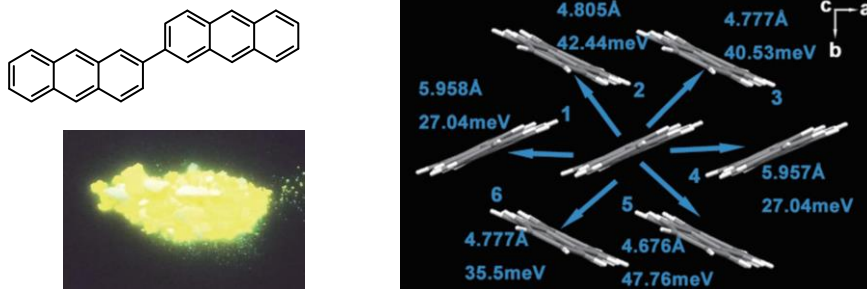
1.3.11 pav. Aukščiausių kvantinių našumą demonstruojanti OLED struktūra, jos energetiniai lygmenys bei naudojami funkciniai krūvio pernašos organiniai sluoksniai panaudojant biantrilo emiterius. Parengta pagal⁹⁷



1.3.12 pav. Biantrilo emiteriai, panaudoti aukščiausių išorinių kvantinių našumą demonstruojančiuose OLED struktūrose. Parengta pagal⁹⁷

Biantrilo junginiai taip pat pasižymi įdomiomis mechanochrominėmis savybėmis⁹⁹. Funkcionalizuojant biantrilo kamieną alkilfenotiazino pakaitais, konjuguotais viniline jungtimi 9 – oje bei 10' – oje pozicijose, stebimas emisijos raudonasis poslinkis junginius mechaniškai veikiant t.y. malant arba atvirkščias – užgarinant. Mechanochrominis emisijos poslinkis yra grįžtamas reiškinys ir atkaitinus stebimas atvirkščias emisijos poslinkis. Fluorescencijos poslinkis sietinas su medžiagos perėjimu iš kristalinės fazės į amorfinę ir atvirkščiai. Įdomu tai, kad emisijos spektras kontroliuojamas alkilinių grandinėlių ilgiu alkilfenotiazino pakaituose. Parinkus pakankamai ilgą alkilinę grandinę procesas tampa izotermiškai grįžtamas kambario temperatūroje, o šis reiškinys yra siejamas su šaltąja kristalizacija žemose temperatūrose t.y. pakanka kambario temperatūros junginiams spontaniškai kristalizuotis.

Geresnes krūvio pernašos savybes demonstruoja 2,6 – biantrilo junginiai (**1.3.13 pav.**). Kristale stebima „ašakos“ tipo tarpmolekulinio pakavimosi moda, kas lemia ženkliai pagerėjusią krūvio pernašą. Šių junginių pagrindu pavyko sukurti OFET prietaisai taip pat demonstruoja aukštas krūvininkų judrio vertes - $\mu = 3,19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ ⁶⁸. Deja, kaip ir visiems 2 – arilantraceno junginiams, fluorescencijos kvantinis našumas plonasluoksnėse plėvelėse yra tik apie 13,9 %, o OLED EQE – tik 0,16 %



$\mu = 3,19 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, QY = 13,9 %, OLED EQE = 0,16 %

1.3.13 pav. 2,6 – biantrilo junginio pagrindu pagamintų optoelektroninių prietaisų parametrai, miltelių fluorescencijos nuotrauka ir tarpmolekulinio pakavimosi modos kietame būvyje. Parangta pagal⁶⁸

Lengva sintezė bei plačios biantrilo molekulės modifikavimo galimybės sudaro puikias galimybes panaudoti šiuos junginius ateities organinėje optoelektronikoje. Siekiant panaudoti biantrilo junginius našiuose organiniuose puslaidininkiniuose prietaisuose būtina optimizuoti molekulės geometriją bei elektroninę konfigūraciją, įvertinti labilumo tarp monomerų

įtaką bei svarbą sužadintųjų būsenų relaksacijai, emisijos efektyvumui bei molekulinei krūvio pernašai.

Nors krūvio pernaša biantrilo junginiuose yra efektyviai sukuriama bei valdoma, emisinės šių junginių stipriai priklauso nuo terpės poliškumo, ir esant nei ir menkam aplinkos poliškumui, sukuriamos itin neefektyviai emituojančios būsenos, kurios stipriai apriboja šių junginių pritaikomumą organinėje optoelektronikoje.

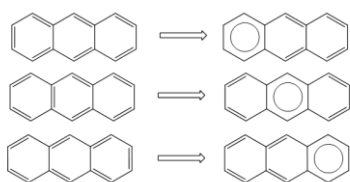
1.4.V – formos dimeriniai junginiai ir jų taikymas

1.4.1. Stambių poliaromatinių struktūrų fotostabilumo problema bei svarba optoelektronikoje

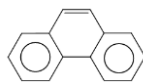
Poliaromatinių angliavandenilių savybes kiekybiškai leidžia įvertinti Klaro (*Clar*) π – sekstetų teorija, teigianti, kad poliaromatinių angliavandenilių fizikines ir chemines savybes nulemia didžiausią pilnai delokaliuotų benzeno fragmentų skaičių turintys rezonansiniai hibridai, tarpusavyje sujungti hipotetinėmis viengubomis C – C jungtimis, kurie dar vadinami Klaro struktūromis. Junginius pagal aromatiškumą galima suskirstyti į tris stambias klases:

1. Poliaromatinių angliavandenilių rezonansiniai hibridai turintys dvi ir daugiau dvigubų jungčių, o jiems galimos kelios analogiškos Klaro struktūros, ir būdingas π – seksteto „judėjimas“ (antracenas ir visi tiesiniai poliacenai).
2. Poliaromatinių angliavandenilių rezonansiniai hibridai, turintys vieną dvigubą dieno jungtį (fenantrenas).
3. Poliaromatinių angliavandenilių rezonansiniai hibridai su pakaitomis einančiais pilnais π – sekstetais ir „tuščiais“ žiedais¹⁰⁰, dar vadinami pilnaisiais benzenoidais (trifenilenas).

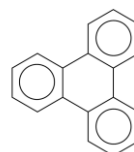
Antraceno, kaip ir visų tiesinių poliacenų atveju egzistuoja tik vienas pilnas π – sekstetas¹⁰¹ ir junginio aromatiškumas yra tolygiai pasiskirstęs per visus



1.4.1 pav. Ekvivalenčios antraceno Klaro struktūros



1.4.2 pav. Fenantreno Klaro struktūra

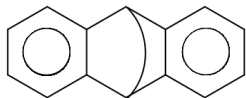


1.4.3 pav. Trifenileno Klaro struktūra

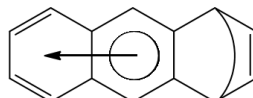
benzeno fragmentus. Tokių rezonansinių hibridų skaičius lygus benzeno fragmentų skaičiui, o pats sekstetas tarsi mirguoja per visą tiesinio poliaceno (pvz. antraceno) struktūrą (**1.4.1 pav.**). Kita vertus, antraceno analogo, fenantreno atveju, pakeitus vieno iš benzeno žiedų jungimo padėtį, taip pat

susidaro 2 rezonansiniai hibridai, turintys du pilnus Klaro sekstetus, kuriuose centrinio fenatreno žiedo aromatiškumas sumažėja, o kraštinių ciklinių fragmentų išauga (**1.4.2 pav.**). Šie rezonansiniai hibridai ir nulemia pagrindines fizikines bei chemines savybes taip pat ir šios struktūros išaugusią rezonansinio stabilizavimo energiją (381 kJ/mol^{-1}) lyginant su antracenu. Tuo tarpu trifenileno struktūra, turinti izomeras su 3 Klaro sekstetais yra stabiliausia tarp $\text{C}_{18}\text{H}_{12}$ poliaromatinių angliavandenilių (**1.4.3 pav.**) dėl netolygios elektroninio π – debesėlio delokalizacijos.

Antracenas, kaip ir visi tiesiniai acenai yra lengvai modifikuojami, 9 – oje bei 10 – oje pozicijose, kadangi po junginio modifikacijos įvairiais pakaitais, sumažėja centrinio benzeno žiedo aromatiškumas, o krūvis labiau



1.4.4 pav. Centrinio antraceno žiedo modifikacija



1.4.5 pav. Kraštinio antraceno žiedo modifikacija

lokalizuojamas šoniniuose fragmentuose (**1.4.4 pav.**). Tuo tarpu modifikavus vieną iš kraštinių antraceno žiedų, vis tiek išlieka „slenkantis“ Klaro π – sekstetas^{102 103 104}, o junginys tampa reaktyvesnis¹⁰⁵. Dėl to pati šoninių antraceno fragmentų modifikacija tampa sudėtingesne (**1.4.5 pav.**). Nors antracenas yra stabilus junginys atmosferos sąlygomis, tačiau didėjant benzeno žiedų skaičiui acene ($n > 4$), π – jungties išnykimas reakcijos ties centrinio fragmentu metu ir dviejų Klaro π – sekstetų susidarymas tampa energetiškai naudingas. Dėl šios priežasties tiesiniai acenai yra nestabilūs^{106–108} iki šiol nepavyksta realizuoti stabilios ore heksaceno (6 benzeno žiedai)¹⁰⁹, ar heptaceno¹¹⁰ (7 benzeno žiedai) tiesinės struktūros.

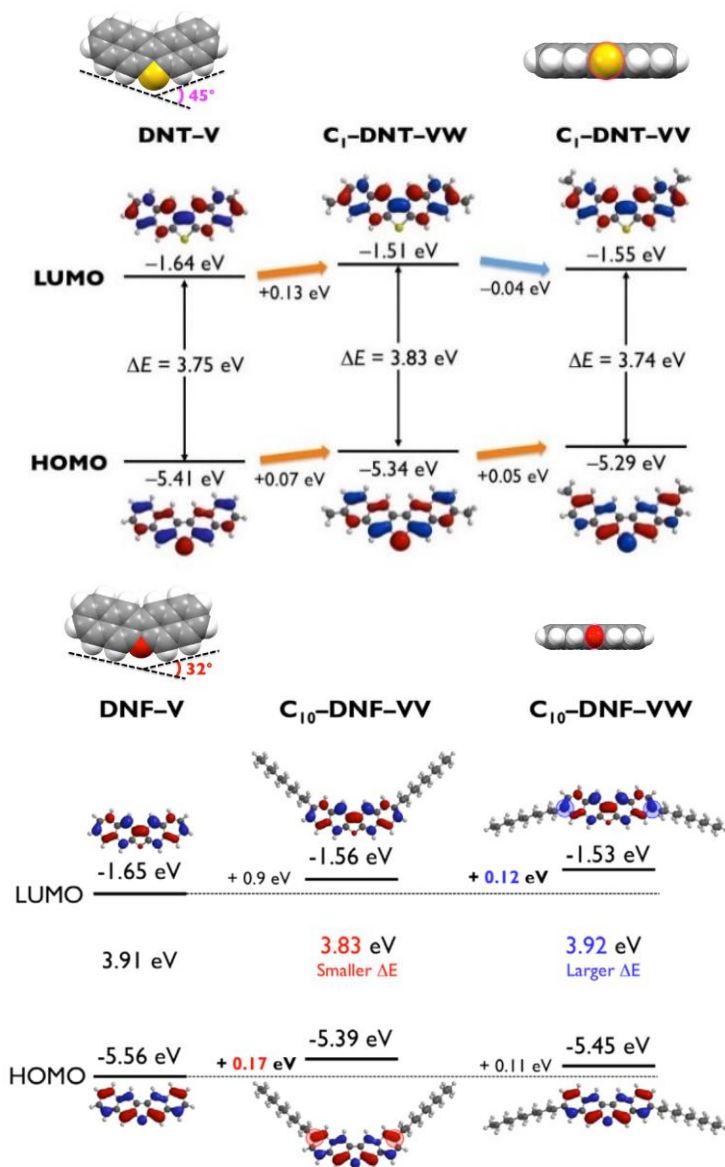
Tiesinė acenų geometrija stabilizuojama įvedant įvairius pakaitus centrinėse molekulės dalyse. Fenilo pakaitais efektyviai pertraukiamas Klaro seksteto judėjimas^{111 112}. Taip pat gerai žinomos silicio pagrindu sukurtos TIPS modifikacijos^{113–115} bei papildomas molekulės apsaugojimas stipriai elektroneigiamomis fluoro grupėmis^{116 117 118}, azoto^{119,120}, deguonies¹²¹ ir sieros¹²² heterociklais. Stambios policiklinės struktūros demonstruoja gerą elektroninių debesėlių sanklotą. Tai lemia gerą krūvio pernašą kietame būvyje todėl stambios policiklinės struktūros yra itin reikšmingos kalbant apie efektyvių organinių lauko tranzistorių (OFET) gamybą^{123,124}, o šių struktūrų fotostabilumo gerinimas tampa svarbiu iššūkiu¹²⁵. Deja, papildomi pakaitai, stabilizuojantys tiesinio aceno struktūrą, trukdo glaudžiai tarpmolekulinei sanklotai, reikalingai sparčiai krūvio pernašai OFET prietaise^{126,127}.

Literatūroje pasiūlyta poliaromatinių junginių klasė su stipriai pertrauktu Klaro sekstetu dimerizuojant žemesnės eilės stabilesnius acenus per ciklopentadieno žiedą. Ši junginių klasė vadinama V – formos konjuguotais aceno dimerais. Konjuguota antraceno dimerų sistema gali būti panaudota kaip stabilesnė delokalizuoto elektroninio debesėlio molekulinė sistema, savo elektronine konjugacija prilygstanti tiesinio heptaceno molekulei. Nors nepavyksta sukurti stabilios, ciklopentadienilo žiedų konjuguotos antraceno sistemos, literatūroje pademonstruoti sieros, azoto bei deguonies atomais pakeisti analoginiai junginiai, su ženkliai išaugusiu fotostabilumu^{128–132} bei demonstruojantys aukštą krūvio pernašą^{133,134}.

1.4.2. V – formos dimerinių junginių energetiniai lygmenys ir spektroskopinės savybės

Siekiant suderinti gerą junginių tirpumą tirpalo fazėje, šiluminį patvarumą ir sparčią krūvio pernašą, su išplėstomis π -konjuguotomis molekulinėmis orbitalėmis, siūloma nauja karta V – formos heterocikliškai pakeistų acenų struktūrų koncepcija. Vietoj standartinės tiesinės molekulės geometrijos, centrinis aceno (pentaceno, heptaceno) žiedas yra pakeistas ciklopentadienio heterociklu, o tokiu būdu molekulės geometrija įgauna V – formą. Taip sėkmingai pertraukiamas Klaro sekstetų judėjimas policikle dėl ko molekulinė struktūra tampa atsparesnė atmosferos aplinkai^{135–138}. Deja, dėl komplikotos V – formos aceno struktūrų sintezės, literatūroje šių junginių spektroskopinių ir elektrinių savybių analizės bei junginių pritaikomumo aptinkama nedaug. Apie sėkmingą šių junginių sintezę pirmą kartą pranešta tik 2011 m. Vienas pirmųjų pentaceno V – formos analogas yra dinafto [2,3-b: 2', 3'-d] tiofenas (DNT-V) ir dinafto [2,3-b: 2', 3'-d] furanas (DNF-V), turintys atitinkamai furano bei tiofeno žiedą centrinėje padėtyje¹³⁹. Struktūra papildomai modifikuota alkilinais pakaitais skirtingose šoninių naftaleno grupių pozicijose (DNT-VW ir DNT-WV bei DNF-VW ir DNF-WV atitinkamai tiofeno bei furano pakaitais modifikuotiems junginiams) siekiant įvertinti jų įtaką optinėms, elektrinėms savybėms bei sluoksnio morfologijai. Tiek tiofeno tiek furano (**1.4.6 pav.**) žiedu modifikuotas pentaceno analogas yra visiškai plokščias, remiantis DFT aproksimacija. Tuo tarpu laužtinės kampas tarp naftaleno fragmentų priklauso nuo heteroatomo, ir esant mažesniai deguonies kovalentiniam radiusui per 13^o yra mažesnis lyginant su siera pakeistu analogu (45^o ir 32^o atitinkamai su sieros ir deguonies heteroatomais pakeistiems junginiams). Papildomi alkiliniai pakaitai šiek tiek iškreivina

plokščią junginio geometriją iki 180° tarp gretimų naftaleno fragmentų, tačiau laužtinės kampai įtakos neturi. Centrinis heteroatomas taip pat perorganizuojasi

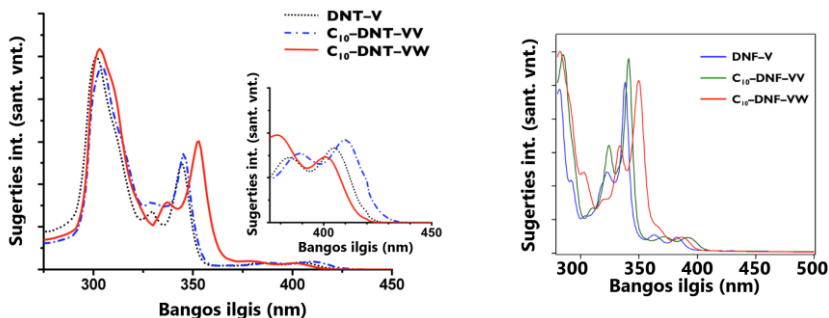


1.4.6 pav. Dibenzotiofeno (DNT-V) ir dibenzofurano (DNF-V) optimizuotos molekulinės geometrijos ir elektroninė pagrindinių bei sužadintų lygmenų konfiguracija. Taip pat atvaizduotos HOMO ir LUMO energijos vertės. Parengta pagal¹³⁹

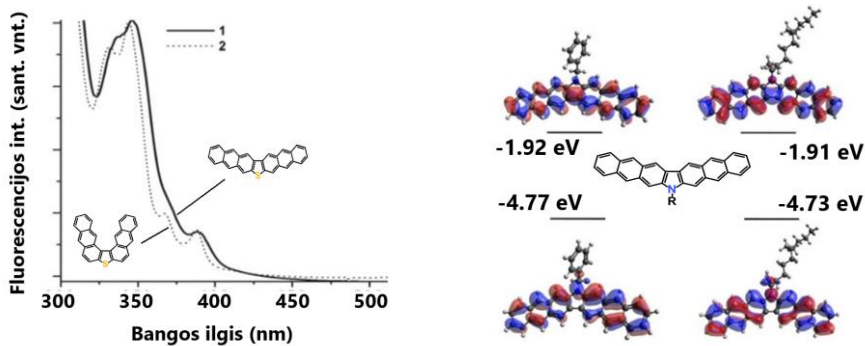
molekulės elektroninę konfigūraciją, o tiofeno žiedą pakeičiant furanu draustinės juostos tarpas sumažėja nuo 3,91 eV iki 3,75 eV. Sieros heteroatomu modifikuotame junginyje drastiškai sumažėja HOMO lygmens energija DNT – V junginiuose – per 160 meV, kai LUMO energija išlieka praktiškai nepakitusi. Tai sietina su didesniu sieros atomo kovalentiniu radiusu ir kartu didesne krūvio lokalizacija ant heteroatomo. Alkilinių grandinėlių įvedimas į V– formos pentaceno geometriją taip pat šiek tiek keičia HOMO ir LUMO energetinių lygmenų išsidėstymą. Sieros heterociklu modifikuotame DNT – V junginyje stebimas HOMO lygmens mažėjimas (per 120 meV). Tuo tarpu deguonimi pakeistame DNF – V junginyje priklausomai nuo alkilinio pakaito jungimo pozicijos, stebimas netrivialus HOMO tiek LUMO energetinių lygmenų pokytis. Įdomu tai, kad keičiant alkilinės grandinės prijungimo poziciją, draustinės juostos tarpas per 100 meV arba sumažėja (su furano heterociklu) arba išauga (su tiofeno heterociklu). Tai siejama su donorinėmis alkilų savybėmis, tačiau tai nepaaiškina netendencingo HOMO ir LUMO būsenų pasiskirstymo šiuose junginiuose.

Taigi, nors alkilo pakaitai menkai įtakoja π – elektronų debesėlio konjugaciją, jų prijungimo pozicija demonstruoja galimybę valdyti HOMO ir LUMO energetinių lygmenų pasiskirstymą. Deja, stambesniais aromatiniais pakaitais, kurie šiek tiek efektyviau sąveikautų su π elektronų konjugacija, literatūroje aptinkama nedaug. Taip pat stebima ir skirtinga alkilo pakaito įtaka energetinių lygmenų pasiskirstymui sieros bei deguonies atomais pakeistiems V – formos pentacenamams. Siekiant įvertinti heteroatomo įtaką reikalinga tiksli sužadintųjų būsenų fotofizikinė analizė, kuri įgalintų energetinių HOMO bei LUMO lygmenų valdymą šiuose junginiuose.

Elektroninio debesėlio sanklotos ir konjugacijos pokyčiai esant skirtingo tipo heteroatomui V – formos pentaceno analoginiame junginyje tiesiogiai atsispindi ir sugerties spektruose (**1.4.7 pav**). Tiek DNT – V, tiek DNF – V junginiams būdinga dvibangė sugertis. Aukštesnės energijos sugerties juosta (ties 250 nm – 350 nm bangos ilgiu) sugerties spektruose sietina su mažiau konjuguotais dibenzotiofeno ir dibenzofurano fragmentais. Tuo tarpu virpesinės, tiesiniams policiklams būdingos sugerties juostos (ties 350 nm – 420 nm) sukuriamos iš delokalizuito per visą molekulės geometriją π – elektroninio debesėlio. Draustinio energijų tarpo padėtis keičiant alkilinių pakaitų jungimo poziciją taip pat atsispindi ir žemiausių būsenų sugerties spektre. DNT – V junginyje įvedus alkilą matomas mėlynasis sugerties spektrų poslinkis, o deguonimi modifikuotame DNF – V junginyje – matomas raudonasis sugerties spektrų poslinkis. Įdomu tai, kad šiek skiriasi ir žemiausių būsenų sugerties spektro forma.



1.4.7 pav. DNT-V ir DNF-V sugerties spektrai 1,2-dichlorometano tirpale. Parengta pagal¹³⁹



1.4.8 pav. Sieros heteroatomais modifikuotų V – formos antraceno dimerinių struktūrų sugerties spektrai dichlorobenzono tirpale (**kairėje**) V – formos sieros ir azoto heteroatomais modifikuotų junginių elektroninės konfigūracijos pagrindiniame HOMO bei žemiausiame sužadintajame lygmenyje (**dešinėje**). Parengta pagal^{140,141}

Prailginus π – konjugacinę elektronų sistemą papildomu benzeno žiedu V – formos heterocikluose t.y. vietoj naftaleno šoninių grupių įvedus antraceno fragmentus (**1.4.8 pav.**), stebima analogiška dvibangė sugertis^{140,141}. Nors krūvis delokalizuojamas per visą molekulinę geometriją, tačiau draustinės juostos tarpas išlieka panašus. Krūvis dėl išplitusios π – elektronų konjugacijos labiau lokalizuojamas ant antraceno monomerų, o elektroninio debesėlio būsenų tankio pasiskirstymas primena pavienių antraceno monomerų. Tai demonstruoja efektyvų Klaro sekteto judėjimo pertraukimą ir molekūlės rezonansinį stabilizavimą. Dar didesnis rezonansinis struktūros stabilizavimas stebimas pakeičiant antraceno fragmentų jungimo poziciją aplink heterociklo žiedą. Sugretinus abu antraceno monomerus, sugerties

juostos forma pasikeičia, ir stebimas mėlynasis poslinkis bei virpesinių pakartojimų persiskirstymas, nors π – elektronų pasiskirstymas yra identiškas.

Taigi, V – formos acenai (Klaro sekstetų teorijoje – skirtingi rezonansiniai hibridai) nors ir demonstruoja panašų π – elektronų debesėlio pasiskirstymą DFT artinyje, tačiau žemiausių būsenų sugerties juostos forma šiek tiek skiriasi. Aceno dimero modelis galėtų paaiškinti skirtingą sugerties juostos formą esant panašiai V – formos aceno junginių elektroninei konfiguracijai. Technologiniu požiūriu šis V – formos stambių policiklinių junginių dizainas leidžia padidinti draustinės juostos tarpą ir kartu efektyviai pertraukti Klaro seksteto judėjimą per molekulės geometriją ir pagerinti junginių fotostabilumą, o energetinių lygmenų valdymas leistų sukurti efektyviai krūvininkų injekcijai bei pernašai palankius organinius sluoksnius.

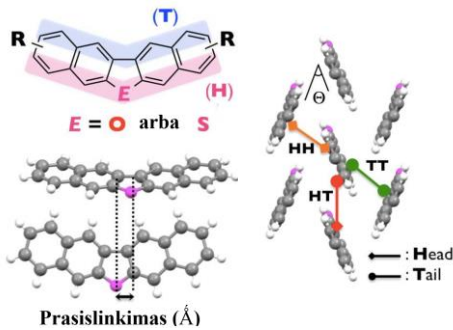
1.4.3. V – formos acenų perspektyva krūvio pernašos sluoksniams ir taikymai organinėje optoelektronikoje

Detalūs krūvio pernašos tyrimai pentaceno pagrindu gaminamuose sluoksniuose bei OFET įtaisuose, pademonstravo vieną geriausių tarpmolekulinio pakavimosi pobūdžių kietame būvyje. Detalūs nepavieniai tyrimai įrodė, kad pernaša organiniuose sluoksniuose bei kristaluose yra efektyviausia ne tuomet kai molekulės išsidėsto lygiagrečiai viena kitai plokštuma į plokštumą, tačiau kuomet banginės elektrono funkcijos efektyviai persikloja. Tai sietina su mažėjančiu barjeru krūvio pernašai esant efektyviai elektroninių debesėlių sanklotai.

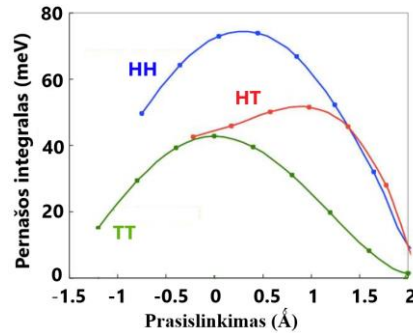
Tačiau technologiškai formuoti bedefektį kristalinį ašakos formos tarpmolekulinį išsidėstymą sudėtinga ir chemiškai konjuguota V – formos molekulės geometrija gali padėti formuoti V – formos tarpmolekulinį išsidėstymą. Kita vertus, papildomų heteroatomų įvedimas į molekulinę geometriją taip pat pagerina krūvio pernašą, pvz. sieros policiklai yra senai žinomos efektyvios pernašos medžiagos, o didelis sieros atomo kovalentinis radiusas ženkliai pagerina π – elektroninių debesėlių tarpmolekulinę sanklotą. Iš kitos pusės, mažas deguonies kovalentinis radiusas (mažesnis nei anglies) efektyviai mažina tarpmolekulinį prasiskyrimą kietoje fazėje, kas taip pat pagerina delokalizuoatų π – elektroninių debesėlių sanklotą.

1.4.9 pav. vaizduoja galimas V - formos acenų išsidėstymo pozicijas kietame būvyje¹³⁹. Galimos trys kombinacijos: heteroatomas į kitos molekulės heteroatomą (HH), heteroatomas į kitos molekulės policiklinę dalį (HT) ir gretimų molekulių heteroatomams atsiduriant priešingose pusėse (TT).

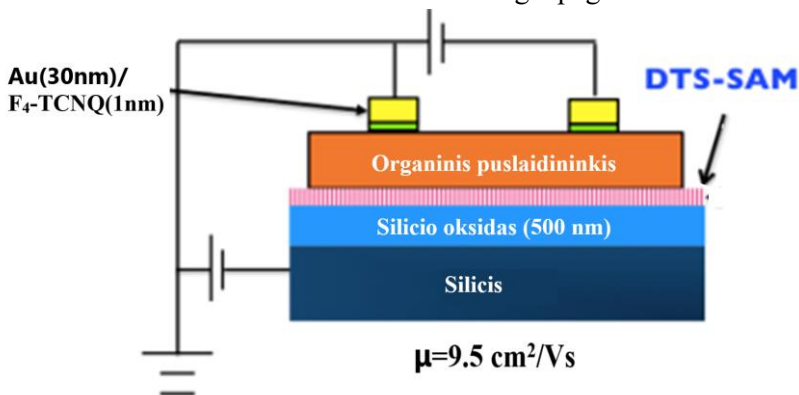
1.4.10 pav. vaizduoja krūvio pernašos integralo vertę priklausomai nuo poslinkio arba atstumo tarp molekulinį geometrinį plokštumą. Didžiausias krūvio pernašos integralas yra tuomet kai heteroatomai yra vienas priešais kitą. Tačiau jo didžiausia vertė yra tuomet kai heteroatomai išsidėstę vienoje linijoje t.y.



1.4.9 pav. V – formos heterociklų sąveikos projekcijos kietame būvyje. Parengta pagal¹³⁹



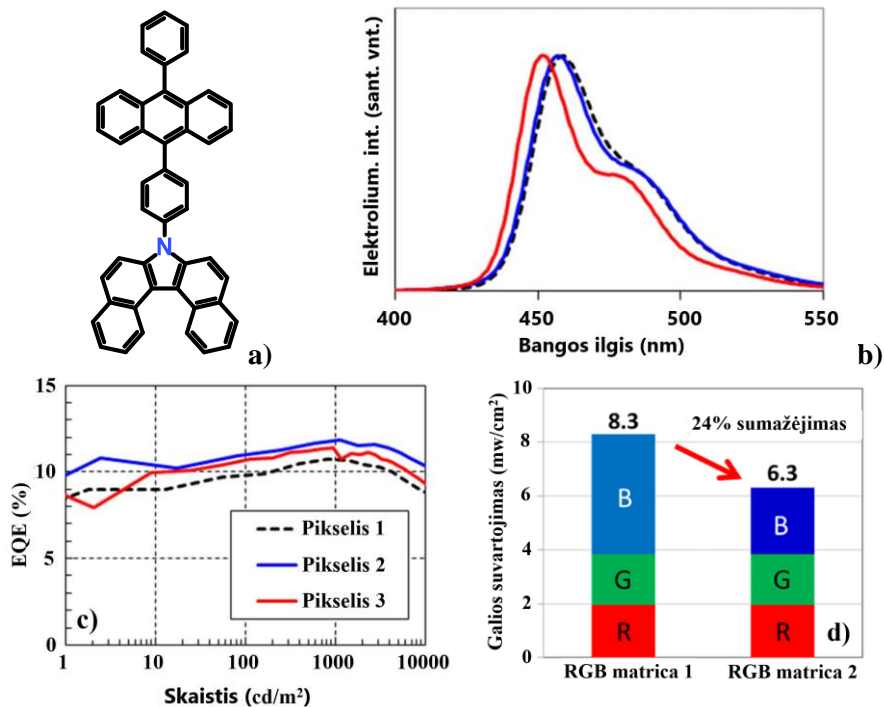
1.4.10 pav. Krūvio pernašos integralo vertės esant skirtingam gretimų kaimyninių molekulių išsidėstymui ir atstumui tarp jų. Parengta pagal¹³⁹



1.4.11 pav. OFET prietaiso ekvivalenti grandinės schema ir naudojamos puslaidininkinės medžiagos konstrukcijoje. Parengta pagal¹⁴²

geriausia sanklota tarp heteroatomų p orbitalių. Atitinkamai didėjant prasislinkimui tarp molekulinį plokštumą, stebimas pernašos integralo vertės ir kartu pačios krūvio pernašos spartos mažėjimas. Įdomu tai, kad heteroatomams išsidėsčius priešingose pusėse, krūvio pernašos integralo vertė sumažėja dvigubai, o turint mišrų dimerinių porų išsidėstymą pernašos integralas įgauna didžiausią vertę tik gerokai prasislinkus molekulių geometrinėms plokštumoms.

Pasinaudojus puikiomis sluoksnio pakavimosi savybėmis, efektyvia krūvio pernaša bei aukštu fotostabilumu, pavyko pasiekti itin aukštą krūvininkų jaudrį (iki $9,5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$, OFET konfigūracijoje) šių V – formos organinių junginių pagrindu pagamintuose sluoksniuose¹⁴². OFET prietaiso konfigūracija pavaizduota **1.4.11 pav.**



1.4.12 pav. a) DPA modifikacija su V – formos aceno pakaitu kaip matrica efektyviai mėlynajai spinduliutei generuoti, **b)** skirtingų optimizacijų ir sluoksnių storių mėlynojo pikselio elektroliuminescencijos spektrai, **c)** elektroliuminescencijos EQE esant skirtingoms skaisčio vertėms, **d)** pikselio suvartojama galia esant skirtingiems emiteriams. Parengta pagal⁵⁰

V – formos aceno panaudojimas DPA molekulės geometrijoje leidžia sukurti itin našius pikselius mėlynoje emisijos srityje (**1.4.12 pav.**). Pasiekiamas itin aukštas elektroliuminescencijos našumas esant didelėms skaisčio vertėms. O energetiškai palankaus mėlynojo dažo parinkimas leidžia iki 24 % sumažinti suvartojamos galios kiekį RGB panelėje.

2. TYRIMO METODIKA

2.1. Sugerties ir fluorescencijos spektroskopija

Junginių sugertis analizuojama PerkinElmer Lambda 950 spektrometru, patalpinus medžiagą, ištirpintą praskiestame tirpale (10^{-6} M), į kvarcinio stiklo kiuvetę (1 cm). Lyginamas praėjusios pro bandinį ir krintančios šviesos intensyvumo santykis.

Fluorescencija bandinyje generuojama panaudojant ksenono lempą, o fluorescencija detektuojama ir apdorojama Hamamatsu PMA-11 CCD spektrometru.

2.2. Liuminescencijos kvantinės išeigos matavimas

Kvantinė išeiga (QY) parodo kažkokio, šviesos sugerties sukulto, vyksmo našumą. Pavyzdžiui, cheminės degradacijos procese, kai molekulė yra suardoma dėl šviesos kvanto sugerties, QY yra suardytų molekulių skaičiaus ir sistemos sugertų fotonų skaičiaus santykis. Kadangi ne visi sugerti fotonai suardo molekules, kvantinė išeiga tipiška neviršija 1.

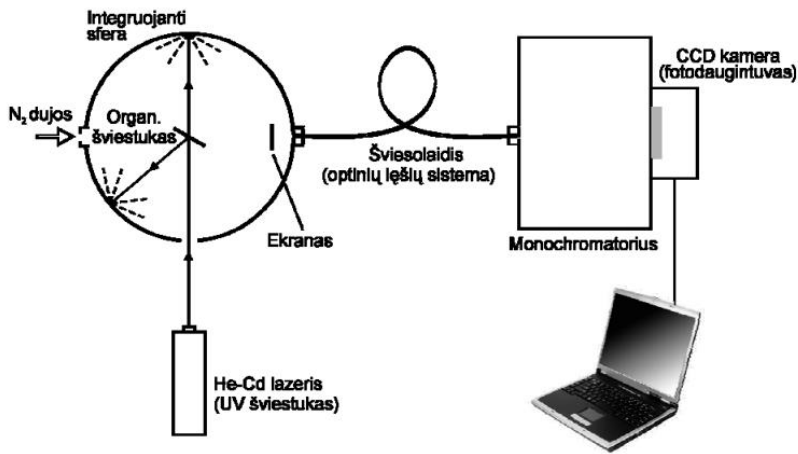
Liuminescencijos kvantinės išeigos nustatymui naudojami palyginamieji arba absoliutiniai metodai. Palyginamasis metodas yra bene paprasčiausias ir plačiausiai taikomas kvantinės išeigos nustatymo būdas. Jis remiasi liuminescencijos kvantinės išeigos palyginimu su „etaloninės“ medžiagos QY_L , kuri yra žinoma. Šis metodas, taikytinas paprastai tik tirpalams dėl izotropinio liuminescencijos intensyvumo kampinio pasiskirstymo juose, remiasi spektriškai integruotos liuminescencijos intensyvumo palyginimu tarp tiriamosios medžiagos bei „etalono“ su žinoma kvantine išeiga. Kvantinė išeiga etaloninėse medžiagose (pvz. chinino sulfate, rodamine B ir kt.) beveik nepriklauso nuo žadinančios spinduliuotės bangos ilgio, dėl to etalonai yra naudotini gana plačiame spektriniame diapazone, svarbu tik, kad jų sugertis būtų pakankama liuminescencijai sukelti. Tam, kad išvengti reabsorbcijos poveikio, optinis tankis tirpaluose (OD) neturi viršyti ~ 0.05 . Kvantinė išeiga (QY_L) yra surandama pasinaudojant šia išraiška (2.2.1)

$$QY_L = QY_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2}, \quad (2.2.1)$$

čia I yra spektriškai integruotas intensyvumas, n – lūžio rodiklis. Indeksas R žymi etaloninės medžiagos atitinkamą parametą.

QY buvo išmatuota panaudojant integruojančią sferą. Absoliutinės liuminescencijos kvantinės išeigos maketo, kuris schematiškai pavaizduotas

2.2.1 pav., pagrindą sudaro integruojanti sfera¹⁴³ (*SphereOptics*), su beveik 100 % šviesos plačioje spektrinėje srityje (350 – 1000 nm) atspindinčia vidine danga OptoWhite. Ši danga suformuojama tam tikru būdu užpurškiant BaSO₄.



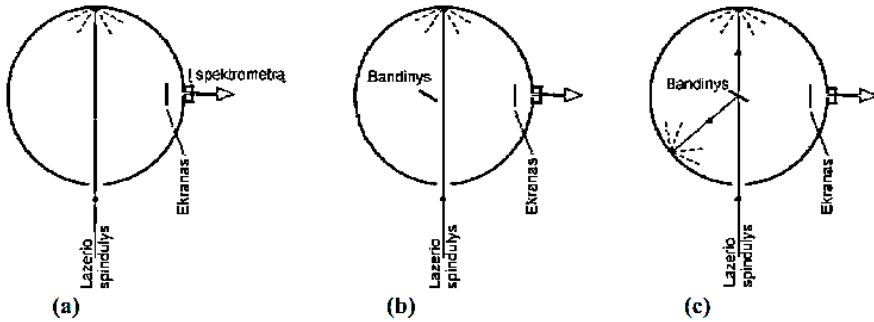
2.2.1 pav. Integruojančios sferos matavimo schema.

Dėka difuziškai atspindinčio vidinio paviršiaus integruojanti sfera atlieka šviesos srauto kampinio homogenizavimo vaidmenį, ir dėl to, bet kuriame sferos paviršiaus taške fotonų srauto intensyvumas yra vienodas ir visiškai nepriklausantis nuo kampo. Taigi, per šviesolaidį, esantį bet kurioje sferos sienelės vietoje, į spektrometrą patekusios liuminescencijos dalis yra proporcinga suminei bandinio liuminescencijai. Išmatavus fotonų skaičių N_{Ω} , krentantį į detektorių erdvinio kampu Ω , galima nustatyti visų tiriamo bandinio išspinduliuotų fotonų skaičių N_i pasinaudojant šia išraiška:

$$QY_L = QY_R \frac{I}{I_R} \frac{OD_R}{OD} \frac{n^2}{n_R^2}. \quad (2.2.2)$$

Formulėje (2.2.2) esantiems dydžiams N_i ir N_{Ω} išmatuoti reikalinga liuminescencijos signalo surinkimo sistema (šviesolaidis arba optinių lęšių sistema) bei spektrometras, kurį sudaro monochromatorius ir fotodetektorius, t.y. CCD kamera. Per optinę surinkimo sistemą patekusi liuminescencijos signalo dalis yra disperguojama monochromatoriuje ir fotoelektriškai užregistruojama fotodetektoriuje. Pritaikius atitinkamą metodiką ši liuminescencijos dalis yra perskaičiuojama į fluorescencijos kvantinės išeigos absoliutinę vertę. Tiriamasis bandinys yra talpinamas sferos centre. Bandinio liuminescencija yra UV šviestuku pro sferos įėjimo plyšį. Pirmą kartą tiesioginių, nuo bandinio ar sferos sienelių atsispindėjusių, fotonų blokavimui yra naudojamas BaSO₄ ekranas, kuris statomas tiesiai priešais šviesolaidį.

Absoliutinei liuminescencijos kvantinei išėigai nustatyti yra atliekami trys matavimai su integruojančia sfera. Matavimo konfigūracijos pavaizduotos **2.2.2 pav.**



2.2.2 pav. Integruojančios sferos matavimo konfigūracijos.

Sutarsime, kad žadinančios spinduliuotės spektro integralą kiekvienoje konfigūracijoje žymėsime L raide. Bet kuriuo atveju šis integralas yra proporcingas nesugertos žadinančios spinduliuotės intensyvumui. P raide žymėsime bandinio liuminescencijos spektro integralinę vertę.

Bendru atveju, bandinį žadinanti spinduliuotė, gali būti išskaidyta į dvi komponentes: pirmoji – tiesiogiai ir lokaliai sužadina bandinį, o antroji – nuo sferos sienelių difuziškai atsispindėta šviesa, kuri sužadina visą bandinio paviršių. Pirmoje matavimo konfigūracijoje (a) spektrometru yra užregistruojamas tik sužadimo šaltinio spektras, kuris pavaizduotas plona ištisine linija. Šio spektro integralas yra L_a . Atlikus spektrinius matavimus (b) konfigūracijoje, kai bandinys yra sferos viduje, bet žadinantis spindulys yra nukreiptas į sferos sienelę, būtų užregistruota tik L_b dalis žadinančios spinduliuotės (brūkšninė linija), kuri būtų lygi $L_a(1-\alpha)$. Čia α - difuziškai išbarstytos, bandinio sugertos, žadinančios spinduliuotės dalis. (c) konfigūracijoje žadinanti spinduliuotė pirmiausia krenta į bandinį, kuriame jos dalis A yra sugerama, o $(1-A)$ dalis atspindima ir praeina kiaurai. Tokiu būdu, galioja toks sąryšis:

$$L_C = L_a(1 - A)(1 - \alpha), \quad (2.2.3)$$

$$A = 1 - \frac{L_C}{L_b}. \quad (2.2.4)$$

Šio absoliutinės QY_L nustatymo metodo principinė prielaida yra ta, kad žadinančioji spinduliuotė, atsispindėjusi nuo skirtingų sferos sienelės vietų, įneša visiškai vienodą indėlį į registruojamą spektrą. (b) konfigūracijoje visas fotonų srautas pasiekiantis detektorių susideda iš barstytos žadinančios spinduliuotės bei liuminescencijos signalo sukulto bandiniui sugėrus šią barstyta spinduliuotę $L_b + P_b$. Tuo tarpu (c) konfigūracijoje, dalis žadinančios

spinduliuotės yra atspindima bandinio, dalis praeina kiaurai bandinį, o likusi dalis, A , yra sugerama bandinyje. Todėl šioje konfigūracijoje barstytos žadinančios spinduliuotės indėlis į detektoriaus registruojamą spektrą yra $(1 - A)(L_b + P_b)$, o bandinio išspinduliuotos liuminescencijos, dėl tiesiogiai sugertos žadinančios spinduliuotės, dalis yra $(QY) \times L_a A$, kur QY žymi liuminescencijos kvantinę išeigą. Vadinasi, galima užrašyti:

$$L_c + P_c = (1 - A)(L_b + P_b) + (QY)(L_a A), \quad (2.2.5)$$

ir

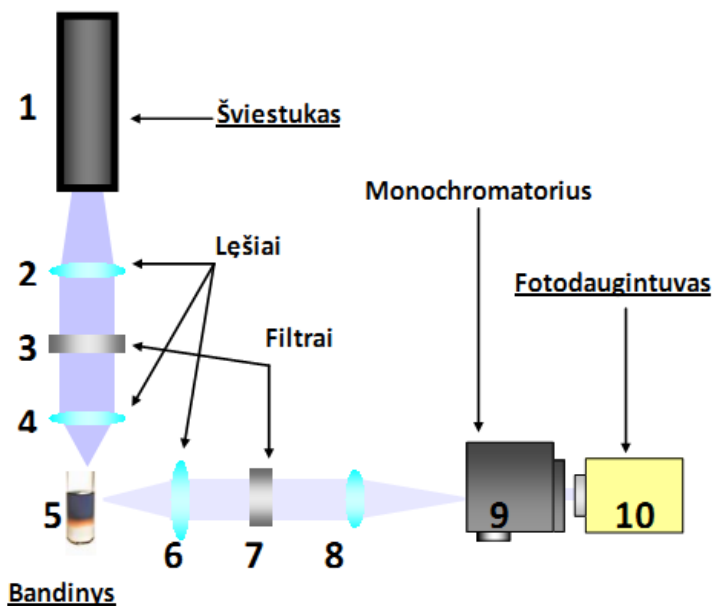
$$QY = \frac{P_c - (1 - A)P_b}{L_a A}. \quad (2.2.6)$$

2.3. Fluorescencijos gesimo kinetikų matavimas

Šiomis dienomis beveik visi fluorescencijos gesimo trukmės matavimai yra atliekami naudojant laike koreliuoto fotonų skaičiavimo techniką (angl.: *time-correlated single-photon counting, TCSPC*). TCSPC principai gali būti suprasti nagrinėjant schemą, pavaizduotą **2.3.1 pav.**

Fluorescencijos laikinės evoliucijos matavimas prasideda trumpu šviesos impulsu, kuris sužadina bandinį ir įjungia matavimo laikmatį. **2.3.1 pav.** pavaizduota optinė eksperimento schema. Pirmuoju lęšiu suformuojamas lygiagretus spindulių pluoštas, nes tai būtina norint, kad tinkamai veiktų interferencinis filtras. Prieš bandinį esantis filtras „nupjauna“ ilgabangę šaltinio spektro dalį. Antrasis lęšis šviesos srautą fokusuoja į bandinį. Iš bandinio išspinduliuoti fotonai surenkami ir vėl suformuojamas lygiagretus jų pluoštas. Antrasis interferencinis filtras nepraleidžia šviestuko bangos ilgio fotonų. Tokiu būdu į monochromatorių atėjęs signalas yra tik išfluorescuoti fotonai. Monochromatoriumi išskiriame tiriamąjį bangos ilgį, iš jo signalas patenka į detektorius.

TCSPC yra matavimo technologija kuri skaičiuoja fotonus koreliuotus pagal laiką praėjusį nuo sužadavimo momento. Metodas remiasi laiko į įtampos amplitudę keitikliu, kuris gali būti suvokiamas kaip labai spartus chronometras. Kai chronometras paleidžiamas žadinančios šviesos impulso keitiklyje įsijungia įtampos „rampa“. Įtampa auga tiesiškai, kol pagaunamas pirmasis išspinduliuotas fotonas kuris sustabdo šį augimą. Įtampos vertė perduodama daugiakanaliui analizatoriui, kuris skirsto gautus duomenis į kanalus, sumuoja rezultatus kiekviename iš kanalų ir gautus duomenis pateikia kaip fotonų skaičiaus nuo laiko priklausomybę. Eksperimentas tęsiamas kol gaunama apie 10000 fotonų histogramos „piko“ kanale. Taigi ši histograma parodo bandinio fluorescencijos intensyvumo evoliuciją laike.



2.3.1 pav. Optinė eksperimento schema.

Dažniausiai apdorojant rezultatus histograma pateikiama logaritminėje skalėje. Kadangi fotono išspinduliavimas yra atsitiktinis procesas tai fluorescencijos intensyvumo mažėjimas teoriškai aprašomas eksponentiškai, ir logaritminėje skalėje turime gauti tiesę. Iš tiesės parametrų galime nustatyti gesimo trukmę, o jei matome netiesiškumus galime gauti informacijos apie kitas bandinio vidines savybes. Jei eksponentinis gesimas aprašomas formule:

$$n(t) = Ae^{-\frac{t}{\tau}} \quad (2.3.1)$$

čia: n - fotonų skaičius, A - pradinė vertė, τ – gesimo trukmė.

Išlogaritmavus šią eksponentę gauname:

$$\ln(n(t)) = \ln A - \frac{t}{\tau} \quad (2.3.2)$$

Matome, kad tiesės krypties koeficientas yra $-(\tau)^{-1}$, iš čia randame gesimo trukmę. Ji parodo per kiek laiko bandinio fluorescencija susilpnėja e kartų.

Tačiau kai bandinio gesimo trukmė yra trumpa, atsiranda netikslumų dėl to, kad žadinantysis signalas yra ne ideali δ -funkcija. Tuomet turime tarti, kad mūsų žadinančiojo prietaiso funkcija yra daug įvairių amplitudžių δ -funkcijų, viena nuo kitos pastumtų per trumpą laiko tarpą. Galima laikyti kad, kiekviena iš jų atskirai sužadina bandinį ir pagal superpozicijos principą mūsų išmatuota kreivė yra daugelio įvairių amplitudžių eksponenčių suma. Taigi:

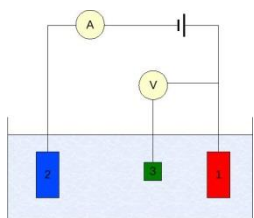
$$(f \cdot g)(m) = \sum_n f(n)g(m - n) \quad (2.3.3)$$

$(f \cdot g)(m) - f$ ir g funkciju sąsuka (konvoliucija), šiuo atveju tai yra eksperimento metu išmatuota fluorescencijos laikinės evoliucijos kreivė. Funkcijos $f(x)$ ir $g(x)$ atitinkamai yra prietaiso funkcija ir teorinė gesimo trukmės kreivė, kurią ir reikia gauti. Taigi norint rasti ieškomąją funkciją, reikia atlikti konvoliucijai atvirkštinį procesą – dekonvoliuciją. Tai dažniausiai daroma skaitmeniniais metodais.

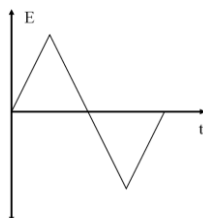
Uždelstosios fluorescencijos kinetikų bei spektrų matavimas atliktas panaudojant nanosekundinį YAG:Nd³⁺ lazerį NT 242 (Ekspla, $\lambda=350$ nm, $\tau = 7$ ns, maksimali lazerio galia 200 μ J) ir iCCD kamerą Sr-303i-A (Andor) esant 5×10^{-5} mbar slėgiui eksponentiškai didinant vėlinimą ir integravimo laiką.

2.4. Ciklinė voltametrija

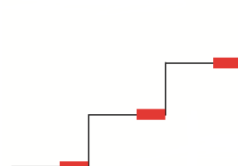
Ciklinė voltametrija – galingas dinaminis potenciostatinis įrankis, skirtas analizuoti elektrocheminėms reakcijoms tirpale. Ciklinės voltametrijos metodika remiasi trijų elektrodų sistema (**2.4.1 pav.**), panardinta į tiriamosios medžiagos tirpalą (dažniausiai 0,002 M koncentracijos) specialioje elektrocheminėje celėje. Šią sistemą sudaro darbinis, palyginamasis bei pagalbinis elektrodai. Eksperimento metu darbinio elektrodo potencialas yra varijuojamas atžvilgiu palyginamojo elektrodo, kurio potencialas yra



2.4.1 pav.
Elektrocheminė celė su trijų elektrodų sistema.



2.4.2. pav.
Trikampio impulso dėsnis.



2.4.3 pav. Laiptelinis matavimo būdas.

pastovus, trikampio impulso dėsniu (**2.4.2 pav.**) ir tuo pačiu metu yra matuojamas elektros srovės, tekančios tarp darbinio ir pagalbinio elektrodo, stipris. Metodika yra efektyvi, kuomet yra išvengiama talpinės srovės tarp kontaktų. Žinant, kad talpinė srovė sparčiai mažėja laike tai yra pasiekama naudojant laiptelinį matavimo būdą (**2.4.3 pav.**) ir srovės stiprį registruojant tik po tam tikro laiko. Tam, kad per visą sistemą tekėtų srovė, naudojamas

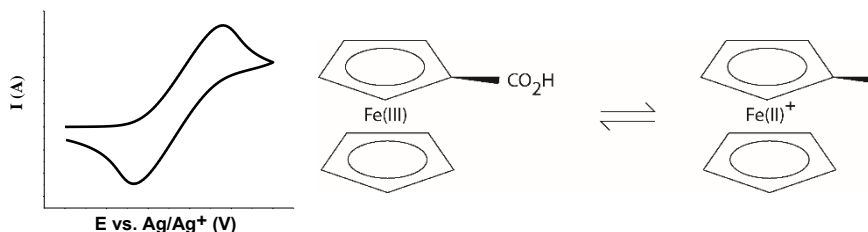
elektrolitas (dažniausiai 0,1 M koncentracijos), pvz. tetrabutilamonium perchloratas.

Pridėtas potencialas kontroliuos oksiduotų ir redukuotų molekulių koncentracijas. Tuo tarpu netoli darbinio elektrodo paviršiaus, per Nernsto difuzijos sluoksnį, susidarys oksiduotų molekulių gradientas ir dėl to pradės tekėti Faradėjaus srovė (1), kuri priklausys nuo oksiduotų molekulių koncentracijos gradiento:

$$i_f = nFAD_a(d[OX]/dx), \quad (2.4.1)$$

A – darbinio elektrodo plotas, D_a – difuzijos koeficientas, n – perneštų elektronų molių skaičius, F – Faradėjaus konstanta.

Palaiptinui didinant potencialo vertę (arba jo modulį) didėja oksiduotų (redukuotų) molekulių koncentracijos gradientas ir prie tam tikros potencialo vertės Faradėjaus srovės stipris (jos modulis) ima staigiai augti tol, kol neutralios molekulės spėja pasiekti kontaktą. Kai oksiduotos (redukuotos) molekulės užpildo visą sritį šalia kontakto, neutralios molekulės nebespėja priartėti prie kontakto ir Faradėjaus srovė (jos modulis) ima mažėti. Potencialo vertę (jo modulį) mažinant vyksta analogiškas atvirkščias procesas. Susidaro taip vadinami anodiniai ir katodiniai srovių maksimumai ir rezultatai atvaizduojami kaip srovės priklausomybė nuo potencialo vertės



2.4.4 pav. Voltomograma 2.4.5 pav. Feroceno Fc/Fc⁺ molekulių pora

(voltomograma) (2.4.4 pav.). Kadangi eksperimento metu nustatomos charakteringos oksidacijos ir redukcijos potencialų vertės, galima lengvai nustatyti analito HOMO ir LUMO lygmenis. Tam reikia kalibracinės medžiagos su grįžtamu oksidacijos – redukcijos procesu ir žinomu HOMO lygmeniu (dažniausiai naudojamas ferocenas (2.4.5 pav.), kurio HOMO lygmuo yra -4,8 eV). HOMO ir LUMO lygmuo apskaičiuojamas pagal (2.4.2) formulę:

$$E_{HOMO}/E_{LUMO} = -(4,8 + E^{1/2} - E_{FC}^{1/2}) \quad (2.4.2)$$

$E^{1/2}$ ir $E_{FC}^{1/2}$ – atitinkamai analito ir feroceno oksidacijos ir redukcijos Faradėjaus srovių maksimalių verčių potencialų vidurkiai. Tuo atveju kai oksidacijos – redukcijos procesai yra negrįžtami – naudojama oksidacijos srovės augimo pradžia.

2.5. Teorinis organinių struktūrų modeliavimas

Teorinis modeliavimas atliktas pasinaudojant Gaussian 09 modeliavimo programa¹⁴⁴. Pagrindinės ir sužadintosios molekulės būsenos optimizavimas atliktas pasinaudojant DFT ir TD – DFT metodikomis atitinkamai su B3LYP funkcionalu ir 6-31g (d,p) bazinių funkcijų rinkiniu. Pagrindinės bei sužadintosios molekulės būsenos skaičiuotos TD – DFT metodika, taip pat su B3LYP funkcionalu ir 6-31g (d,p) bazinių funkcijų rinkiniu esant PCM solvatacijos modeliui. CT būsenos optimizacija ir energijų vertės skaičiuotos atsitiktinai aplink chromoforą išdėsčius 5 acetonitrilo molekules ir chromoforo bei tirpiklio molekules traktuojant QM:QM modeliu, kartu su PCM solvatacijos modeliu.

2.6. Skirtuminės sugerties matavimas. Žadinimo – zondavimo metodika

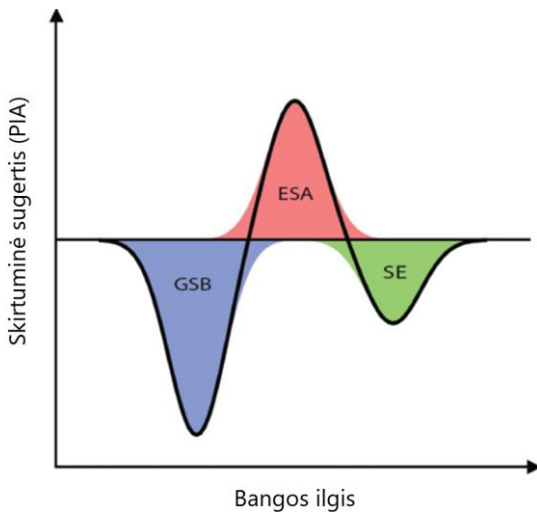
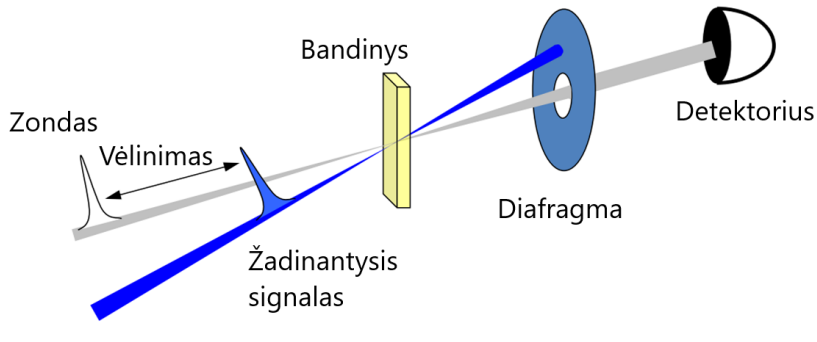
Žadinimo – zondavimo (Pump – Probe) spektroskopijos eksperimente bandinis yra apšviečiamas dviem trumpais (fs) šviesos impulsais, iš kurių vienas yra naudojamas bandinio sužadimui (pump), o kitas – antriniam sužadintųjų molekulės būsenų sugerties procesų detektavimui (probe) (**2.6.1 pav. a**).

Naudojant šį matavimo metodą, yra matuojama zonduojančio spindulio sugertis bandinyje dviem atvejais: kai bandinys nėra optiškai sužadintas, ir kai bandinys yra sužadintas prieš tai praėjusio žadinančiojo spindulio^{145 146}. Tokiu būdu galima registruoti sužadintųjų būsenų sugerties skirtumą ΔOD . Keičiant laiko tarpą t tarp žadinančio ir zonduojančio spindulio, gaunama laikinė skirtuminės sugerties priklausomybė. Skirtuminė sugertis konkrečiam bangos ilgiui ir konkrečiu laiko momentu apskaičiuojama taikant (2.6.1) formulę:

$$\Delta OD(t, \lambda) = \lg \frac{I_{N\dot{Z}}(\lambda) - I_{TAMS.N\dot{Z}}(\lambda)}{I_{\dot{Z}AD}(t, \lambda) - I_{TAMS.\dot{Z}AD}(t, \lambda)} \quad (2.6.1)$$

kurioje $I_{\dot{Z}AD}$ yra pro sužadintą bandinį praėjusios zonduojančios spinduliuotės intensyvumas, kai laiko tarpas tarp žadinančio ir zonduojančio impulsų lygus

t , $I_{N\dot{Z}}$ – pro nesužadintą bandinį praėjusios zonduojančios spinduliuotės intensyvumas, $I_{TAMS.\dot{Z}AD}$ – spektrometru fiksuojamas foninis signalas, kai bandinys yra žadinamas, bet ne zonduojamas, $I_{TAMS.N\dot{Z}}$ – spektrometru fiksuojamas foninis signalas, kai bandinys nėra nei žadinamas nei zonduojamas. Skirtuminės sugerties spektrai gali būti sąlygoti skirtingų procesų vykstančių bandinio medžiagoje. Reikšmingiausi iš šių reiškinių yra iliustruoti **2.6.1 pav. b)**



2.6.1 pav. a): Žadinimo – zondavimo metodikos supaprastinta schema.
2.6.1 pav. b): galimi skirtuminės sugerties signalo tipai. GSB – pagrindinės būsenos skurdinimas (sutampa su stacionariosios sugerties spektru), ESA – fotoindukuota sugertis į aukštesnes sužadintąsias būsenas, SE – stimuluota emisija (sutampa su fluorescencijos spektru).

Visų pirma, sužadinus medžiagą, dalis joje esančių molekulių pereina į sužadintą elektroninę būseną ir sumažėja molekulių, esančių pagrindinėje

būsenoje, dalis. Todėl yra pastebima šių molekulių nulemtos sugerties sumažėjimas – tai lemia neigiamo ΔOD signalo atsiradimą. Šis procesas vadinamas pagrindinės būsenos skurdimu (GSB), kuris **2.6.1 pav. b)** pažymėtas mėlyna spalva. Kitas procesas yra susijęs su elektroniskai sužadintose būsenose esančių molekulių skaičiaus padidėjimu: padidėja sugertis nulemta kvantiniais šuoliais iš žemesnių į aukštesnes sužadintas būsenas – stebima indukuota sugertis (ESA) (**2.6.1 pav. b)** pažymėta raudona spalva). Trečiasis procesas yra stimuliuota emisija (SE), kuri sumuojasi su pro bandinį praeinančia zonduojančia spinduliuote, todėl sukelia I_{ZAD} padidėjimą, kas sąlygoja neigiamą ΔOD signalą (**2.10 pav. b)** pažymėta žalia spalva).

Sužadintųjų būsenų pokyčiai laike įvertinami pasinaudojant globalios analizės metodika. Skirtuminės sugerties signalo pokyčiai laike tiesiogiai reprezentuoja sužadintųjų būsenų užpildą, todėl galima įvertinti ir sužadinimo pernašos spartą. Laikinė sužadintųjų būsenų populiacija apskaičiuojama sprendžiant diferencialinių lygčių sistemą, vienos būsenos (c_1) populiacijai mažėjant, o kitos (pvz. c_i) augant:

$$\frac{dc_1(t)}{dt} = I(t) - \frac{1}{\tau_1} c_1(t)$$

$$\frac{dc_i(t)}{dt} = \frac{1}{\tau_{i-1}} c_{i-1}(t) - \frac{1}{\tau_i} c_i(t), \quad i \neq 1. \quad (2.6.2)$$

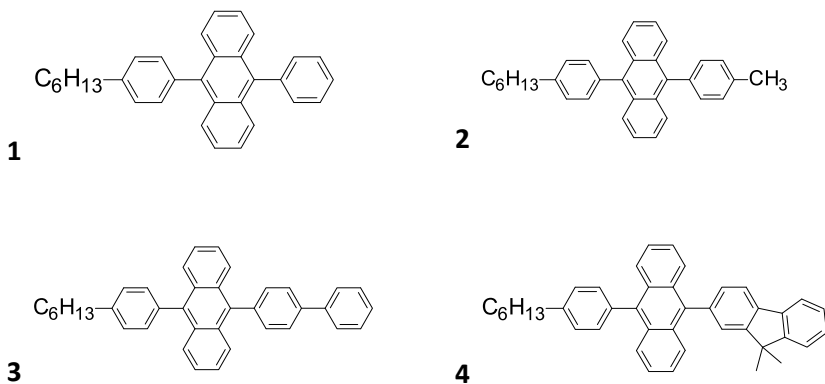
Suminė viso skirtuminės sugerties spektro aproksimacija laike $F(t, \lambda)$ išreiškiama pavienių būsenų spektrinių komponentių $\sigma_i(\lambda)$ suma:

$$F(t, \lambda) = \sum_i c_i(t) \sigma_i(\lambda). \quad (2.6.3)$$

3. ANTRACENO DIMERŲ FOTOFIZIKINĖS SAVYBĖS

3.1. Nesimetriniai 9,10 – pakeistieji antraceno junginiai

Siekiant įvertinti TTA proceso efektyvumo priklausomybę nuo interkombinacinės konversijos spartos bei tripletų difuzijos, pasirinkome klasikinę antraceno molekulę, papildomai modifikuotą skirtingos molekulinės masės pakaitais ties trumpąja ašimi¹⁴⁷. **3.1.1 pav.** pateikti 4 išvestiniai nesimetriniai difenilantraceno (DPA) junginiai. 10 – oje simetrinėje antraceno pozicijoje visose struktūrose įvestas fenilo pakaitas siekiant padidinti spindulinės rekombinacijos spartą ir užtikrinti aukštą fluorescencijos kvantinį našumą. Šis fenilo žiedas para pozicijoje dar papildomai modifikuotas alkiline grandinėle siekiant užtikrinti pakankamą tarpmolekulinį atstumą ir tuo pačiu



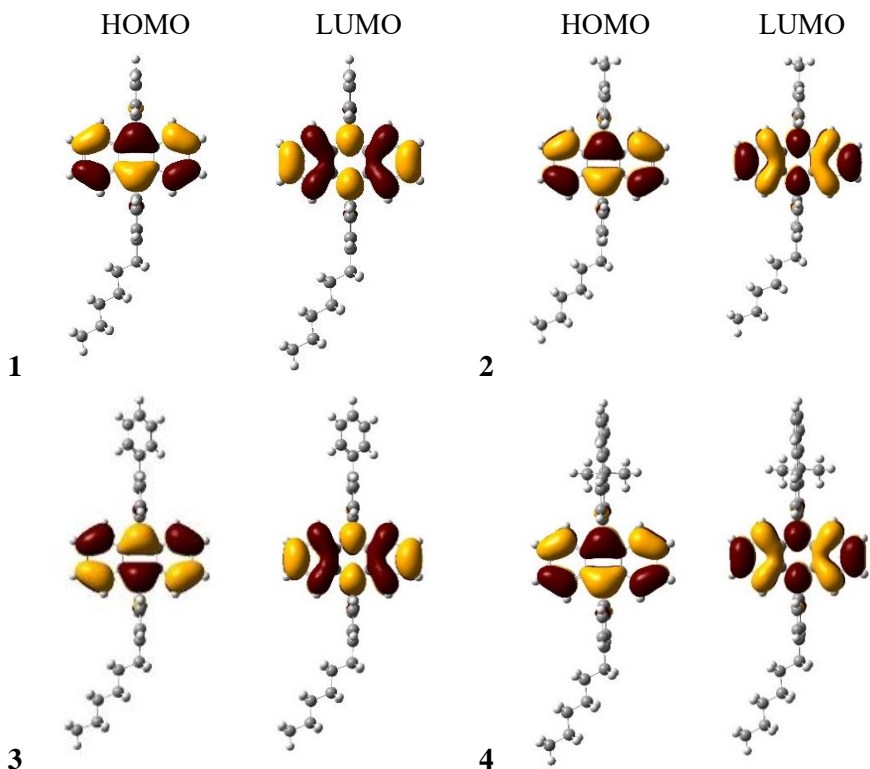
3.1.1 pav. Nesimetriniai pakeistieji difenilantraceno (DPA) junginiai.

efektyviai sumažinti fluorescencijos koncentracinio gesinimo įtaką spindulinės rekombinacijos vyksmui kietame būvyje. Tuo tarpu nesimetrinėje 9 – oje pozicijoje molekulės geometrija praplečiama skirtingos molekulinės masės aromatiniais pakaitais: labiliais fenilo (1) metilfenilo (2) bei bifenilo (3) pakaitais. Taip pat šie junginiai palyginami su fluoreno pakaitu modifikuotu antracenu (4). Šis selektyvus didėjančios molekulinės masės aromatinių pakaitų parinkimas leidžia įvertinti pagrindinius nespindulinės relaksacijos kanalus, užtikrinti žemą fluorescencijos koncentracinį gesinimą bei įvertinti aromatinių pakaitų įtaką interkombinacinės konversijos spartai bei TTA proceso efektyvumui. Junginius susintetino doc. P. Adomėno mokslinė grupė, VU chemijos fakultete.

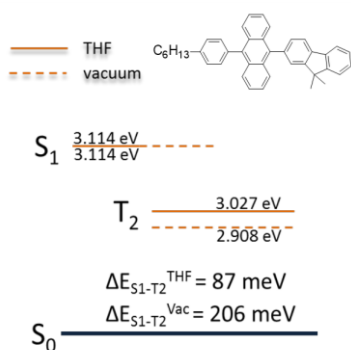
3.1.1. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių teorinis modeliavimas

Esant stipriai sterinei stūmos sąveikai tarp gretimų fenilo bei antraceno fragmentuose esančių vandenilio atomų, aromatiniai pakaitai yra išsisukę antraceno atžvilgiu, o optimali molekulės geometrija yra žemiausioje pagrindinėje būsenoje kai aromatiniai pakaitai yra išsisukę statmenai¹⁴⁸. Didėjant aromatinių pakaitų molekulinei masei 9 – oje pozicijoje, molekulės karkasas plokštėja, o posūkio kampas laipsniškai mažėja nuo 89,9° iki 80,19° 9 – oje antraceno pozicijoje įvedant sunkesnius bifeno bei fluoreno pakaitus. Analogiškai sumažėja ir visiems junginiams vienodo fenilalkilo pakaito sąsukos kampas ties C-10 jungtimi – nuo 88,96° (1 – ajam junginiui) iki 79,24° (4 – ajam junginiui). Nors plokštėjant molekulės geometrijai elektroninio debesėlio π – konjugacija turėtų išplisti, tačiau sterinės sąveikos tarp fragmentų pakanka tik menkai sužadavimo delokalizacijai į C-9 ir C-10 pakaitines grupes ir $S_0 \rightarrow S_1$ energija sumažėja tik 13 meV (1 – ajam junginiui – 3,127 eV, 4 – ajam – 3,114 eV), o tiek HOMO, tiek LUMO lygmenų orbitalės atkartoja nemodifikuoto antraceno orbitalių išsidėstymą (**3.1.2 pav. a**). Pirmasis T_1 tripletinis lygmuo išlieka santykinai nepakitęs ir sunkėjant pakaitams 9 – oje antraceno pozicijoje sumažėja tik per 8 meV. Tuo tarpu T_2 tripletinių būsenų energijų persiskirstymas yra netolygiai mažėjantis t.y. nuo 3,271 eV C-9 poziciją modifikavus fenilo pakaitu, su bifeno pakaitu – sumažėja per 29 meV, o fluoreno pakaitas 4 – ajame junginyje tripletinę būseną pažemina net per 215 meV. Įdomu tai, kad 9 – fluorenilantraceno junginyje antrasis T_2 lygmuo atsiduria po pirmuoju singuletiniu S_1 sužadiniu. Išnykus energiniam barjerui ir priartėjus T_2 prie pirmojo singuletinio sužadavimo atsiranda efektyvus nespindulinės rekombinacijos kanalas elektronui pakeičiant sukinį ir pereinant iš singuletinės į tripletinę būseną t.y. vyksta spartus interkombinacinės konversijos procesas^{13,149} (**3.1.2 pav. b**)).

Taigi, nors dideliu kampu išsisukę aromatiniai pakaitai antraceno geometrijoje mažai įtakoja elektroninio debesėlio π – konjugaciją bei HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymą, stambesnių aromatinių pakaitų įvedimas keičia tripletinių būsenų energetinį išsidėstymą, kuris nulemia spektroskopines šių junginių savybes.



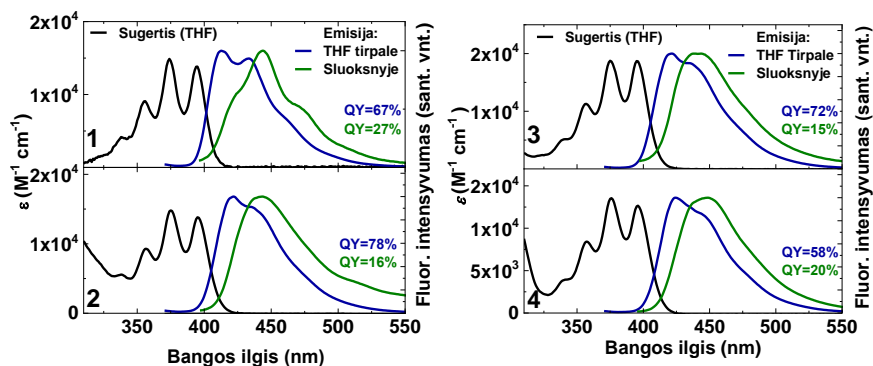
3.1.2 pav. a) Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų arilantraceno darinių (1 – 4) HOMO ir LUMO lygmenų orbitalių išsidėstymas.



3.1.2 pav. b) Singuletinių bei tripletinių būsenų pasiskirstymo teorinė aproksimacija 9 – fluorenyl – 10 – arilalkilanthraceno (**4**) junginyje vakuume sąlygomis bei tetrahidrofurano (THF) aplinkoje. Tripletinio lygmens padėtis šiame junginyje yra palanki interkombinacinės konversijos procesui.

3.1.2. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių sugerties ir emisijos savybės

3.1.3 pav. bei **3.1.1 lentelėje** pavaizduotos 9,10 – dipakeistų antraceno junginių sugerties bei fluorescencijos charakteristikos. Visi junginiai žemiausioje būsenoje demonstravo virpesinių pakartojimų seką sugerties



3.1.3 pav. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno darinių sugerties (10^{-5} M) (juoda linija) bei fluorescencijos (10^{-6} M) spektrai praskiestuose THF tirpaluose (mėlyna linija) ir plonasluoksnėse plėvelėse, palietose atmosferos sąlygomis (žalia linija).

3.1.1 lentelė. Apibendrintų optinių savybių lentelė.

Nr.	Praskiestas tirpalas (THF)			Sluoksnis
	λ_{abs} (nm) [a]	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [b]	λ_{FL} (nm) [c]	λ_{FL} (nm) [d]
1	394	13350	413	444
2	395	14100	422	444
3	395	15500	422	444
4	396	16000	424	449

Sugerties smailės padėtis ties 0 – iu vibronu [a] ir intensyvumas [b], fluorescencijos smailė tirpale [c] ir plonasluoksnėje plėvelėje [d].

juostoje ties 330 nm - 396 nm bangos ilgiu. Didėjančios masės ariliniai pakaitai menkai praplečia elektroninio debesėlio π – konjugacinę sistemą, o sugerties juosta išlieka praktiškai nepasislinkusi į raudonųjų bangų sritį ir nulinio virpesinio pakartojimo pozicija išlieka nepakitusi (394 nm – 396 nm)

nepriklausomai nuo arilinio pakaito masės. Tačiau 9,10 – dipakeistiems junginiams būdingas elektronvibroninės sąveikos ir virpesinių pakartojimų intensyvumo persiskirstymas sugerties juostoje lyginant su nemodifikuotu antraceno junginiu. Virpesinių pakartojimų išsidėstymas sietinas su taip vadinamais „kvėpuojamaisiais“ anglies bei vandenilio atomų virpesiais ties visais trimis antraceno benzeno žiedų fragmentais. Elektroninio debesėlio geometriniai pokyčiai akimirksniu seka santykiniai ženkliai sunkesnių anglies bei vandenilio atomų judesius. Įvedus pakaitus į 9 – aja bei 10 – aja antraceno padėtį, elektroninis debesėlis yra šiek tiek lokalizuojamas, o elektronvibroninis rezonansas yra šiek tiek sugadinamas ir įvedus labilius pakaitus 9 – oje ir 10 – oje antraceno pozicijose, sugerties juostoje intensyviausias tampa 1 vibronas. Tačiau šis elektronvibroninės sąveikos persiskirstymas visiškai nepriklauso nuo įvesto arilinio pakaito masės ir išlieka vienodas visiems junginiams. Kita vertus, praplėstas šuolio dipolinis momentas trumpojoje 9,10 – dipakeisto antraceno ašyje, atsakingas už žemiausios būsenos sugerties intensyvumą, žemiausiojo 0 – nio vibrono intensyvumas išauga didėjant pakaito molinei masei nuo $13\,350\text{ M}^{-1}$ su fenilo pakaitu 9 – oje antraceno pozicijoje iki $16\,000\text{ M}^{-1}$ M prailginus šuolį fluoreno pakaitu.

Visiems 9,10 – dipakeistiems antraceno junginiams būdinga 400 nm – 550 nm fluorescencija tiek pavienėse molekulėse tiek plonasluoksnėse plėvelėse. Emisijos spektrams taip pat būdinga virpesinė forma, tačiau virpesiniai pakartojimai nėra išreikšti lyginant su sugerties spektrais. Tai sietina su aromatinių pakaitų labilumu, kuomet sužadintoje būsenoje sukuriama daugiau galimų molekulių konformerų su šiek tiek skirtingomis elektroninėmis konfigūracijomis. Plonasluoksnių plėvelių emisija visuose 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose demonstruoja 20 nm – 30 nm raudonąjį poslinkį bei virpesinių pakartojimų persiskirstymą (1 junginys) arba išblukimą (2 – 4 junginiai). Tai atspindi tarpmolekulinę sąveiką, o raudonajame emisijos spektro šlaite stebimos eksimerinės būsenos nusako ir glaudų tarpmolekulinį pakavimąsi.

Taigi, nesimetrinio pakaito tipo parinkimas 9 – oje antraceno pozicijoje praktiškai neįtakoja sugerties bei emisijos spektrų pasiskirstymo, tik šiek tiek keičia tarmolekulinės sąveikos stiprį. Kita vertus, aromatinių pakaito parinkimas 9 – oje antraceno pozicijoje stipriai įtakoja šių junginių emisijos efektyvumą bei spindulinių ir nespindulinių procesų dinamiką.

3.1.3. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno junginių spindulinių ir nespindulinių procesų dinamika

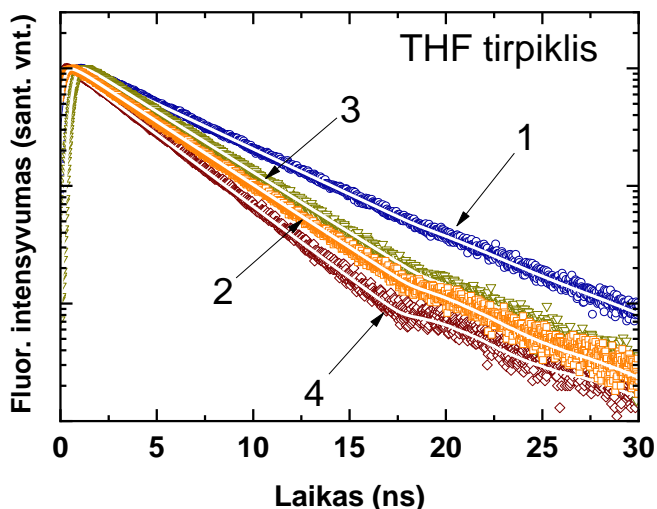
9,10 – aromatiniai pakaitai antraceno geometrijoje praplečia šuolio, atsakingo už regimąją emisijos spektro dalį, dipolinį momentą, todėl 9,10 – dipakeistų arilantraceno darinių fluorescencijos kvantinis našumas yra labai aukštas (70 % – 100 %) ^{52,150–152}. Didinant pakaito molekulinę masę C – 9 antraceno pozicijoje matomas aiškus iki 3 kartų (87 % su bifenilo pakaitu) fluorescencijos kvantinio našumo išaugimas pavienėse molekulėse, lyginant su nepakeistu antracenu. Nors osciliatoriaus stipris, o kartu ir šuolio dipolinis momentas auga proporcingai didėjant C – 9 pakaito molekulinei masei, fluorescencijos kvantinio našumo pokyčiai yra neproporcingi. Našiausiai fluorescuoja fenilmetilo bei bifenilo pakaitus 9 – oje antraceno pozicijoje turintys junginiai (atitinkamai 78 % ir 72 %). Tačiau įdomu tai, kad junginys su didžiausios π – konjugacinės sistemos fluoreno pakaitu ir mažiausiu labilumu demonstravo mažiausią, 58 % fluorescencijos kvantinį našumą. Tuo tarpu molekulėms pakuojantis kietame būvyje, fluorescencijos kvantinis našumas plonasluoksnėse plėvelėse dar labiau sumažėja iki 15 % – 27 % dėl papildomų nespindulinės relaksacijos kanalų atsiradimo eksitonui migruojant per sluoksnį ^{153,154}.

Siekiant optimizuoti 9,10 – dipakeistųjų antraceno junginių struktūra – savybė – funkciją sąryšį efektyviam TTA procesui, būtina nustatyti pagrindinius nespindulinės relaksacijos kanalus:

1. Nespindulinės relaksacijos kanalas stiprėjant elektronvibroninei sąveikai tarp antraceno bei labilaus fragmento C – 9 bei C – 10 padėtyse.
2. Nespindulinės relaksacijos kanalas dėl singuletinių bei tripletinių lygmenų reorganizacijos keičiantis pakaitams C – 9 bei C – 10 antraceno padėtyse ¹⁵⁵.
3. Vidinės konversijos (sužadinimo relaksacijos į žemiausiąjį sužadintąjį lygmenį).
4. Nespindulinės relaksacijos kanalas eksitonui rekombinuojant per defektinius lygmenis kietame būvyje.

Nespindulinių procesų kaitą ir nespindulinių kanalų dinamiką 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose trivialiai apsprendžia emisijos savybių pokyčiai, o detali spindulinės rekombinacijos laikinė analizė sistemiškai keičiant ne tik pakaitus 9 – oje antraceno pozicijoje, bet ir aplinkos sąlygas bei

žadavimo pobūdį leidžia sukurti bendrinį sužadavimo relaksacijos bei migracijos modelį, tinkantį praktiškai visiems 9,10 – dipakeistiems antraceno junginiams. Pasinaudojant šiuo modeliu, atsiranda galimybės subtiliai ir tikslingai parinkti reikalingus junginio struktūros bei aplinkos parametrus našiai fluorescuojančio OLED emisinio sluoksnio gamybai.



3.1.4 pav. Nesimetrinių 9,10 – pakeistųjų antraceno darinių fluorescencijos (10^{-6} M) gesimo laikinės charakteristikos praskiestuose THF tirpaluose.

Pavienių molekulių praskiestame THF tirpale atveju, visi 9,10 – dipakeisti antraceno junginiai demonstravo vienos eksponentės dėsnio aproksimuojamą emisijos laikinę charakteristiką (**3.1.4 pav.**), bylojančia tik apie vieną spindulinę būseną t.y. fluorescenciją iš pirmojo sužadintojo lygmens, o daugiaeksponentis ir ženkliai spartesnis fluorescencijos gesimas kietoje fazėje nusako ir papildomą sužadavimo migraciją bei įvairialypę spindulinę rekombinaciją. Fluorescencijos gesimo eksponentinė trukmė pavienėse 9 – fenil – 10 – fenilalkilantraceno molekulėse (1 junginys) neženkliai sumažėja (5,6 ns) lyginant su modeline 9,10 – difenilantraceno molekule (6 ns), o didinant pakaito molinę masę C – 9 antraceno pozicijoje, fluorescencijos gyvavimo trukmė laipsniškai mažėja iki 3,5 ns su 9 – fluoreno pakaitu (4 junginys).

Augant tiek šuolio dipoliniam momentui, tiek osciliatoriaus stipriui, išauga ir spindulinės relaksacijos sparta (nuo $1,2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ junginiui su C – 9 fenilo pakaitu iki $1,6 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ – $1,9 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ junginiams su stambesniais C – 9 bifenilo

bei fluoreno pakaitais) (**3.1.2 lentelė**). Tačiau nespindulinės relaksacijos spartos pokyčio tendencija skiriasi drastiškai. Junginiams su C – 9 fenilo (1 junginys), fenilmetilo (2 junginys) bei bifenilo (3 junginys) pakaitais, nespindulinės relaksacijos sparta išliko ženkliai nepakitusi (atitinkamai $0,59 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $0,54 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$, $0,66 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$). Tuo tarpu C – 9 pozicijoje įvedus fluoreno pakaitą (4 junginys), nespindulinės relaksacijos sparta išaugo dvigubai – $1,2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$. Tai lemia ir ženkliai sumažėjusį fluorescencijos kvantinį našumą (iki 58 %), nors osciliatoriaus stipris bei spindulinės rekombinacijos sparta yra panašūs visuose 9,10 – dipakeistuose antraceno junginiuose.

Siekiant išjungti nespindulinės relaksacijos kanalą, sietiną su molekulės fragmentų torsiniais judesiais bei susistiprėjusia elektronvibronine sąveika išvengiant tarpmolekulinės sąveikos nulemtų papildomų eksitoninių reiškinių, junginių spindulinės savybės analizuojamos jas dispergavus kietoje polimerinėje (polistireno) matricoje esant mažai (0,1 wt %) koncentracijai ir taip tarsi „užšaldant“ molekulę (**3.1.2 lentelė**). Taigi, šiuo atveju vieninteliai nespindulinės rekombinacijos kanalai tampa singuletinio sužadavimo interkombinacinė konversija į tripletines būsenas bei energijos nuostoliai, sietini su vidine sužadavimo konversija (relaksacija į žemiausią sužadintąjį lygmenį). Šie du nespindulinės sužadavimo relaksacijos kanalai specifiškai įtakoja visuminį fluorescencijos efektyvumą. Jei struktūroje dominuoja energetiniai sužadavimo nuostoliai per vidinės konversijos sukeltą relaksaciją, molekulinį judesių apribojimas kietoje polimero matricoje turėtų ženkliai sumažinti nespindulinės rekombinacijos spartą ir tuo pačiu pagerinti fluorescencijos kvantinį našumą¹⁵⁶. Savo ruožtu, šių molekulinį savybių pokyčiai turėtų būti ženkliai svaresni į 9,10 – dipakeisto antraceno struktūrą įvedus mažus bei tuo pačiu labilesnius pakaitus (esant fenilo bei metilfenilo pakaitams C – 9 pozicijoje). Iš kitos pusės, jei tokiose 9,10 – arylantraceno sistemose dominuoja nespindulinė rekombinacija sužadavimui pereinant iš singuletinio sužadavimo į tripletinį (interkombinacinės konversijos atveju), nespindulinės rekombinacijos sparta turėtų nepriklausyti nuo įvestos arilinės grupės molekulinės masės. Nors analizuojamosiose 9,10 – dipakeistuose antraceno dariniuose matomas didelis spindulinės rekombinacijos spartos sumažėjimas, sietinas su skirtingų „užšaldytų“ molekulinį konformacijų emisija, tačiau tendencijos išlieka tos pačios, o spindulinės rekombinacijos sparta kinta palyginti neženkliai (nuo $1 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ su C – 9 fenilo pakaitu iki $1,2 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ iki $1,3 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ su C – 9 fenilmetilo, bifenilo bei fluoreno pakaitais). Polimero matricoje didžiausias 8 % fluorescencijos kvantinio našumo išaugimas stebimas labiliausią fenilo pakaitą turinčiame junginyje,

kuriame matomi ir didžiausi vidinės konversijos energetiniai nuostoliai pavienėse molekulėse, sietini su sumažėjusia nespindulinės rekombinacijos trukme (nuo $0,59 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ pavienėse molekulėse iki $0,35 \times 10^{-8} \text{ s}^{-1}$ polistireno matricioje). Tuo tarpu junginiuose su 9 – fenilalkilo bei 9 – bifenilo tiek spindulinės tiek nespindulinės rekombinacijos spartos ir kartu emisijos kvantinis našumas išlieka panašūs į pavienių molekulių. Tačiau į antraceno

3.1.2 lentelė Nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno darinių fluorescencijos gesimo laikinės charakteristikos, kvantinis našumas, spindulinių bei nespindulinių procesų spartos praskiestuose 10^{-6} M THF tirpaluose ir plonasluoksnėse plėvelėse.

Nr.	Praskiestas tirpalas				Plėvelė		0,1 m.d. % PS matricioje			
	τ_F (ns) [a]	τ_r (ns) [b]	τ_{nr} (ns) [c]	Φ_F % [d]	τ_F (ns) [e]	Φ_F % [d]	τ_F (ns) [a]	τ_r (ns) [b]	τ_{nr} (ns) [c]	Φ_F % [d]
1	5,6	8,4	17,0	67	2,58 [77 %] 4,75 [23 %]	27	7,2	9,6	28,7	75
2	4	5,2	18,6	78	0,58 [48 %] 1,9 [40 %] 6,53 [12 %]	15	5,2	7,5	16,8	69
3	4,2	5,8	15,2	72	0,91 [21 %] 3,22 [75 %] 14,22 [4 %]	15	5,3	8,6	17,4	67
4	3,5	6,1	8,3	58	0,87 [52 %] 2,55 [39 %] 12,62 [9 %]	20	4,8	7,8	12,2	61

[a] Fluorescencijos gesimo eksponentinė dedamoji tirpale ir polistireno (PS) matricioje, [b] spindulinės relaksacijos sparta, [c] nespindulinės relaksacijos sparta, [d] fluorescencijos kvantinis našumas, [e] fluorescencijos gesimo eksponentinės dedamosios plonasluoksnėje plėvelėje.

geometriją 9 – oje pozicijoje įvedus fluoreno pakaitą, fluorescencijos kvantinis našumas išlieka praktiškai nepakitęs ir taipogi išlieka mažesnis (61 %). Taigi, nespindulinės relaksacijos kanalas šiuose 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose, susijęs su sukamaisiais molekulės judesiais, mažai įtakoja sužadavimo relaksaciją. Pats interkombinacinės konversijos procesas

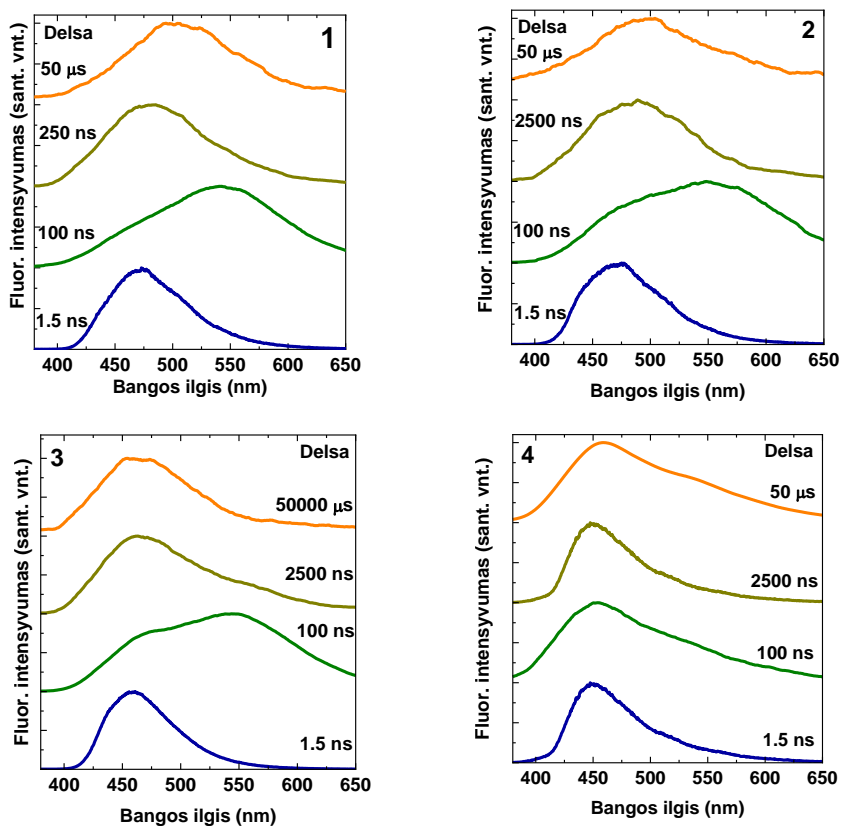
bei jo sparta tiesiogiai priklauso nuo singuletinių bei tripletinių lygmenų tarpusavio išsidėstymo. 9,10 – dipakeistuose antraceno dariniuose, fluoreno pakaitas perorganizuoja singuletinių bei tripletinių būsenų išsidėstymą, o tai stipriai įtakoja spindulinės relaksacijos efektyvumą. Remiantis DFT teorinio modeliavimo rezultatais tik 9 – fluorenil – 10 – alkilantraceno junginyje aukštesnieji tripletiniai lygmenys atsiduria žemiau singuletinio, o energinis barjeras tarp singuletinio bei tripletinio lygmens sumažėja 2,5 karto tetrahidrofurano aplinkoje.

Taigi, į antraceno geometriją įvedus fluoreno pakaitą pagrindinis nespindulinės relaksacijos kanalas tampa interkombinacinė konversija, kuri ir lemia ženkliai mažesnę šio junginio fluorescencijos kvantinę našumą pavienėse molekulėse. Detali spektroskopinė dipakeistų 9,10 – arilantraceno junginių analizė rodo stiprią singuletinių bei tripletinių būsenų sanklotos įtaką fluorescencijos kvantiniam efektyvumui nepriklausomai nuo aplinkos bei agregatinės molekulių būsenos. Taigi, stambių policiklinių pakaitų naudojimas antraceno geometrijoje gali sukurti papildomus nespindulinės relaksacijos kanalus per interkombinacinę konversiją, o interkombinacinės konversijos sparta tiesiogiai apsprendžia uždelstosios emisijos savybes vykstant TTA procesui.

3.1.4. Uždelstosios fluorescencijos generavimas nesimetriniuose 9,10 pakeistuose antraceno junginiuose

Geros singuletinių bei tripletinių būsenų sanklotos nepakanka efektyviam TTA procesui susikurti. Tripletinės būsenos organinėse molekulėse paprastai yra ilgai gyvuojančios. Dėl to sluoksnyje vykstant tripletų difuzijai reikia optimizuoti tarpmolekulinę junginių sanklotą. Iš vienos pusės reikalinga efektyvi tripletų pernaša siekiant padidinti anihiliacijos vyksmų skaičių. Dėl to reikalinga glaudi tarpmolekulinė junginių sanklota. Kita vertus, glaudi tarpmolekulinė sanklota skatina fluorescencijos koncentracinį gesinimą defektiniuose lygmenyse bei eksimerinėse būsenose. Dėl to efektyviam TTA procesui realizuoti reikalingas ir sluoksnio morfologijos savybių valdymas bei jo pokyčių, sietinų su įvestais į antraceno geometrija pakaitais, analizė. Subtilus antraceno molekulės modifikavimas mažai besiskiriančiais molekuline mase pakaitais, leidžia sistemiškai stebėti tripletinių bei singuletinių būsenų sanklotos pokyčius kietoje fazėje bei įvertinti TTA efektyvumą lemiančius fizikinius procesus. Siekiant sumažinti glaudų tarpmolekulinę pakavimąsi bei efektyvią tripletinių eksitonų difuziją ir norint išvengti žalingo kristalizacijos proceso, 9,10 – dipakeistus antraceno junginius

dispergavome 50 wt % Zeonex matricioje ir siekiant išskirti visas emituojančias būsenas, panaudojome itin aukštos laikinės skyros (iki 2 ns) fluorescencijos gesimo trukmių charakterizavimo metodikas.



3.1.5 pav. Nesimetriųjų 9,10 pakeistųjų antraceno darinių fluorescencijos spektrų kaita skirtingais laiko momentais po sužadavimo 50 % m.d. Zeonex polimerinėje matricioje.

Visiems 9,10 – dipakeistiems arilantraceno dariniams būdinga biekspontinė spontaninė emisija, trunkanti apie 100 ns, o spindulinė relaksacija vyksta iš dviejų skirtingų sužadintųjų būsenų – pavienių molekulių fluorescencijos bei eksimerinių būsenų emisijos. Tačiau laikinems sužadavimo relaksacijos charakteristikoms eksimerinių būsenų emisija turi itin mažą įtaką, o dvibangė emisija stebima tik fluorescencijos intensyvumai sumažėjus 1000 kartų po 100 ns. Praėjus 100 ns, eksimerinių lygmenų emisija išnyksta ir lieka tik uždelstosios fluorescencijos dedamoji, praktiškai atkartojanti spontaninės emisijos spektrą (**3.1.5 pav.**). Užpildos į singuletines būsenas apgraža 9,10 – dipakeistiems arilantraceno dariniams yra itin efektyvi

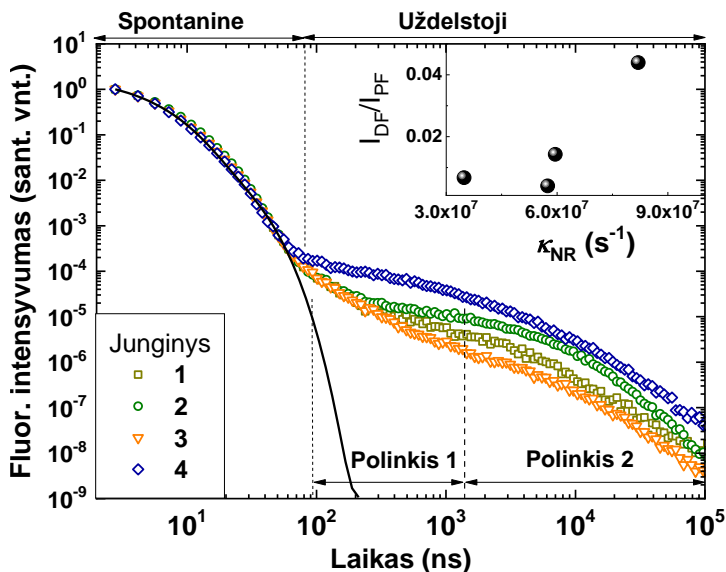
ir sudaro apie 40 % visos emisijos ir trunka apie 300 μ s (sužadavimo relaksacija iš tripletinių lygmenų gali trukti keletą sekundžių ar net parų fosforescencijos atveju) (**3.1.5 pav.**).

Uždelstoji fluorescencija 9,10 – dipakeistuose antraceno dariniuose yra nulemta TTA proceso¹⁵⁷, o ne šiluma aktyvuoto barjero įveikimo:

1. Spontaninės ir uždelstosios fluorescencijos spektrai yra beveik identiški – emisija vyksta iš tos pačios žemiausios sužadintosios singuletinės būsenos.
2. Emisijos intensyvumas priklauso nuo aplinkos temperatūros – priešingai nei geminacinių porų rekombinacijos atveju.
3. Uždelstosios fluorescencijos intensyvumas kvadratiškai priklauso nuo žadinančiosios spinduliuotės intensyvumo – skirtingai nei TADF proceso metu.

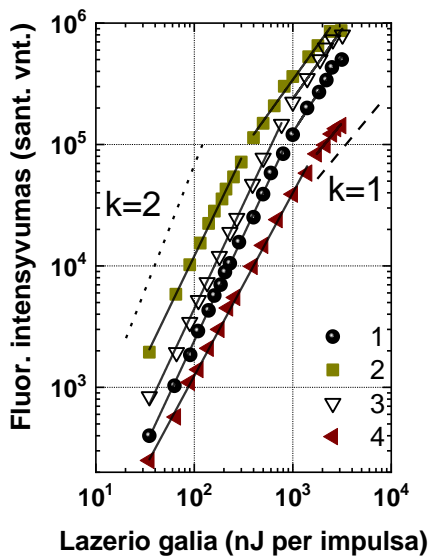
TTA proceso nulemtos bimolekulinės rekombinacijos atveju fluorescencijos intensyvumas priklauso nuo žadinančiosios spinduliuotės intensyvumo kvadratiškai ($I_{DF} \sim I_{ex}^n$), kai $n = 2$, tačiau esant didelei tripletų koncentracijai pavirsta į $n = 1$ (**3.1.6 pav.**). Tuo tarpu monomolekulinės rekombinacijos atveju spontaninė sužadavimo relaksacijos priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės iš 1 sumažėja iki 0,5. 9,10 – dipakeistų arilantraceno darinių atveju spontaninės emisijos intensyvumo pokyčio priklausomybė nuo žadinančios spinduliuotės yra praktiškai tiesinė – nuo 1,13 iki 1,18. Tai rodo žemą eksimerinių būsenų skaičių sluoksnyje bei aukštą sluoksnio amorfiškumą. Kita vertus, uždelstosios fluorescencijos atveju, ši priklausomybė išlieka kvadratinė (nuo 1,7 iki 1,77), išskyrus 9,10 – arilalkil antraceno junginį su fluoreno pakaitu (1,53). Plokštesnė junginio geometrija nulėmė ir didesnę eksimerinių būsenų dalį spontaninės emisijos atveju, o kvadratinė uždelstosios fluorescencijos priklausomybė priartėjo prie 1.

Efektyvus uždelstosios fluorescencijos mechanizmas per tripletų anihiliaciją (TTA) sietinas su efektyvia tripletinių eksitonų rekombinacija bei difuzija sluoksnyje. Tripletinių sužadimų difuzija netvarkiose medžiagose turi 2 režimus – dispersinį ir stochastinį. Pradinėje stadijoje, tripletinių eksitonų difuzija vyksta jiems relaksuojant iš būsenų, joms pasiskirsčius pagal Gauso būsenų tankį – dispersinė pernaša. Tuo tarpu, tripletinių eksitonų koncentracijai pasiekiant tam tikrą vertę, nusistovi tam tikra dalis anihiliuojančiųjų tripletinių sužadimų, o difuzijos koeficientas nepriklauso nuo laiko – stochastinė pernaša (**3.1.7 pav.**). Pradiniu laiko momentu,



3.1.6 pav. Nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno junginių spontaninės bei uždelstosios emisijos laikinės charakteristikos 50 % m.d. Zeonex polimere. Įterptinis paveikslėlis – uždelstosios bei spontaninės emisijos intensyvumų santykio priklausomybė nuo nespindulinės rekombinacijos trukmės.

3.1.7 pav. Nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno junginių fluorescencijos intensyvumo priklausomybė nuo žadinančios 350 nm bangos ilgio spinduliuotės galios 50 % m.d. Zeonex polimere, po 300 ns delsos esant 200 μs optiniam langui. Punktyrinės linijos – laipsninė aproksimacija.



uždelstoji fluorescencija praktiškai tiesiškai priklauso nuo laiko t . y. $I_{DF}(t) \sim t^n$, kai n yra artimas -1 . Vėliau, eksitonų difuzija vyksta jiems relaksavus, o difuzijai nebe priklausant nuo laiko, uždelstosios emisijos intensyvumas $-I_{DF}(t) \sim t^2$, kai n yra artimas -2 . Uždelstosios fluorescencijos gesimo laike laipsninis rodiklis $9,10$ – dipakeistiems antraceno dariniams tiek pradiniu laiko momentu ($n = -0,98 - -1,1$), tiek galiniu ($n = -1,64 - -2,17$) artimas teoriniam TTA vyksmui ir eksitonų difuzijai netvarkiose medžiagose. Tai taip pat demonstruoja aukštą sluoksnių amorfiškumą ir kokybę bei puikias sąlygas realizuoti efektyviai TTA emisijai, o uždelstosios bei spontaninės emisijos santykis siekia iki $I_{DF}/I_{PF} = 0,4$ fluoreno pakaitu modifikuotame antracene.

Nors įvedus fluoreno pakaitą į antraceno struktūrą, stebima didžiausia nespindulinės relaksacijos sparta ir tuo pačiu sparčiausias interkombinacinės konversijos procesas, stebima uždelstoji fluorescencija yra intensyviausia. Uždelstosios fluorescencijos intensyvumas yra proporcingas interkombinacinės konversijos spartai, o ši savo ruožtu – nespindulinės rekombinacijos trukmei, o uždelstosios ir spontaninės emisijos santykis proporcingai didėja augant nespindulinės relaksacijos per interkombinacinę konversiją, spartai. Spartėjant interkombinacinei konversijai, didėja tripletinių eksitonų koncentracija sluoksnyje ir tuo pačiu intensyvėja uždelstoji fluorescencija, papildomai negesinant spontaninės emisijos mažėjant tripletinių sužadinių nespindulinei rekombinacijai. Tačiau pasiekus itin aukštą singuletinių bei tripletinių būsenų sanklotą ir tuo pačiu sparcią interkombinacinę konversiją, stebimas efektyvus tiek spindulinės sužadimo relaksacijos, tiek TTA proceso gesinimas. Sparti interkombinacinė konversija į tripletinius lygmenis gražina singuletiniu keliu nespėjusius rekombinuoti sužadinius, kol ilgai gyvuojantys tripletai galiausiai rekombinuoja nespinduliniu keliu.

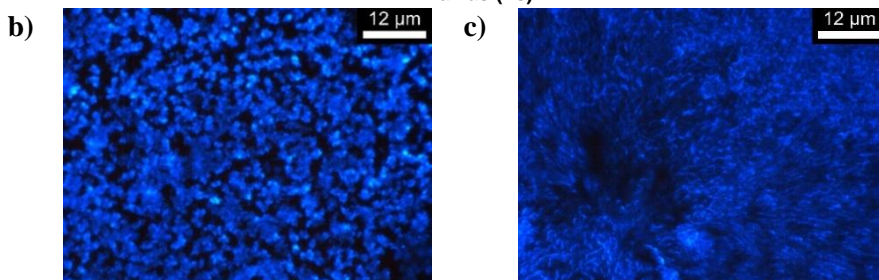
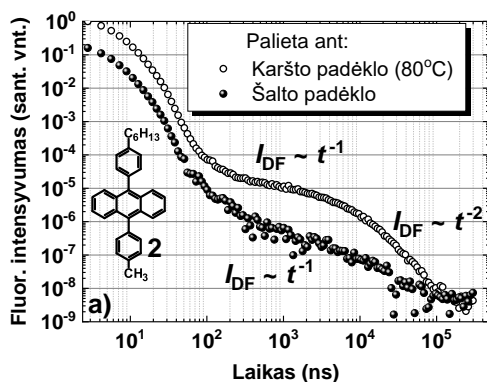
Taigi, modifikuojant 9 – 10 – fenilalkilantraceno poziciją skirtingais pakaitais stebimas tiek nespindulinės relaksacijos spartos, tiek uždelstosios fluorescencijos augimas, demonstruojantis pagrindinį nespindulinės relaksacijos kanalą šiuose junginiuose – interkombinacinę konversiją. Kita vertus, uždelstosios fluorescencijos augimas yra neproporcingas didėjančiai nespindulinei rekombinacijai dėl skirtingos singuletinių ir tripletinių lygmenų sanklotos ir tuo pačiu skirtingos interkombinacinės konversijos spartos bei nespindulinės rekombinacijos defektingose sluoksnių srityse.

3.1.5. Sluoksnio morfologijos įtaka TTA procesui 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose

Sluoksnio amorfiškumas, stipriai įtakojantis interkombinacinės konversijos ir TTA spartą, priklauso nuo gamybos technologijų. Liejimo ir spausdinimo iš tirpalo fazės metodika atrodo kaip pigi ir sudėtingų technologijų nereikalaujanti metodika preciziškai gaminti fluorescuojančius bei krūvio pernašos sluoksnius. Efektyvus TTA procesas gali būti realizuojamas net ir atmosferos sąlygomis palietuose sluoksniuose. Šiomis technologijomis gaminamų sluoksnių morfologija taip pat ganėtinai lengvai valdoma. Galima keisti šiuos parametrus:

1. Terpė (tirpiklis) iš kurio gaminamas sluoksnis. Skirtingas tirpiklių garavimo laikas leidžia valdyti sluoksnio formavimosi laiką ir panaikinti kristalizacijos procesą bei užtikrinti sluoksnio amorfiškumą.
2. Temperatūra. Esant prastesniam medžiagų tirpumui ar greitam kristalizacijos procesui paspartinamas tirpiklio garavimas molekulėms nespėjant difunduoti į kristalitus.
3. Gamyba ant besisukančio padėklo. Leidžia pasiekti mažą sluoksnio storį, valdyti sluoksnio amorfiškumą.

Lyginome 9,10 – dipakeistųjų arilalkilantraceno darinių formavimosi ypatumus bei uždelstosios fluorescencijos charakteristikas pakeitus padėklo, ant kurio aplinkos sąlygomis buvo gaminamas sluoksnis, temperatūras (**3.1.8 pav.**). Siekiant išvengti spartaus kristalizacijos proceso, naudojome greitai garuojantį THF tirpiklį. Esant žemai tirpiklio temperatūrai ir įkaitintam iki 80°C, padėklui, tirpiklis išgaruoja akimirksniu. Molekulių difuzijai į kristalitus ženkliai sutrumpėjus, stebimas mažesnis kristalizacijos procesas. Matomi sumažėję kristalitai ir išaugęs sluoksnio amorfiškumas. Iš 50 wt% Zeonex polimero matricos pagaminti sluoksniai demonstravo tiek uždelstosios tiek spontaninės emisijos intensyvumo išaugimą. Sluoksnio morfologiniai pokyčiai liejant ant karšto padėklo, 9 – bifenil – 10 – alkilarilantracene pagerino TTA proceso efektyvumą, ilgiau dominuojant stochastiniam tripletų difuzijos režimui.



3.1.8 pav. a) 9 – bifenil – 10 – arilalkilantraceno (**2**) 50 % m.d. polistireno matricos sluoksnių, paliėtų kambario bei 80⁰ C temperatūrose spontaninės bei uždelstosios fluorescencijos gesimo laikinės charakteristikos, **b)** ir **c)** 9 – fenil – 10 – arilalkilantraceno (**2 junginys**) 50 % m.d. polistireno matricos sluoksnių, paliėtų kambario bei 80⁰ C temperatūrose optinės mikroskopijos vaizdai.

3.1.6. Nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno junginių elektrinės savybės. OLED

Optinio sužadavimo metu efektyviausias TTA procesas yra realizuojamas kai žemiausiojo singuletinio lygmens padėtis yra žemesnė už aukštesniųjų eilių tripletinius lygmenis. Tuo tarpu elektriškai žadinant sluoksnį, efektyviausias TTA vyksmas pasiekiamas kai aukštesnės eilės tripletinis lygmuo yra aukščiau už dvigubą žemiausiojo tripletinio lygmens energiją. Tuomet galime pasiekti 50 % viso tripletinio sužadavimo virtimu singuletiniu. Tuo tarpu kai antrasis tripletinis lygmuo yra žemiau dvigubos pirmojo tripleto energijos, kas yra būdinga visiems poliacenų klasės (naftalenas, antracenas, tetracenas ir kt.) junginiams, TTA procesas tampa sudėtingesnis. Tripletinių sužadimų anihilacijos metu susiformuoja tarpinė tripletinė būseną, turinti 1 iš 9 sukinių konfigūracijų: 1/9 singuletinio, 3/9 tripletinio ir 5/9 kvintipletinio

sužadavimo. Kadangi kvintipletinis sužadavimas visuose poliacenuose tame tarpe ir antraceno junginiuose yra negalimas, tripletinių sužadavimų virtimas singuletiniais siekia apie 20%.

Norint įvertinti nesimetrinių 9,10 pakeistųjų antraceno junginių pritaikomumą organinės optoelektronikoje, įvertinome irkrūvio pernašos savybes. Šių junginių krūvio pernašos savybes tyrėe XTOF metodika. Nors skylių judrio grynuose sluoksniuose nepavyko įvertinti, tačiau junginius dispergavus polikarbonato matricoje, pavyko šiek tiek sumažinti kristalizacijos procesą ir pabandyti įvertinti krūvio pernašą. Skylių judrio vertės esant 10^6 V/cm elektrinio lauko stipriui, vyravo nuo $2,6 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$ iki $4,1 \cdot 10^{-5}$ $\text{cm}^2/(\text{Vs})$. Deja, krūvio pernaša per polikarbonato matricą gali įtakoti krūvio pernašos vertes kai krūvininkų judrio vertės grynoje medžiagoje nėra didelės.

HOMO ir LUMO lygmens energiją įvertinome jonizacinio potencialo matavimu bei išanalizavę spektroskopinius sugerties bei emisijos kraštus ir palyginome su elektrocheminiais ciklinės valtametrijos matavimų rezultatais panašiose antracenu sistemose¹⁴. Papildomi alkilinti aromatiniai fenilo (2 junginys) bei fluoreno (4 junginys) pakaitai 9 – oje antraceno pozicijoje lėmė ir šiek tiek didesnes HOMO energijos vertes – -5,48 eV ir -5,72 eV atitinkamai. Nustačius draustinių juostų tarpą E_g iš optinio sugerties krašto, įvertinome ir LUMO energijos lygmenis – atitinkamai -2,34 eV (2 junginys) ir -2,53 eV (4 junginys), kurios taip pat išauga per 300 meV.

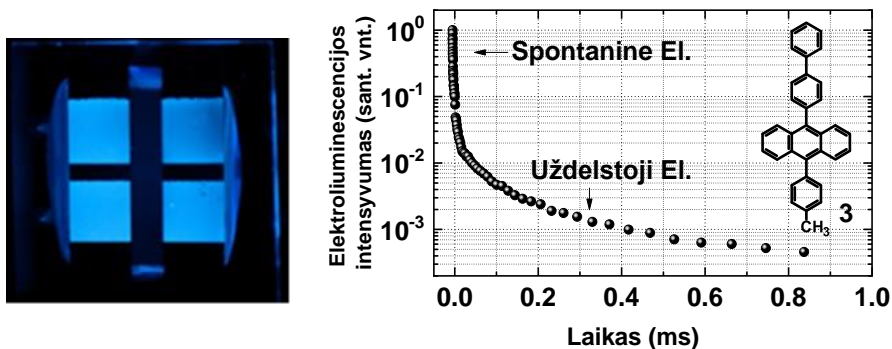
Siekiant nustatyti 9,10 – dipakeistųjų antraceno junginių elektroluminescencines savybes, sukūrėme demonstracines neoptimizuotas organinio šviesos diodo (OLED) konfigūracijas: ITO (150 nm) / **x(10 nm)** / **x:TPBi** (50 wt %) (40 nm) / BCP (30 nm)/LiF(1 nm)/Al (100 nm), kur:

1. ITO – indžio alavo oksidas, anodas
2. **x** – 9,10 – dipakeistieji antraceno junginiai – skylių nešikliai.
3. **x:TPBi** - 9,10 – dipakeistieji arialkilantraceno junginiai, disperguoti 2,2',2''-(1,3,5-benzinetri - il)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolo) (TPBi) matricoje. Emiteris.
4. BCP - 2,9-Dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas, elektronų transportinė medžiaga.
5. LiF – ličio fluoridas, elektronų injekcijai pagerinti
6. Aliuminio katodas

Geriausi elektroluminescencijos parametrai pasiekiami naudojant 9 – bifenil – 10 arilalkilantracena (3 junginys) kaip emiterį ir skylių nešiklį. Vaizduojamas OLED įrenginys demonstravo emisiją mėlyname spektro ruože

(smailės padėtis ties 450 nm) bei geras voltamperines charakteristikas, su išsižiebimo įtampa – 2,6 V t.y. OLED įtaise pasiekiamas geras krūvininkų balansas. Elektroliuminescencijos spektras yra analogiškas pavienių molekulių fluorescencijos spektrui, ties 440 nm bangos ilgiu. Su šiuo įrenginiu pavyko pasiekti 1,84 % elektroliuminescencijos kvantinį našumą esant žemam srovės tankiui įrenginyje (apie 1 mA/cm²).

Tačiau didėjant srovės tankiui, elektroliuminescencijos kvantinis našumas mažėja dėl singuletinių bei tripletinių sužadinių tarpusavio anihiliacijos. Elektroliuminescencijos laikinė analizė taip pat demonstruoja spontanine bei uždelstosios elektroliuminescencijos komponentes. Uždelstoji elektroliuminescencija taip pat kaip ir uždelstoji fluorescencija truko apie 500 μs, o analogiškas elektriškai sugeneruotos emisijos spektras rodo į efektyviai išnaudotą TTA mechanizmą papildomai singuletinei spinduliuotei generuoti (3.1.9 pav.).



3.1.9 pav. OLED, pagaminto 9 – bifenil – 10 – arilalkilantraceno (3) pagrindu suformuoti pikseliai ir elektroliuminescencijos gesimas laike.

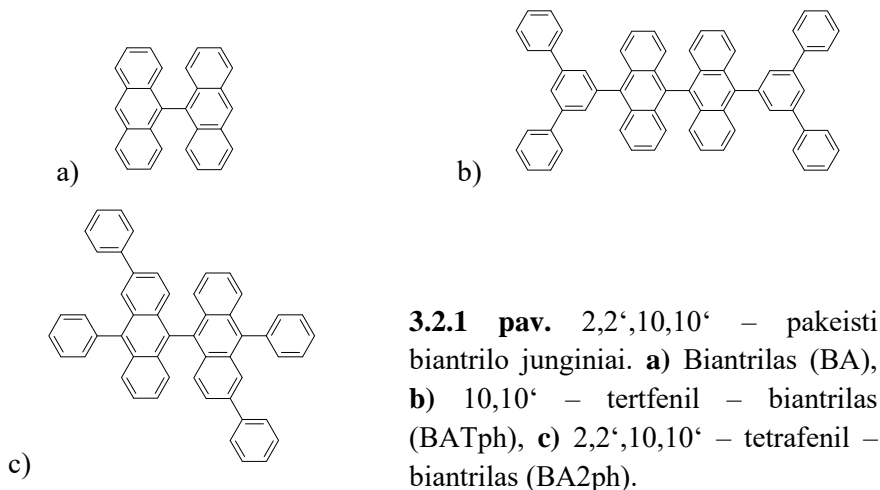
Siekiant pagerinti šviestuko kvantinį našumą, visų pirma reikalinga šviestuko funkcinių sluoksnių sudėtis bei storių optimizacija, taip pat reikalingas šviesos ištrūkimas iš emisinio sluoksnio gerinimas. Kita didelė problema yra gana žemas skylių judris 9,10 – dipakeistuose antraceno dariniuose.

Skyriaus išvados

1. Skirtingo tipo pakaitų parinkimas 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose lemia singuletinių bei tripletinių būsenų sanklotą ir interkombinacinės konversijos spartą, kuri yra dominuojantis nespindulinės relaksacijos kanalas.
2. 9,10 – pakeistuose antraceno junginiuose sluoksnio morfologija lemia tripletinių būsenų pernašos mechanizmą bei uždelstosios fluorescencijos generavimo pobūdį
3. TTA procesas generuoja uždelstąją fluorescenciją mėlyname OLED prietaise ir pagerina OLED prietaiso išorinį kvantinį našumą (EQE).

3.2. Išvestiniai biantrilo junginiai

Siekiant įvertinti solvatacijos įtaką vidinės krūvio pernašos procesui antraceno dimere, biantrilo molekulę modifikavome stambiais aromatiniais pakaitais krūvio pernašos bei statmenai jai kryptčiai. Pasinaudodami ultrasparčiosios spektroskopijos bei fluorescencijos gyvavimo trukmės matavimais, įvertinome krūvio pernašos būsenas pradinėse ICT proceso stadijose. Palyginome įvestų aromatinių pakaitų įtaką fotofizikinėms savybėms ir palyginome su nemodifikuotu 9,9' – biantrilo junginiu:



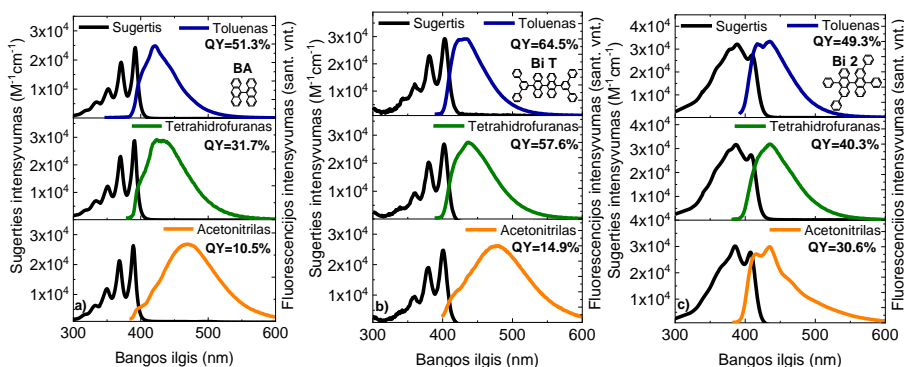
1. Apsunkinant biantrilo geometriją papildomais aromatiniais 10,10' – tertfenilo pakaitais (**3.2.1 pav., a, b**).
2. Asimetrizuojant biantrilo junginį papildomais aromatiniais 2,2' fenilo pakaitais (**3.2.1 pav., c**).

Junginius susintetino doc. P. Adomėno mokslinė grupė, VU chemijos fakultete.

3.2.1. Išvestinių biantrilo junginių nuostovioji sugertis ir emisija

Spektroskopinės nepakeisto 9,9 – biantrilo savybės plačiai ištyrinėtos literatūroje^{78,83,88,89}. Nepakeistas biantrilas demonstruoja vibroninio pobūdžio sugerties juostą UV srityje, kurios padėtis bei intensyvumas nepriklauso nuo terpės poliškumo (**3.2.2 pav. a**)⁷⁹. Dėl rezonansinės sąveikos tarp antraceno monomerų, sugertyje dominuoja 0-0 vibronas, o sugerties juosta yra šiek tiek (apie 20 nm) pasislinkusi į raudonųjų bangų pusę lyginant su nepakeistu

antracenu. 9,9' – biantrilo BA emisija yra lokalaus eksitoninio pobūdžio tik nepolinėje aplinkoje (toluene), o smailės padėtis – ties 424 nm bangos ilgiu. Tuo tarpu didesnio poliškumo aplinkose matoma dvibangė fluorescencija dėl vidinės krūvio pernašos (ICT) proceso esant polinei aplinkai^{79,83,89}. CT būsenos užpilda priklauso nuo terpės poliškumo, kai CT emisija dominuoja aukšto poliškumo acetonitrilo aplinkoje, o visuminis emisijos spektras pasislenka į raudonųjų bangų pusę ir išplinta. Išaugus terpės poliškumui ir tuo pačiu CT būsenų populiacijai stebimas tipiškas kvantinio našumo mažėjimas: nuo 51.3% toluene iki 31.7% tetrahydrofurane (THF) ir 10.5% acetonitrile.

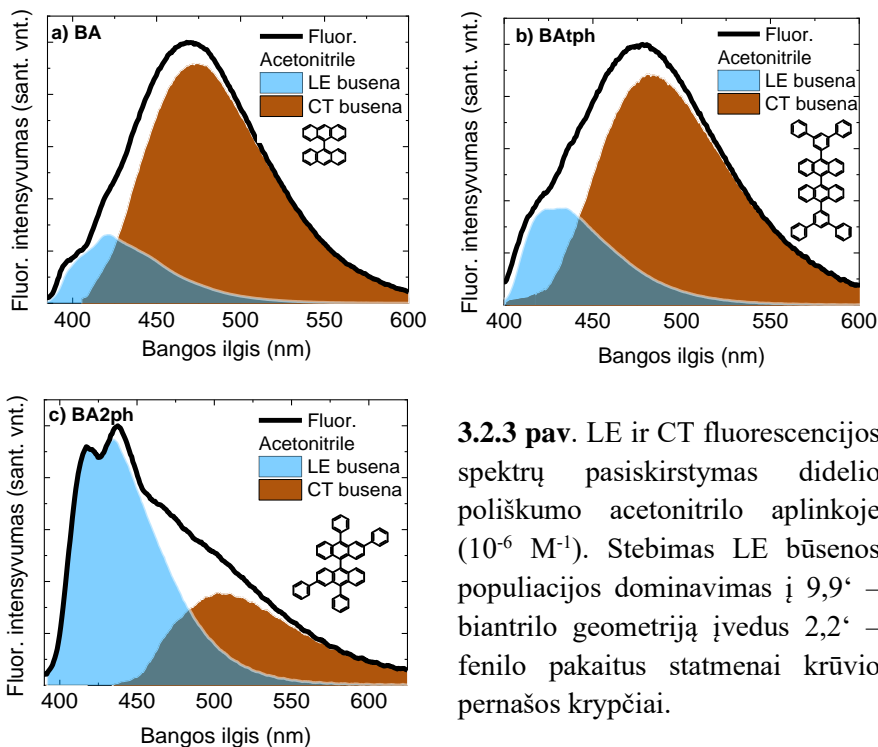


3.2.2 pav. 9,9' - biantrilo BA (a) ir 2,6,9,10 – arilo pakaitais modifikuotų 9,9' - biantrilo junginių BATph (b) and BA2ph (c) sugerties ir emisijos spektrai skirtingo poliškumo aplinkose. Juoda linija – sugertis tolueno (TOL), tetrahydrofurano (THF) ir acetonitrilo (ACN) (10^{-6} M^{-1}) tirpale, mėlyna linija – fluorescencija toluene, žalia linija – fluorescencija tetrahydrofurane ir oranžinė linija – fluorescencija acetonitrile.

Tuo tarpu aromatiniai pakaitai 10,10' biantrilo BATph (3.2.2 pav. b)) pozicijose šiek tiek prailgina elektroninio debesėlio π – konjugaciją. Stebimas raudonasis tiek sugerties tiek fluorescencijos spektrų poslinkis (apie 20 nm). Taip pat 10,10' – arilo pakaitai biantrilo geometrijoje lemia ir išaugusį osciliatoriaus stiprį bei šuolio momentą išilai trumposios ašies. Nors sugerties juostos forma ir išlieka nepakitusi (dominuoja 0-0 virpesinis pakartojimas), tačiau stebimas sugerties juostos intensyvumo išaugimas. Nepolinėje tolueno aplinkoje emisijos kvantinis našumas išauga iki 64.5%. Augant CT būsenos populiacijai didesnio poliškumo aplinkose, mažėja ir emisijos kvantinis našumas (nuo 64.5% toluene iki 57.6% tetrahydrofurane ir 14.9% acetonitrile). Emisijos spektro forma, bei padėtis taip pat yra panaši į 9,9' – biantrilo lyginant to paties poliškumo aplinkas. Įdomu tai, kad nors Onzagerio

sferos radiusas aplink biantrilo chromoforą yra išaugęs, stebimi minimalūs solvatacijos pokyčiai sugerties bei fluorescencijos spektroskopinėms savybėms.

Tuo tarpu papildomi 2,2' – arilo pakaitai BA2ph molekulėje (**3.2.2 pav. c**) ženkliai pakeičia sugerties bei fluorescencijos savybes. Dėl papildomai prailgintos π – konjugacijos stebimas dar didesnis sugerties raudonasis poslinkis ir virpesinių pakartojimų persiskirstymas. 0-0 virpesinis pakartojimas yra ties 407 nm, o intensyviausias aukštesnės eilės virpesinis pakartojimas – ties 385 nm bangos ilgiu, o virpesinių pakartojimų seka sugerties juostoje yra susilpnėjusi. Dar ženklesni pokyčiai stebimi



fluorescencijos spektre keičiantis terpės poliškumui. LE emisijos spektras nepolinėje tolueno aplinkoje panašus BA ir BA2ph junginių (smallė ties 434 nm). Tačiau įdomu tai, kad aukštesnio poliškumo aplinkose taip pat dominuoja LE emisijos spektras, o CT būsenų užpilda ženkliai mažesnė. Taip pat matomas mažesnis PLQY pokytis didėjant aplinkos poliškumui, o acetonitrile PLQY yra net iki 3 kartų didesnis – 30.6%, lyginant su nmodifikuota BA molekule. Kita vertus, nors BA2ph junginys taip pat turi ir 10,10' – arilo pakaitus, o kartu ir išaugusį osciliatoriaus stiprį, PLQY yra

mažesnis lyginant su BA₂ph molekule net ir nepolinėje tolueno terpėje – 49.3%.

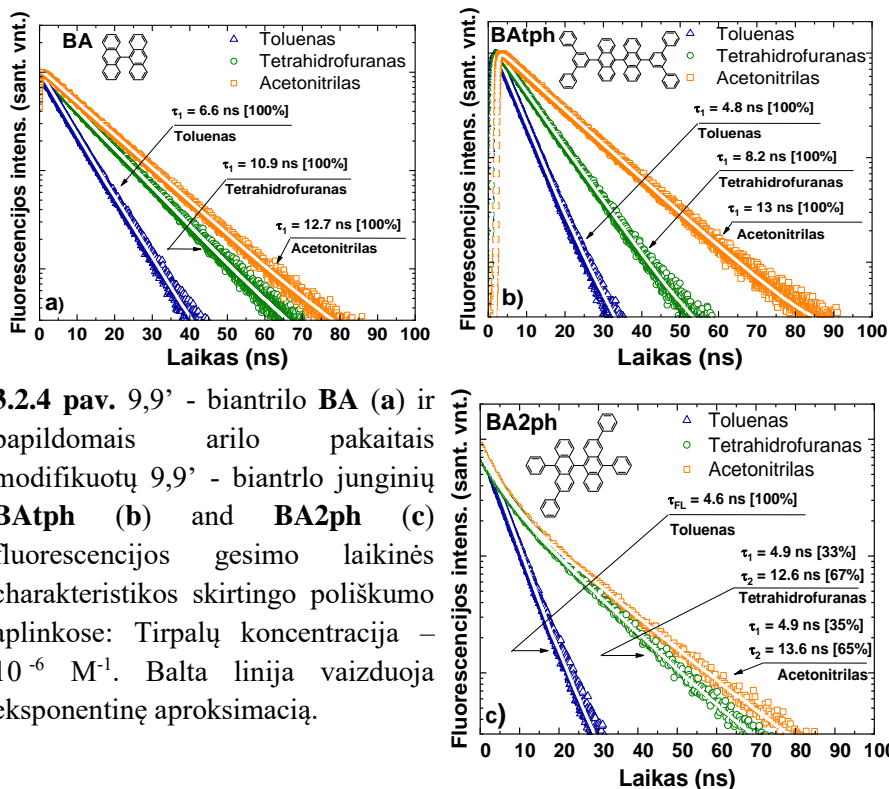
Kadangi polinėje acetonitrilo aplinkoje galima išskirti LE ir CT emisijos komponentes ir ICT procesas yra momentinis nanosekundinėje laiko skalėje, o LE emisijos PLQY nepriklauso nuo terpės poliškumo, galima įvertinti LE ir CT būsenų užpildos proporcijas (**3.2.3 pav.**). Matome, kad nepakeistoje BA molekuleje CT būsenos populiacija dominuoja santykiu 0.8 CT būsenai ir 0.2 LE būsenai, o CT būsenos smailės padėtis yra ties 474 nm bangos ilgiu. Panaši CT būsenų užpilda stebima ir 10,10' – arilo fragmentais pakeistame BA₂ph junginyje – 0.7 CT būsenai ir 0.3 LE būsenai, o dėl šiek tiek išplėstos elektroninės π – konjugacijos CT būsenos smailė yra pasislinkusi (484 nm). Priešingos CT ir LE būsenų užpildos proporcijos stebimos 2,2' – arilo fragmentais pakeistame BA₂ph junginyje. Stebimas LE emisijos dominavimas, o LE ir CT būsenų užpildos santykis yra 0.7 ir 0.3 atitinkamai. Tuo tarpu dar labiau padidinta elektroninė π – konjugacija lemia ir dar raudonesnį CT emisijos poslinkį, su 506 nm smailės padėtimi.

Taigi, apibendrinus fluorescencijos spektrų fotofizikines savybes, visuose analizuotuose 9,9' – biantrilo junginiuose LE būsenos emisija stebima net ir didelio poliškumo tirpiklio aplinkose. Tačiau LE ir CT būsenų užpildos santykis yra drastiškai pakeičiamas įvedus 2,2' – arilo pakaitus.

3.2.2. Išvestinių biantrilo junginių spindulinių ir nespindulinių procesų dinamika

Detaliau pažvelgti į LE ir CT būsenų relaksacijos procesus leidžia laikinės skyros fluorescencijos spektroskopija skirtingo poliškumo aplinkose. **3.2.4 pav.** vaizduoja fluorescencijos 2,9,10 – arilo fragmentais modifikuotų biantrilų fluorescencijos gyvavimo charakteristikas ties fluorescencijos spektro smaile. Nepakeistas 9,9' – biantrilas BA demonstruoja vienos eksponentės dėsnio aproksimuojamą fluorescencijos gesimą su 6.6 ns laikine konstanta nepolinėje tolueno aplinkoje (**3.2.4 pav.a**). Didėjant CT būsenų populiacijai didesnio poliškumo aplinkose stebimos ir didesnės fluorescencijos gyvavimo laikinės konstantos – 10.9 ns THF ir 12.7 ns acetonitrilo terpėse. Taigi, nepolinėje tolueno aplinkoje stebima LE būsenos relaksacija, o polinėje acetonitrilo – CT būsenos relaksacija. Panašios tendencijos stebimos ir 10,10' – arilo fragmentais modifikuotame BA₂ph junginyje (**3.2.4 pav. b**). Nepolinėje tolueno aplinkoje LE būsenos gyvavimo trukmė, o kartu ir laikinė fluorescencijos konstanta sumažėja iki 4.8 ns dėl išaugusio oscilatoriaus stiprio, tačiau CT būsenos gyvavimo trukmė

acetonitrilo aplinkoje beveik nesiskiria nuo nemodifikuoto BA – 13.0 ns. Osciliatoriaus stiprio išaugimas taip pat stebimas ir BA2ph junginyje dėl papildomų 10,10' – arilo pakaitų, kadangi LE fluorescencijos gyvavimo trukmė panaši į BA2ph – 4.6 ns. Kita vertus, polinėje acetonitrilo aplinkoje BA2ph demonstruoja dviekspontinį fluorescencijos gesimą – 4.9 ns ir 13.6 ns, reprezentuojantį dvibangę LE ir CT būsenų emisijos prigimtį bei LE būsenos dominavimą net ir stipriai polinėje aplinkoje (**3.2.4 pav. c**). Kita vertus, CT būsenos relaksacijos sparta yra visiškai neįtakojama papildomų 2,2' aromatinių pakaitų biantrilo struktūroje.



LE ir CT būsenų emisijos gyvavimo trukmę (τ_F) apibūdina spindulinių ir nespindulinių procesų visuma, o spindulinės (τ_r) ir nespindulinės (τ_{nr}) relaksacijos sparta įvertinama atsižvelgiant į emisijos PLQY skirtingo poliškumo aplinkose (**3.2.1 lentelė**). Nėpolinėje tolueno aplinkoje LE būsenos PLQY, spindulinės bei nespindulinės relaksacijos spartos įvertinamos tiesiogiai. Tuo tarpu CT būsenos PLQY bei spindulinių ir nespindulinių procesų spartos įvertinamos polinėje acetonitrilo terpėje pasinaudojant suminiu LE ir CT būsenos PLQY bei atsižvelgiant į tai, kad ICT procesas yra

momentinis nanosekundinėje laiko skalėje ir yra papildomas nespindulinės relaksacijos kanalas LE būsenai⁸¹. Tipinė CT būsenų savybė sumažėjusi spindulinės relaksacijos sparta dėl ženkliai sumažėjusio osciliatoriaus stiprio esant krūvio atskyrimui stipriai polinėje aplinkoje. Nemodifikuotas BA junginys demonstruoja ženklų spindulinės relaksacijos spartos sumažėjimą – nuo 13.0 ns nepolinėje tolueno aplinkoje iki 145.6 ns aukšto poliškumo acetonitrilo terpėje. Tai lemia ir ženklų fluorescencijos PLQY sumažėjimą nuo 51.3% toluene iki 10.8% acetonitrile, kadangi nespindulinės relaksacijos

3.2.1 lentelė. Fluorescencijos PLQY ir spindulinės bei nespindulinės relaksacijos gyvavimo trukmės nepolinėje tolueno ir aukšto poliškumo acetonitrilo aplinkoje. Tirpalų koncentracija - 10^{-6} M⁻¹.

Jung.	Nepolinė tolueno aplinka (LE būseną)				Aukšto poliškumo acetonitrilo aplinka (LE + CT būsenos)							
	QY_{LE} %	τ_F LE (ns)	τ_r LE (ns)	τ_{nr} LE (ns)	QY_{LE} %	$QY_{LE/PL}$ %	QY_{CT} %	$QY_{CT/PL}$ %	τ_F CT (ns)	τ_r CT (ns)	τ_{nr} CT (ns)	QY_{LE+CT} %
BA	51.3	6.6	13.0	13.7	51.3	0.2	8.8	0.8	12.7	145.6	13.9	10.8
BA2ph	64.5	4.8	7.5	13.7	64.5	0.3	11.0	0.7	13.0	118.8	14.6	14.9
BA2ph	49.3	4.6	9.5	9.2	49.3	0.7	9.3	0.3	13.6	147.7	15.0	30.6

Fluorescencijos PLQY LE (QY_{LE}) ir CT būsenų relaksacijai (QY_{CT}), fluorescencijos gyvavimo trukmės (τ_F), spindulinės (τ_r) ir nespindulinės (τ_{nr}) relaksacijos laikinės konstantos. Suminis kvantinis našumas (QY_{LE+CT}), LE/PL ir CT/PL atitinkamai LE ir CT emisijos spektrų plotų santykis su visos fluorescencijos spektro ploto santykiu. LE ir CT būsenų PLQY acetonitrile suskaičiuotos lyginant LE ir CT būsenų emisijos spektrų plotus suminiame fluorescencijos spektre. LE emisijos spektro forma nustatyta nepolinėje tolueno aplinkoje. Pagrindinė sąlyga – ICT procesas yra ženkliai spartesnis ne LE ir CT būsenų gyvavimo trukmė ir yra papildomas nespindulinis kanalas LE būsenos relaksacijai.

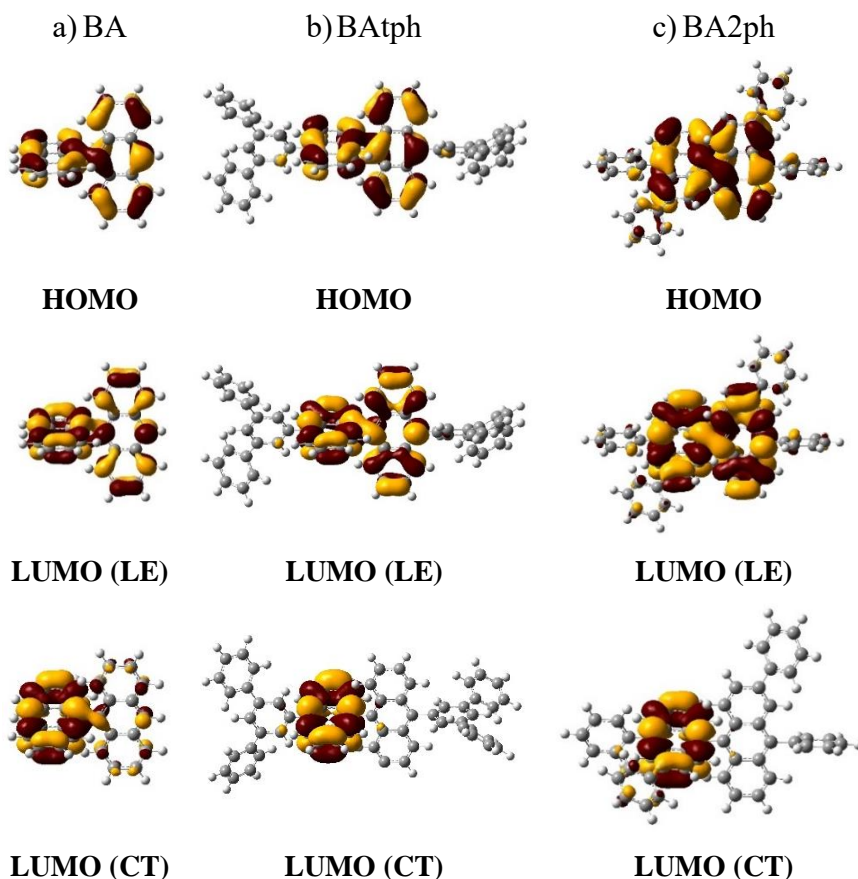
sparta išlieka nepakitusi tiek LE tiek CT būsenai nepriklausomai nuo terpės poliškumo (13.7 ns – 13.9 ns). Išaugęs oscilatoriaus stipris BATph junginyje lemia ir spartesnę spindulinę relaksaciją LE ir CT būsenoms – 7.5 ns ir 118.8 ns. Tai lemia ir šiek tiek didesnę LE emisijos PLQY toluene bei suminį LE ir CT būsenų PLQY acetonitrile – 64.5% ir 14.9%. Tuo tarpu nespindulinių procesų sparta tiek LE tiek CT būsenoms išlieka praktiškai nepakitusi (13.7 ns – 14.6 ns), lyginant su nemodifikuotu BA junginiu. Šiek tiek ženklesni skirtumai stebimi BA2ph junginyje. Nors oscilatoriaus stipris ir spindulinės relaksacijos sparta (9.5 ns) yra išaugę įvedus 10,10⁴ – arilo pakaitus, LE emisijos efektyvumas yra palyginamas su nemodifikuotu BA junginiu – 49.3% dėl išaugusios nespindulinės relaksacijos spartos (9.2 ns). Tai būdinga 2 – fenilu pakeistiems antraceno junginiams^{15,23}. Kita vertus, CT būsenos spindulinės (147.7 ns) bei nespindulinės (15.0 ns) relaksacijos sparta išlieka nepakitusi. Panašūs spindulinių bei nespindulinių procesų laikiniai parametrai lemia ir panašias CT būsenos QY vertes visiems BA, BATph ir BA2ph junginiams – 8.8%, 11.0%, 9.3% atitinkamai, o 3 kartus išaugęs BA2ph junginio QY (30.6%) polinėje acetonitrilo aplinkoje yra susijęs tik su skirtingomis LE ir CT būsenų užpildos proporcijomis.

Taigi, analizuotų 9,9⁴ – biantrilo struktūrų QY sumažėjimas polinėje acetonitrilo aplinkoje yra susijęs su drastišku (iki 20 kartų) spindulinės relaksacijos spartos sumažėjimu, kadangi CT būsenos nespindulinių procesų sparta išlieka panaši (14 ns – 15 ns). Todėl skirtingos LE ir CT būsenų proporcijos BA2ph emisijos spektre yra sietinos su kiek kitokia CT būsenos populiacijos dinamika esant panašiai chromoforo solvatacijai polinėje aplinkoje.

3.2.3. Išvestinių biantrilo junginių teorinis modeliavimas

Detaliau pažvelgti į LE ir CT būsenų energetinį pasiskirstymą bei optinio šuolio ypatybes galima pasitelkus teorinę DFT bei TD-DFT metodologiją modeliuojant biantrilo chromoforo ir tirpiklio molekulių sistemą tiek pagrindinėje tie sužadintoje būsenoje. Tiek pagrindinėje S₀ būsenoje, tiek sužadintoje S₁ būsenoje 9,9⁴ – biantrilo molekulinės sistemos demonstruoja statmeną geometriją tarp antraceno monomerų⁸⁴. HOMO ir LUMO orbitalių išsidėstymas ant antraceno monomerų primena pavienio antraceno, o ties centre jungtimi matoma nedidelė banginių funkcijų sanklota (**3.2.5 pav.**). Papildomi 10,10⁴ – arilo pakaitai BATph bei BA2ph junginiuose taipogi yra statmenos konformacijos ties antraceno monomerais, šiek tiek praplečiantys elektroninę π – konjugaciją. Pati *tert* – fenilo pakaitų grupė BATph junginyje

yra išsisukusi 30° kampu, tačiau krūvio lokalizacijos ant papildomų fenilo fragmentų meta pozicijose nėra. Dar didesnis krūvio pasiskirstymas stebimas ir ant 30° kampu pasisukusių 2 – fenilo fragmentų BA2ph geometrijoje. Svarbu pabrėžti tai, kad tiek BAtp, tiek BA2ph junginiuose Ozagerio radiusas solvatacijos procesui yra efektyviai padidinamas, tačiau abu junginiai



3.2.5 pav. Išvestinių biantrilo junginių **BA (a)**, **BAtp (b)** ir **BA2ph (c)** LE ir CT būsenų HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas pagrindinėje bei sužadintoje būsenose. TD – DFT modeliavimas atliktas naudojant B3LYP funkcionalą su 6-31G (d,p) bazinių funkcijų rinkiniu bei PCM solvatacijos modelį acetonitrilo aplinkoje.

demonstruoja visiškai skirtingas CT būsenų populiacijas emisijos spektre. Molekulinė išvestinių 9,9^c – biantrilo junginių geometrija yra palanki J – tipo dimerinei sąveikai^{158–161}. Tai lemia eksitoninio pobūdžio sužadimą bei

raudonąjį sugerties poslinkį lyginant su pavieniais antraceno monomerais. Dipoliniai momentai sugerties bei emisijos optiniams šuoliams yra išsidėstę išilgai trumpųjų antraceno ašių, tačiau dimerinė junginio prigimtis lemia krūvio lokalizaciją ant vienos antraceno šakos polinėse aplinkose (**3.2.5 pav.**), o papildomi arilo pakaitai krūvio lokalizacijos neįtakoja ir sužadimas yra ant vienos iš antraceno šakų vykstant CT šuoliui.

Sužadintųjų būsenų analizė patvirtina rezonansinę sąveiką tarp antraceno monomerų, kadangi stebimas sužadintųjų būsenų suskilimas į dvi, kai optinis šuolis į vieną iš energetiškai suskilusių komponentų yra draustas (**3.2.2 lentelė**). Visiems 9,9' – biantrilo junginiams nustatytos dvi skirtingos sužadintųjų būsenų poros S_1 geometrijoje. Žemesnės energijos lygmenų porą galima priskirti CT šuoliui, kadangi apskaičiuotos energijos atitinka CT emisijos smailės padėtį – BA (2.60 eV, 2.63 eV), BA₁ph (2.53 eV, 2.55 eV) ir BA₂ph (2.47 eV, 2.49 eV). Šuolio oscilatoriaus stipris yra palyginti mažas – $f = 0.04$ BA junginiui, ir šiek tiek išauga BA₁ph ($f = 0.09$) bei BA₂ph ($f = 0.07$) junginiuose. Taipogi CT būsenos oscilatoriaus stiprio verčių tendencijos sutampa su eksperimentiškai nustatytais PLQY vertėmis – BA $f = 0.04$ su PLQY (CT) = 8.8%; BA₁ph $f = 0.09$ su PLQY (CT) = 11.0% ir BA₂ph $f = 0.07$ su PLQY (CT) = 9.3%. Taigi, nors Onzagerio radiusas solvatacijos procesui ir yra efektyviai padidinamas, tačiau oscilatoriaus stipris CT būsenai tik išauga.

3.2.2 lentelė. Išvestinių biantrilo junginių **BA**, **BA₁ph** ir **BA₂ph** singletinių būsenų energijos lygmenys sužadintoje S_1 molekulės geometrijoje bei atitinkami oscilatoriaus stipriai.

Nr.	BA		BA ₁ ph		BA ₂ ph	
	Energija (eV)	Oscilatoriaus stipris	Energija (eV)	Oscilatoriaus stipris	Energija (eV)	Oscilatoriaus stipris
CT₁	2.60	0.04	2.53	0.09	2.47	0.07
CT₂	2.63	0.00	2.55	0.00	2.49	0.00
LE₁	2.89	0.22	2.76	0.50	2.70	0.30
LE₂	2.99	0.00	2.90	0.00	2.77	0.04

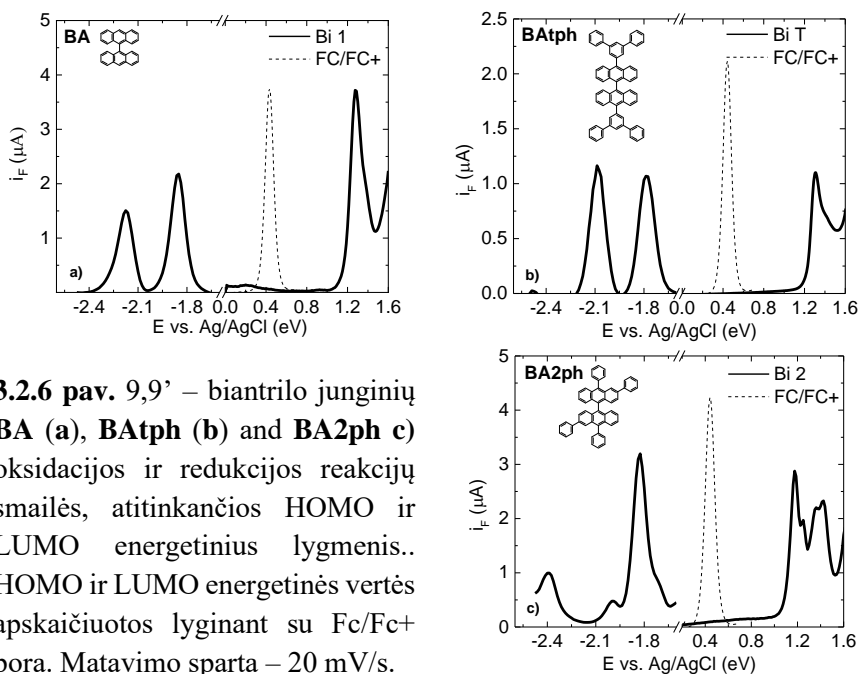
Apskaičiuota aukštesnės energijos sužadintųjų būsenų pora energetiškai atitinka eksperimentinę LE būseną (nustatytą iš emisijos spektro) ir BA junginiui yra ties 2.89 eV ir 2.99 eV, BA₁ph ties 2.76 eV ir 2.90 eV ir BA₂ph ties 2.70 eV ir 2.77 eV. Lyginant su CT būsenos oscilatoriaus stipris taip pat yra ženkliai didesnis $f = 0.22$ BA junginiui, o su papildomais 10,10' – arilo

pakaitas dar labiau išauga – $f = 0.50$ BA₂ph ir $f = 0.30$ BA₂ph junginiuose atitinkamai. Osciliatorius stiprio verčių dėsningumas taip pat atitinka ir PLQY dėsningumus skirtinguose 9,9' – biantrilo junginiuose – BA ($f = 0.22$, o PLQY (LE) = 51.3%), BA₂ph ($f = 0.50$, o PLQY (LE) = 64.5%). Kita vertus dėl paspartėjusios nespindulinės rekombinacijos BA₂ph junginys demonstruoja šiek tiek mažesnę PLQY (LE) vertę, nors osciliatoriaus stipris ir yra išaugęs ($f = 0.30$, o QY (LE) = 49.3%). BA ir BA₂ph junginiuose optinis šuolis į vieną iš LE būsenos komponentių yra draustas. Kita vertus 2 – fenilo pakaitai BA₂ph molekulėje šiek tiek pagadina rezonansinę sąveiką, o antroji LE šuolio komponentė tampa leistina – $f = 0.04$. Taigi, 2 – fenilo pakaitas šiek tiek pakreipia šuolio momentą nuo trumposios antraceno monomero ašies todėl galimai stebimas žemesniųjų ir aukštesniųjų būsenų energetinis maišymasis. Tai paaiškina ir skirtingą sugerties juostos formą BA₂ph junginyje bei skirtingą virpesinių pakartojimų persiskirstymą lyginant su BA ir BA₂ph molekulėmis.

3.2.4. Išvestinių biantrilo junginių elektrocheminė analizė. HOMO ir LUMO lygmenys

LE būsenos HOMO ir LUMO lygmenų pasiskirstymas eksperimentiškai analizuojamas vykstant oksidacijos – redukcijos reakcijoms elektrochemiškai juonizuojant pavienes molekules. Oksidacijos – redukcijos reakcija molekulėse teigiamų ir neigiamų potencialų srityje atspindi HOMO ir LUMO energetinius lygmenis atitinkamai. **3.2.6 pav.** vaizduoja BA, BA₂ph ir BA₂ph diferencialinės impulsinės voltametrijos (DPV) smailes ties HOMO ir LUMO lygmenimis. Nemodifikuotas 9,9' – biantrilo junginys BA (**3.2.6 pav. a**) demonstruoja oksidacijos redukcijos reakciją ties 1.27 eV (- 5.63 eV palyginus su feroceno Fc/Fc⁺ pora). Ši smailė atspindi žemiausios energijos elektrono energiją molekulei esant pagrindinėje būsenoje. Neigiamų potencialų srityje galime išskirti dvi smailes, ties -1.85 eV bei -2.25 eV (- 2.51 eV ir -2.94 eV palyginus su feroceno Fc/Fc⁺ pora), kurios atitinka LUMO ir LUMO+1 energetinius lygmenis. Skirtumas tarp HOMO ir LUMO lygmenų atitikmenų yra draustinių energijų tarpas – 3.12 eV. Analogiškas oksidacijos – redukcijos reakcijų pasiskirstymas ir smaيليų forma stebimi ir BA₂ph junginyje (**3.2.6 pav. b**), tačiau didesnė LUMO energijos vertė (- 2.61 eV) palyginus su feroceno Fc/Fc⁺ pora lemia šiek tiek mažesnę draustinių energijų tarpą – 3.06 eV. Tai sietina su šiek tiek didesne BA₂ph molekulės konjugacija ir dera su sugerties spektrų rezultatais bei DFT modeliavimu. Kitoks oksidacijos – redukcijos reakcijų spektrinis

pasiskirstymas stebimas BA2ph junginyje (3.2.6 pav. c)). Nors HOMO, LUMO bei draustinių energijų tarpas yra palyginami su BA bei BA2ph junginiais – - 5.52 eV, - 2.53 eV, ir 2.99 eV atitinkamai, tačiau spektro forma drastiškai kitokia. HOMO ir LUMO lygmenyse stebimos daugialypės oksidacijos – redukcijos reakcijos bei HOMO ir LUMO lygmenų suskilimas. Tai vėlgi dera su kitokia sugerties spektro forma bei didesniu leistinų optinių šuolių skaičiumi, sumodeliuotų DFT teoriniuose skaičiavimuose.



3.2.6 pav. 9,9' – biantrilo junginių BA (a), BA2ph (b) and BA2ph (c) oksidacijos ir redukcijos reakcijų smailės, atitinkančios HOMO ir LUMO energetinius lygmenis.. HOMO ir LUMO energetinės vertės apskaičiuotos lyginant su Fc/Fc+ pora. Matavimo sparta – 20 mV/s.

3.2.5. Išvestinių biantrilo junginių krūvio pernašos būsenų formavimasis

Kadangi CT būsenų relaksacija ir CT būsenų energetinis pasiskirstymas nepriklauso nuo arilo pakaitų biantrilo geometrijoje, kitoks LE ir CT būsenos populiacijos santykis BA2ph junginyje yra nulemtas ankstyvosios ICT proceso stadijos. Siekiant įvertinti pradines ICT proceso stadijas bei CT būsenų populiacijos dinamiką biantrilo junginiuose, analizuojame ultrasparčios sužadintųjų būsenų sugerties savybes skirtingo poliškumo aplinkose. Lyginame nepolinę tolueno aplinką su stipriai poline propilen karbonato aplinka (PC). Kadangi ICT procesas biantrilo junginiuose yra itin spartus, pasirinkome ne tik poline bet ir klampią PC aplinką, siekiant sulėtinti

ICT procesą ir tikslingiau įvertinti ICT proceso skirtumus biantrilo junginiuose^{50,51,54,55,57}. Aptariamai ICT proceso dėsniumai yra analogiški ir neklampioje polinėje acetonitrilo aplinkoje.

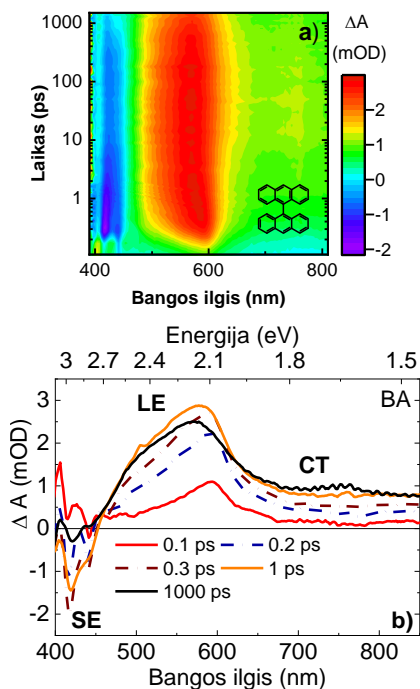
Nemodifikuotas BA junginys nepolinėje tolueno aplinkoje demonstruoja dvi atskiras skirtuminės sugerties juostas (**3.2.7 pav. a) ir b)**). Ties 586 nm (2.11 eV) matoma fotoindukuota sugertis (PIA) į aukštesnes būsenas, kurios priskiriamos LE tipui^{73,79,162}. Ties 420 nm, 2.95 eV stebima ir neigiamas skirtuminės sugerties signalas, priskiriamas stimuliutos emisijos (SE) šuoliams, kadangi SE signalo padėtis ir virpesinė struktūra primena LE emisijos juostą. Aiškiai išreikštas izobestinis taškas ties 459 nm (2.7 eV) patvirtina skirtingo tipo šuolius iš tos pačios LE būsenos. Taip pat LE būsenos užpildos pokytis sutampa ir su LE emisijos gesimo trume, kadangi pernašos iš LE į CT būseną nepolinėje aplinkoje praktiškai nėra (**3.2.7 pav. c)**).

Aukšto poliškumo PC aplinkoje nemodifikuotas BA demonstruoja papildomą PIA juostą ties 600 nm – 800 nm (2.06 eV – 1.54 eV), kartu su kitu izobestiniu tašku ties 605 nm (2.05 eV) (**3.2.7 pav. d) and e)**). Ši PIA juosta siejama su CT būsenos užpilda^{73,79,163}. Taip pat CT būsenos užpilda (kartu ir PIA signalo augimas) yra lydimas ir ženkliai spartesnio LE būsenos PIA signalo sumažėjimu (**3.2.7 pav. f)**). CT būsenų užpildos dinamika yra visiškai solvatcijos kontroliuojamas procesas, kadangi CT užpildos augimas primena solvatacijos laikinę koreliacijos funkciją $C(t)$ ^{164,165}.

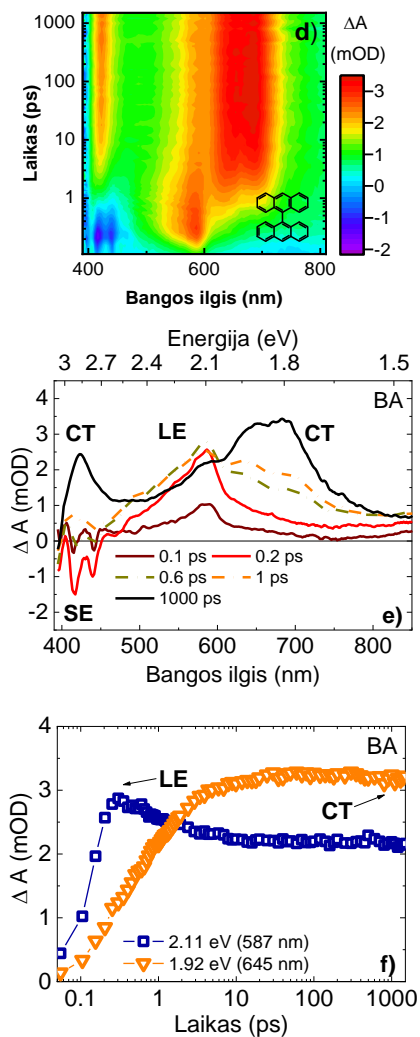
Panašias LE ir CT būsenų dinamikos tendencijas demonstruoja ir BA2ph junginys. PIA į aukštesnes LE būsenas nepolinėje tolueno aplinkoje yra ties 580 nm, 2.13 eV (**3.2.8 pav. a) ir b)**), o skirtuminės sugerties signalo forma primena nemodifikuoto BA. Taip pat stebimi virpesiniai SE šuoliai, atitinkantis LE emisijos spektrą. Izobestinis taškas šiek tiek pasislinkęs į raudonųjų bangų sritį, ties 476 nm (2.65 eV). LE būsenų užpildos mažėjimas taip spartesnis dėl trumpesnės fluorescencijos gyvavimo trukmės (**3.2.8 pav. c)**). Tuo tarpu stipriai polinėje PC aplinkoje taipogi stebimos papildomos PIA juostos, ties 600 nm – 700 nm (2.06 eV – 1.77 eV), susijusios su CT būsenų užpilda (**3.2.8 pav. d) ir e)**). Nors PIA juosta ir yra šiek tiek pasislinkusi į raudonųjų bangų sritį, tačiau PIA juostos forma primena nemodifikuoto BA junginio. Taip pat stebimas ženkliai spartesnis LE būsenų populiacijos mažėjimas dėl ICT proceso ir CT būsenų užpildos (**3.2.8 pav. f)**).

Tuo tarpu BA2ph demonstruoja kiek kitokią LE būsenos PIA signalo formą bei spektro padėtį nepolinėje tolueno aplinkoje. Fotoindukuotoji sugertis į aukštesnes LE būsenas yra pasislinkusi į mėlynųjų bangų sritį – ties 400 nm (3.1 eV) – 550 nm (2.25 eV) (**3.2.9 pav. a) ir b)**). Skirtuminės

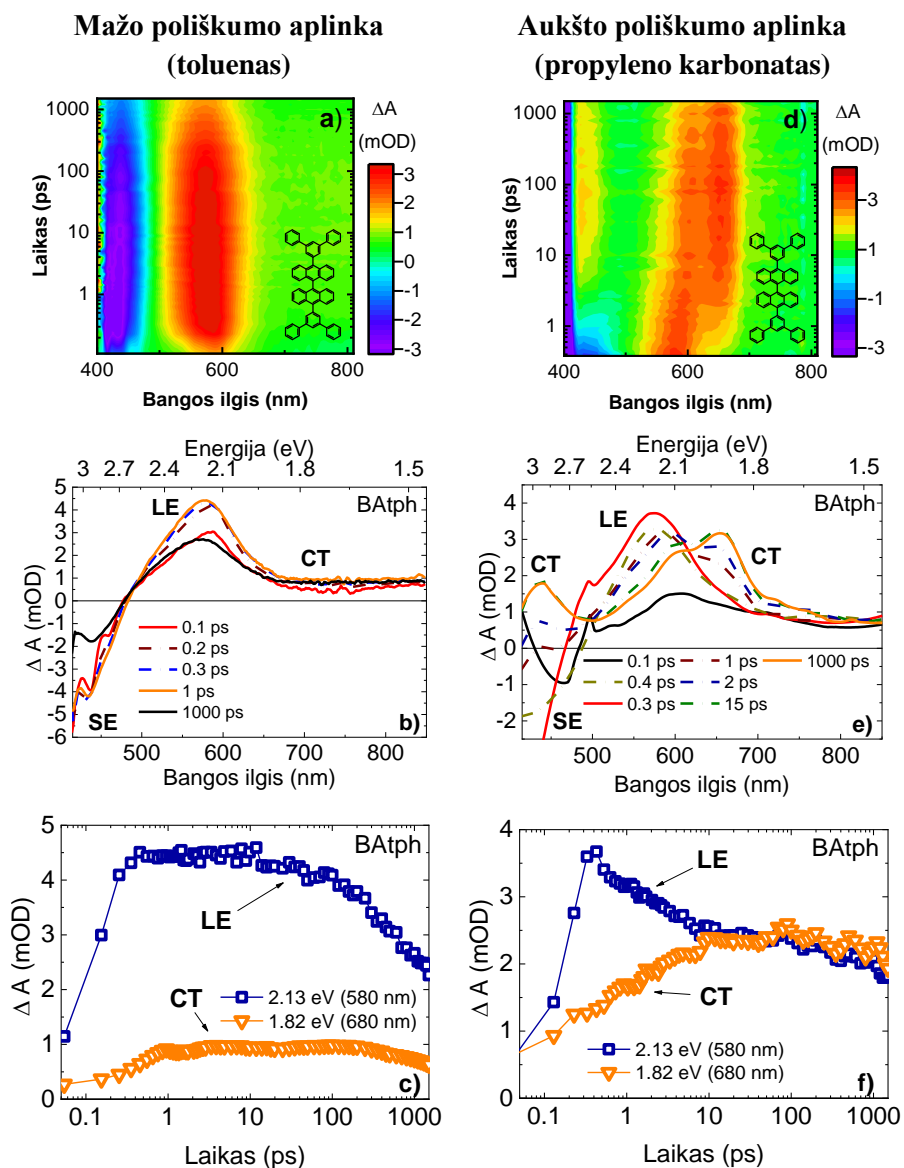
Mažo poliškumo aplinka (toluenas)



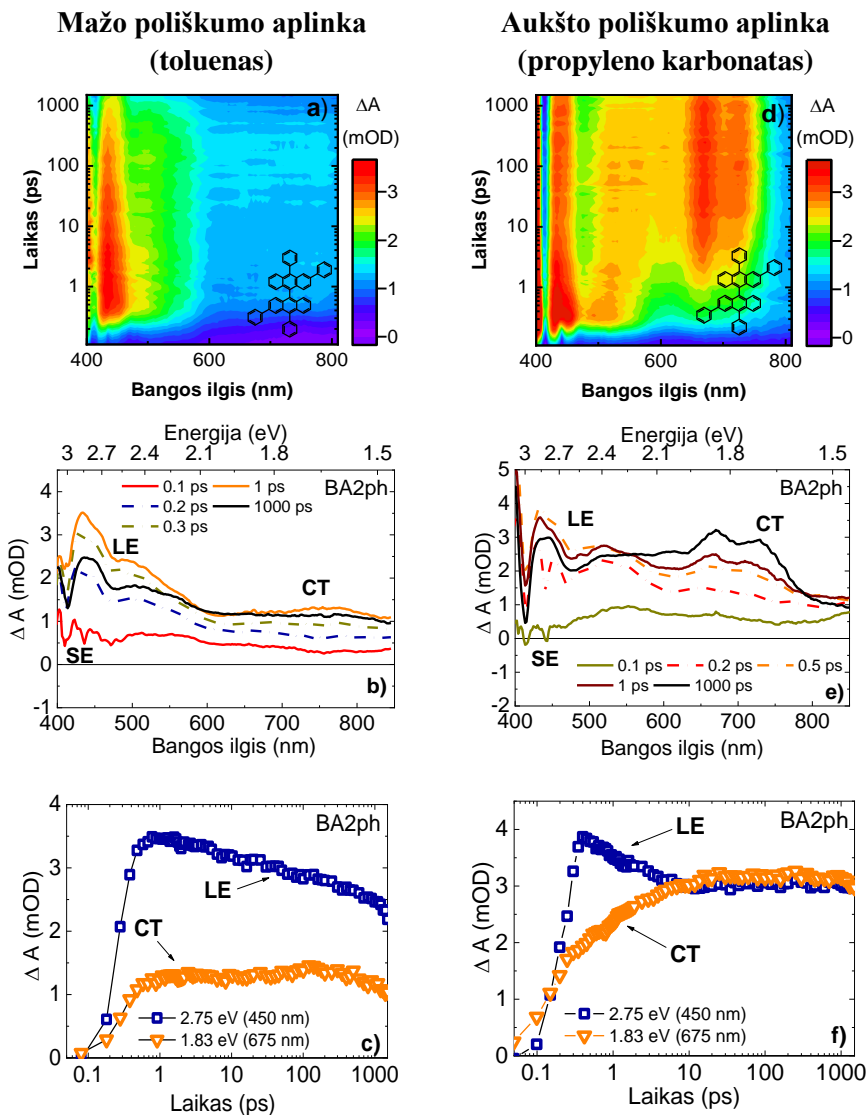
Aukšto poliškumo aplinka (propileno karbonatas)



3.2.7 pav. 9,9' - biantrilo **BA** skirtuminės sugerties spektro pasiskirstymas laike (**a**), (**d**)), skirtuminės sugerties spektrai (**b**), (**e**)) bei skirtuminės sugerties laikinės priklausomybės (**c**), (**f**)) nepolinėje ir neklampioje tolueno aplinkoje (**a**), (**b**), (**c**)) bei polinėje ir klampioje propileno karbonato aplinkoje (**d**), (**e**), (**f**)). Tirpalo koncentracija 10^{-3} M. Kaupinimas – 200 fs, ties 385 nm. SE – stimuliuota emisija, LE – lokalus sužadėjimas, CT – krūvio pernašos būsenos.



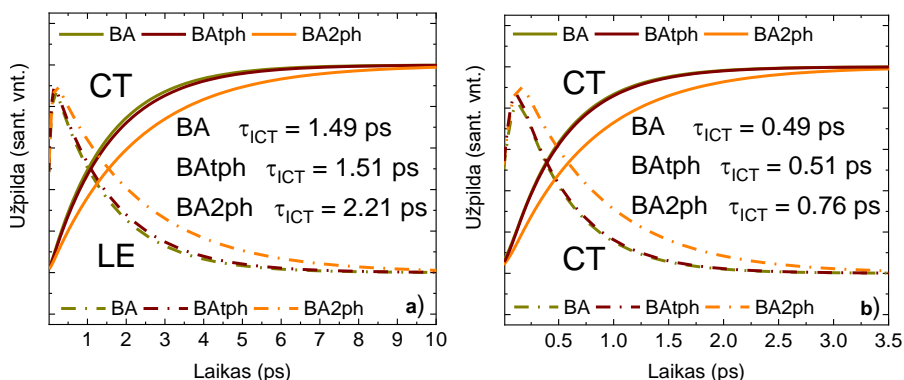
3.2.8 pav. 9,9' - biantrilo **BATph** skirtuminės sugerties spektro pasiskirstymas laike (**a**), (**d**)), skirtuminės sugerties spektrai (**b**), (**e**)) bei skirtuminės sugerties laikinės priklausomybės (**c**), (**f**)) nepolinėje ir neklampioje tolueno aplinkoje (**a**), (**b**), (**c**)) bei polinėje ir klampioje propileno karbonato aplinkoje (**d**), (**e**), (**f**)). Tirpalo koncentracija 10^{-3} M. Kaupinimas – 200 fs, ties 385 nm. SE – stimuliuota emisija, LE – lokalus sužadėjimas, CT – krūvio pernašos būsenos.



3.2.9 pav. 9,9' - biantrilo **BA2ph** skirtuminės sugerties spektro pasiskirstymas laike (**a**), (**d**)), skirtuminės sugerties spektrai (**b**), (**e**)) bei skirtuminės sugerties laikinės priklausomybės (**c**), (**f**)) nepolinėje ir neklampioje tolueno aplinkoje (**a**), (**b**), (**c**)) bei polinėje ir klampioje propileno karbonato aplinkoje (**d**), (**e**), (**f**)). Tirpalo koncentracija 10^{-3} M. Kaupinimas – 200 fs, ties 385 nm. SE – stimuliuota emisija, LE – lokalus sužadėjimas, CT – krūvio pernašos būsenos.

sugerties signalo forma taip pat yra sudaryta iš dvejų gretimai persiklojusių juostų, o dominuojančios smailės padėtis yra ties 450 nm (2.75 eV). SE šuoliai taipogi yra nežymus dėl sanklotos su PIA signalu į aukštesnes LE būsenas. Dvibangė LE spektro forma taipogi koreliuoja ir su DFT modeliavimo rezultatais. Ties 407 nm, 3.04 eV stebimas ir pagrindinės būsenos skirtuminės sugerties signalo skurdinimas, o signalo energija ir spektrinė padėtis sutampa su nuostoviosios sugerties spektro padėtimi. Kita vertus PIA signalo gesimo laikinė priklausomybė ir kartu LE būsenų užpildos pokytis sutampa su LE fluorescencijos gesimo laikine priklausomybe (**3.2.9 pav. c**). Taigi, nors BA2ph junginys demonstruoja kiek kitokias PIA signalo į aukštesnes LE būsenas spektrines charakteristikas, LE būsenų dinamika nepolinėje tolueno aplinkoje sutampa su BA ir BA2ph junginiais.

Įdomu tai, kad aromatiniai pakaitai 2 – oje ir 2' – oje pozicijose BA2ph junginyje neįtakoja CT būsenų užpildos PIA signalui į aukštesnes CT būsenas PC aplinkoje esant panašaus intensyvumo. Indukuota sugerties juosta į aukštesnes CT būsenas demonstruoja panašią spektro formą bei poziciją skirtuminės sugerties spektre – ties 650 nm (1.90 eV) – 780 nm (1.58 eV) (**3.2.9 pav. d** ir **e**). Izobestinis taškas taipogi yra panašioje spektrinėje padėtyje kaip ir BA junginyje – 550 nm (2.25 eV). Polinėje PC aplinkoje taip pat stebimas ir spartesnis LE būsenų užpildos mažėjimas, susijęs su ICT proceso susikūrimu (**3.2.9 pav. f**).

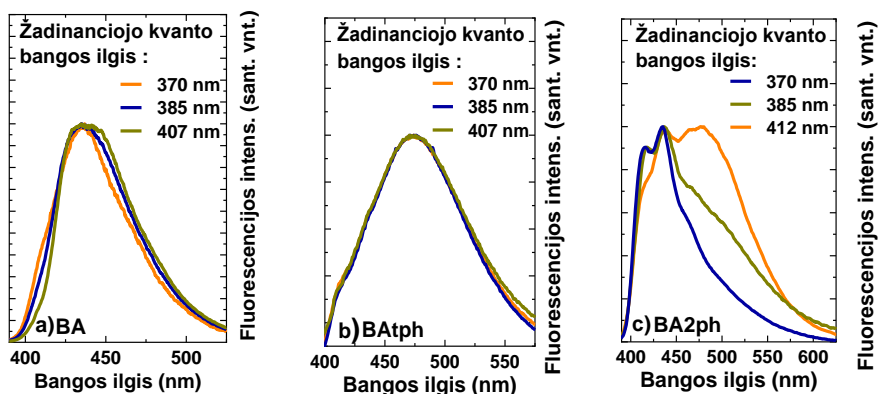


3.2.10 pav. 9,9' – biantrilo BA, BA2ph ir BA2ph LE ir CT būsenų užpildos pokytis, apskaičiuotas remiantis globalios analizės metodika. **3.2.10 pav. a)** polinė ir klampi propilen karbonato aplinka, **3.2.10 pav. b)** polinė ir neklampi acetoneitrilo aplinka. ICT proceso laikinės vertės taip pat nurodytos paveikslėliuose.

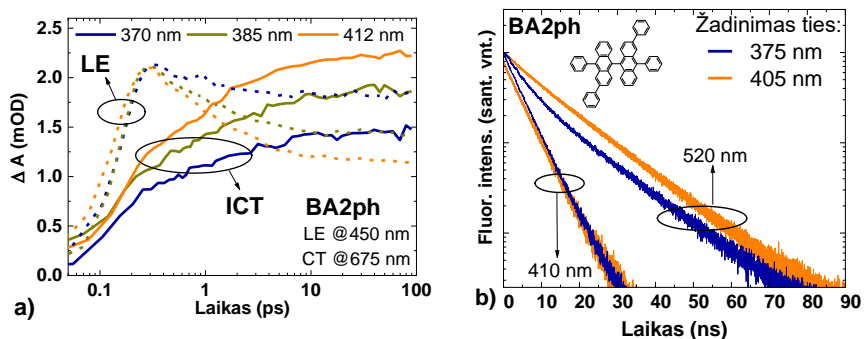
Kadangi papildomi arilo pakaitai biantrilo struktūroje ženkliai skiriasi CT būsenų užpildos proporcijose nesukuria, skirtingos LE ir CT būsenų emisijos proporcijos gali būti siejamos su skirtinga ICT proceso sparta. **3.2.10 pav.** vaizduoja visų analizuotų biantrilo struktūrų CT būsenų užpildos laikines charakteristikas, nustatytas pasitelkiant globalios analizės skaičiavimo metodiką skirtingos klampios acetonitrilo bei PC aplinkose. Kaip matome, CT būsenų užpilda, o kartu ir ICT proceso sparta nepriklauso nuo $10,10^4$ – arilo pakaitų biantrilo struktūroje. Nemodifikuota BA ir BA₂ph molekulių demonstruoja beveik identišką ICT proceso laikines konstantas klampioje PC aplinkoje – 1.51 ps and 1.49 ps atitinkamai. Šiek tiek greitesnės ICT proceso laikinės konstantos nustatytos neklampioje acetonitrilo aplinkoje – 0.49 ps BA junginiui bei 0.51 ps BA₂ph junginiui tačiau vėlgi yra panašios. Tuo tarpu BA₂ph junginyje stebimas gerokai lėtesnis ICT procesas – 2.21 ps klampioje PC aplinkoje ir 0.76 ps neklampioje acetonitrilo aplinkoje atitinkamai. Taigi, skirtingos BA₂ph junginio LE ir CT būsenų proporcijos polinės aplinkos emisijos spektre gali būti sietinos su ženkliai lėtesniu ICT procesu.

3.2.6. Išvestinių biantrilo junginių emisija esant skirtingos energijos žadinimo kvantams

Ženkliai lėtesnis ICT procesas į biantrilo geometriją įvedus 2 – fenilo pakaitus gali būti nulemtas energetinio barjero reakcijos ICT procesui. Selektyvus žadinimas į žemiausios būsenos sugerties spektrą bei fluorescencijos spektrų analizė polinėje aplinkoje nerodo jokių emisijos pokyčių tiek nemodifikuotame BA (**3.2.11 pav. a**)), tiek $10,10^4$ – arilo pakaitais pakeistame BA₂ph junginyje (**3.2.11 pav. b**)). Tuo tarpu 2 – fenilu pakeistame BA₂ph junginio fluorescencijos spektruose matomas CT emisijos išaugimas mažėjant žadinančiojo kvanto energijai (**3.2.11 pav. c**)). Didesnę CT būsenos užpildą mažėjant žadinančiojo kvanto energijai demonstruoja ir sužadintųjų būsenų sugerties augimas ties CT būseną. (**3.2.12 pav. a**)). Kita vertus BA₂ph junginyje CT būsenos užpildos sparta nepriklauso nuo žadinančio kvanto energijos, todėl barjerinės reakcijos modelis tampa mažiau tikėtiniu. Ženkliai mažesnė CT būsenų populiacija BA₂ph junginiuose siejama su ženkliai išaugusių molekulių konformerų skaičiumi, kuriuose tiesiog nevyksta ICT procesas. Fluorescencijos gyvavimo laikinės charakteristikos, užregistruotos taip pat esant skirtingai žadinančios spinduliuotės kvanto energijai taip pat demonstruoja skirtingas LE ir CT būsenų užpildos proporcijas, tačiau panašią gyvavimo trukmę (**3.2.12 pav. b**)).



3.2.11 pav. a) BA, b) BATph ir c) BA2ph junginių fluorescencijos spektrų acetonitrile palyginimas esant skirtingai žadinančiojo kvanto energijai.

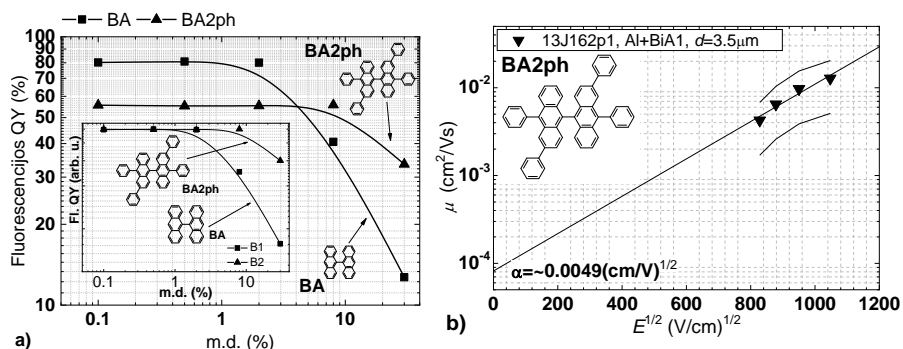


3.2.12 pav. a) BA2ph junginio skirtuminės sugerties signalo augimas esant palyginimas esant skirtingai žadinančiojo kvanto energijai, **3.2.12 pav. b) BA2ph** junginio fluorescencijos gesimo ties 410 nm (LE būsenai) ir ties 520 nm (CT būsenai) palyginimas esant skirtingai žadinančiojo kvanto energijai.

Tuo tarpu lėtesnis ICT procesas BA2ph junginyje gali būti susijęs su rezonansinės sąveikos susilpnėjimu tarp antraceno monomerų esant molekuliniams 2 – fenilo pakaito virpesiams.

3.2.7. Išvestinių biantrilo junginių emisija kietame būvyje. Krūvio pernašos savybės

Papildomas 9,9' – biantrilo junginių modifikavimas stambiais arilo pakaitais ženkliai pagerino ir emisines bei krūvio pernašos savybes šių junginių savybes kietame būvyje. **3.2.13 pav. a)** pavaizduotas fluorescencijos koncentracinis gesinimas polistireno matricioje didinant emiterio koncentraciją. Papildomi aromatiniai fenilo pakaitai 2 – oje bei 2' – oje biantrilo BA2ph pozicijoje itin sumažino tarpmolekulinę biantraceno chromoforų sąveiką ir užtikrino aukštą fluorescencijos kvantinį kietame būvyje. Fluorescencijos kvantinio našumo koncentracinis gesinimas



3.2.13 pav. a) Biantrilų BA ir BA2ph fluorescencijos kvantiniu našumo gesinimas didėjant masės daliai polimere. Įterptiniame paveiksliuke – analogiškas sunormuotų fluorescencijos kvantinio našumo verčių pokytis.

3.2.13 pav. b) Biantrilo BA2ph krūvininkų judrio priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko gryname sluoksnyje

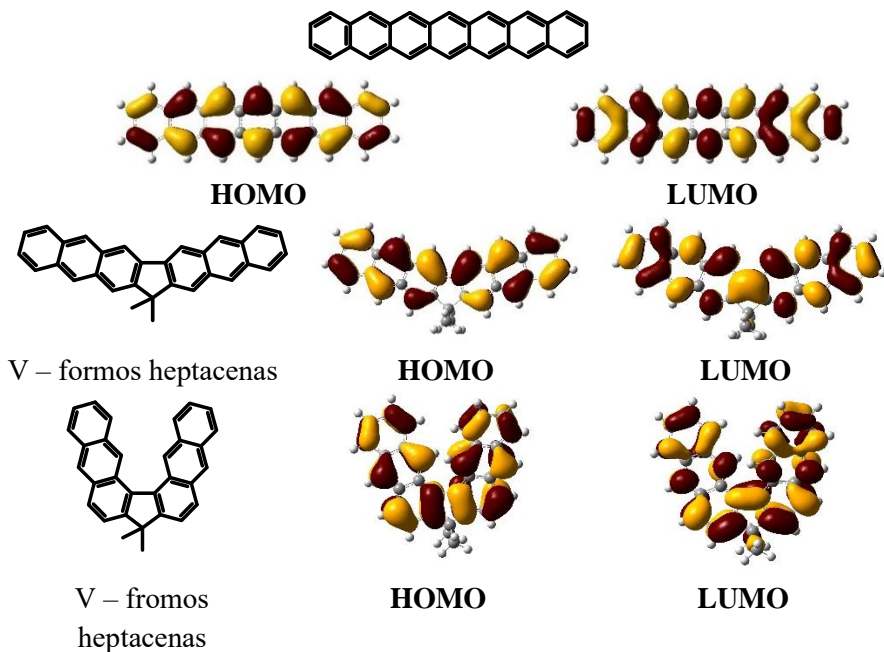
polistireno matricioje pasireiškė prie 5 kartus didesnės koncentracijos (ties 10 %) (**3.2.13 pav. a)**) lyginant su nemodifikuotu biantrilo BA junginiu. Kita vertus, papildomi aromatiniai pakaitai BA2ph struktūroje užtikrino ir optimalų tarpmolekulinį atstumą krūvio pernašai amorfiniame būvyje. Tai leido pasiekti aukštą krūvininkų judrį gryname sluoksnyje – net $0,013 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ esant $1,2 \times 10^{-6} \text{ V}/\text{cm}$ elektrinio lauko stipriui (**3.2.13 pav. b)**). Tuo tarpu nemodifikuotame biantrilo BA junginyje, dėl stipraus kristalizacijos proceso nepavyksta net patikimai įvertinti krūvio pernašos savybių. Taigi, papildomas biantrilo molekulių modifikavimas 2,2' – arilo pakaitais leido sukurti našiai fluorescuojančius bei gerą krūvio pernašą demonstruojančius junginius, kurie yra perspektyvus emisiniams krūvio pernašos sluoksniams formuoti.

Skyriaus išvados

1. 9,9' – biantrilo junginiuose CT būsenos relaksacijos sparta nepriklauso nuo įvestų pakaitų pozicijos bei tipo. Priklausomai nuo įvestų pakaitų, skiriasi LE bei CT būsenų užpildos proporcijos.
2. Polinėje aplinkoje ženkliai mažesnę CT būsenų populiaciją 9,9' – biantrilo junginiuose lemia 2,2' – arilo pakaitai, įvesti statmenai krūvio pernašos kryptims, o 10,10' – arilo pakaitai krūvio pernašos proceso neįtakoja.
3. 2,2' – arilo pakaitai 9,9' – biantrilo dimere silpnina eksitoninę sąveiką. Labilūs 2,2' – arilo fragmentai 9,9' – biantrilo molekulėje sukuria didesnę skaičių molekulinų konformerų, kuriuose nevyksta ICT procesas ir stebimas LE pobūdžio emisijos dominavimas net ir stipriai polinėse aplinkose.

3.3. V – formos heptaceno junginiai

Klaro seksteto pertraukimas lemia padidintą elektroninio π - debesėlio lokalizaciją ant antraceno fragmentų. Tai matoma ir lyginant heptaceno junginių DFT skaičiavimus. V – formos heptaceno junginiai savo elektronine konfigūracija primena du konjuguotus antraceno monomeras, kurie dėl gretimo išsidėstymo demonstruoja rezonansinę sąveiką, lemiančią

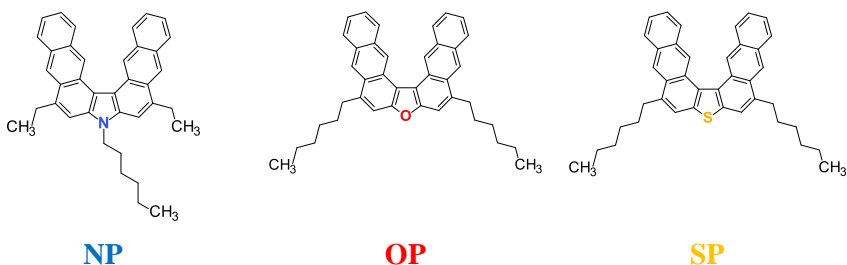


3.3.1 pav. Heptaceno junginių HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas. V – formos heptacenuose HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas primena antraceno dimero.

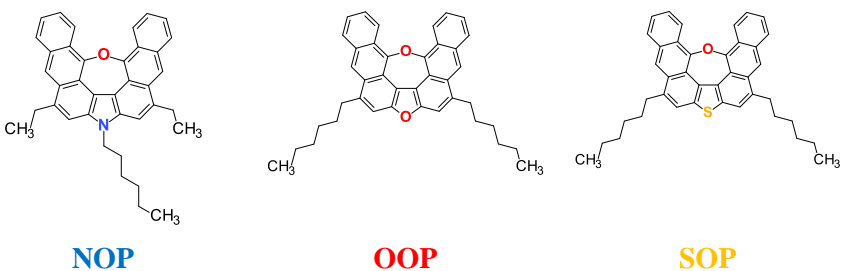
fotofizikines šių junginių savybes (**3.3.1 pav.**). Nors molekulės geometrijos V – forma lemia pagerintą šių junginių fotostabilumą ore, tačiau junginiai pasižymi padidintu nestabilumu sąveikaujant su ultravioletine spinduliuote. Kita vertus heteroatomų įvedimas į molekulės geometriją (centrinį ciklopentadieno žiedą) ženkliai pagerina šių junginių atsparumą esant ultravioletiniam apšvietimui. Ištyrėme plačią gamą perspektyvių policiklinių V – formos heptaceno junginių, susintetintų R. Rimkaus (VU, chemijos fakultetas), esant skirtingam heteroatomų tipui (**3.3.2 pav.**). Pasinaudodami antraceno dimero modeliu, įvertinsime rezonansinės sąveikos įtaką

fotofizikinėms šių junginių savybėms. Sužadavimo relaksacijos mechanizmą anaizavome teoriniu DFT skaičiavimu bei skirtingomis spetroskopijos metodikomis pavienės molekulėse bei kietoje fazėje:

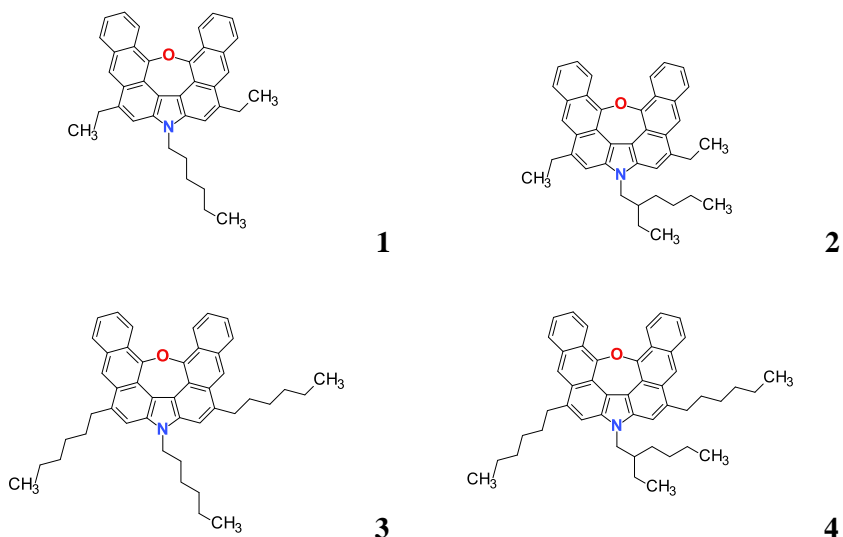
1. Keičiant heteroatomų tipą V – formos heptaceno geometrijoje (azoto, sieros bei deguonies atomai) (**3.3.2 pav. a**).
2. Keičiant heteroatomo tipą V – formos heptaceno geometrijoje (azoto, sieros bei deguonies atomai), papildomai sujungus antraceno šonines grupes epoksi tilteliu (**3.3.2 pav. b**).
3. Sujungiant antraceno šonines grupes epoksi tilteliu azotu modifikuotame heptacene papildomai keičiant įvairius alkilinius (**3.3.2 pav. c**) bei arilinius (**3.3.2 pav. d**) pakaitus šoninėse pozicijose.



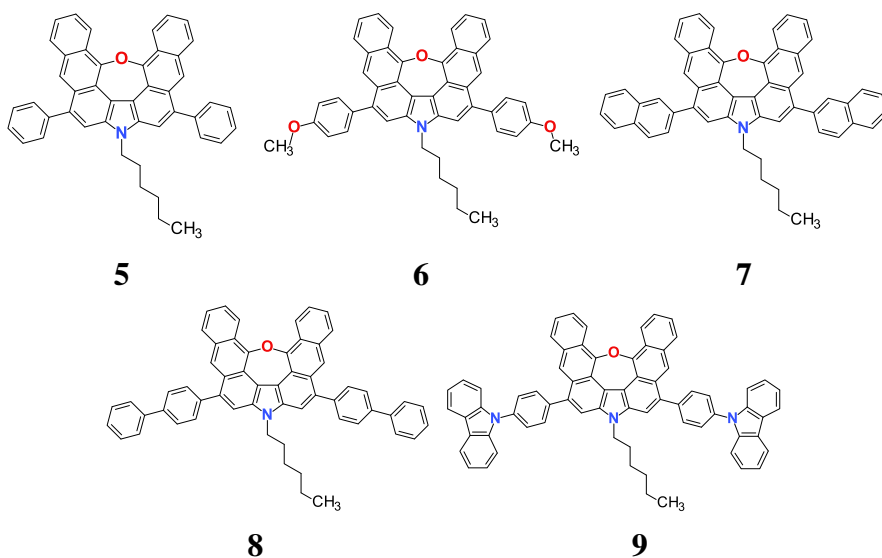
3.3.2 pav. a) V – formos heptaceno junginiai su skirtingais heterotatomais centriniame ciklopentadieno žiede.



3.3.2 pav. b) V – formos heptaceno junginiai su skirtingais heterotatomais centriniame ciklopentadieno žiede, papildomai konjuguoti epoksi pakaitu.



3.3.2 pav. c) V – formos heptaceno junginiai, papildomai konjuguoti epoksi pakaitu su azoto heterotatomais centriniame ciklopentadieno žiede ir skirtingos molekulinės masės bei tipo alkiliniai pakaitais.

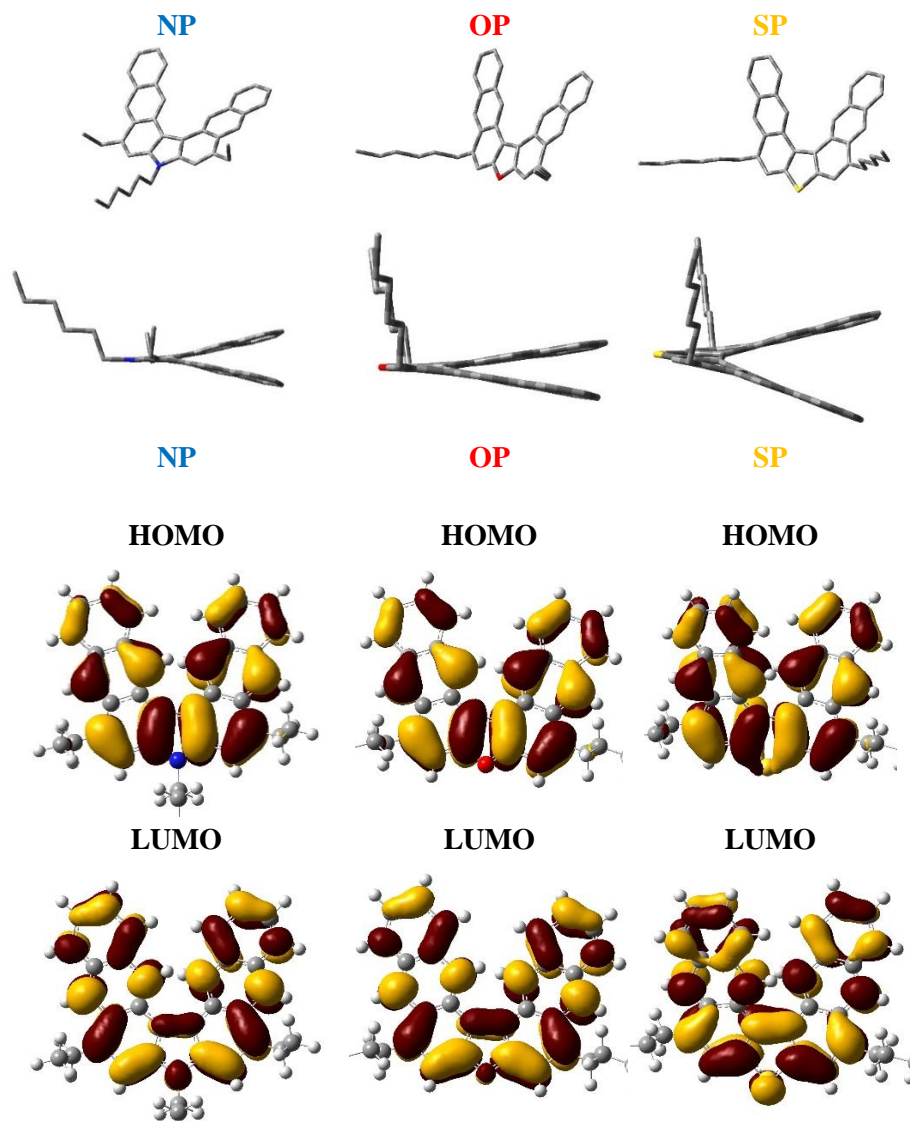


3.3.2 pav. d) V – formos heptaceno junginiai, papildomai konjuguoti epoksi pakaitu su azoto heterotatomais centriniame ciklopentadieno žiede ir skirtingos molekulinės masės bei tipo ariliniai pakaitais.

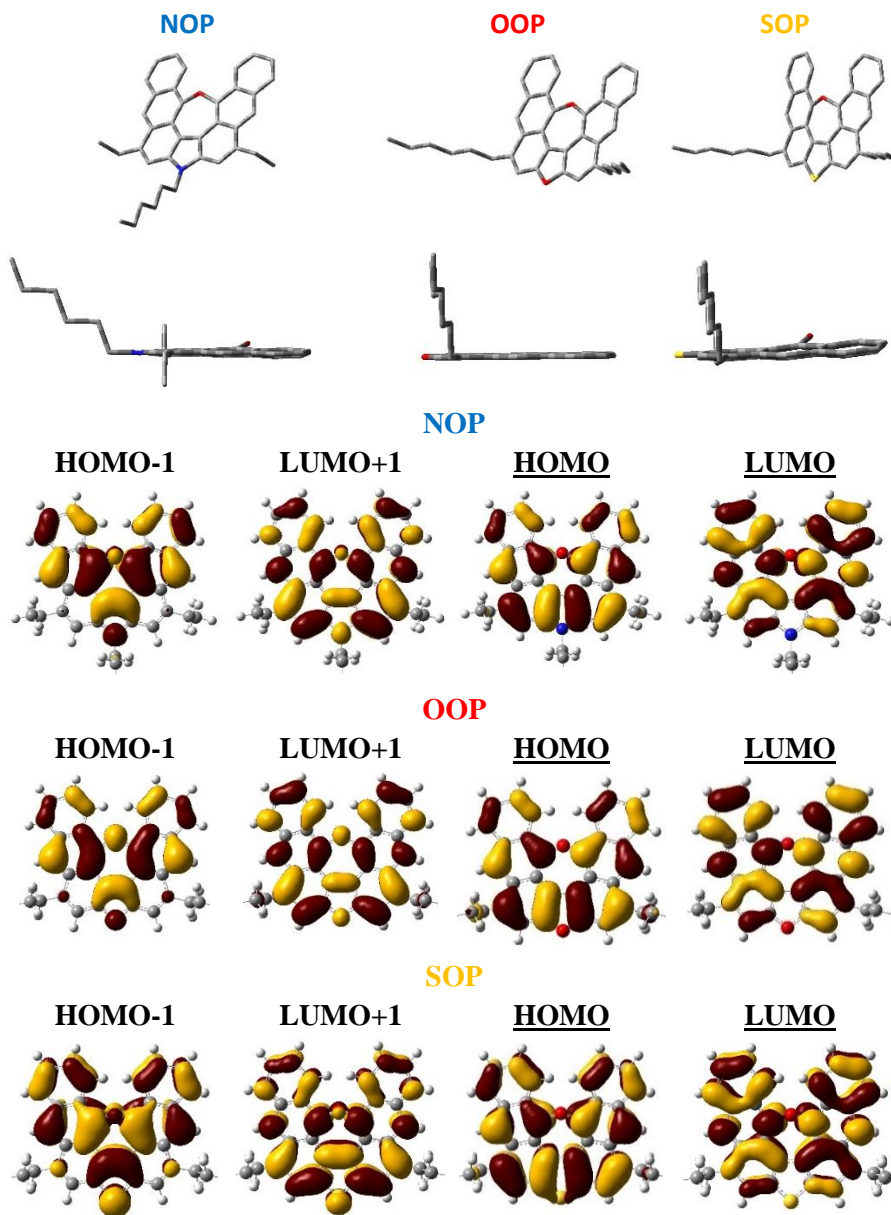
3.3.1. Teorinis V – formos heptaceno junginių modeliavimas

Pasinaudojant DFT modeliavimu, palyginome optimizuotas pagrindinėje būsenoje V - formos heptaceno geometrijas ir elektronų būsenų tankio pasiskirstymą HOMO ir LUMO lygmenyse (**3.3.3 pav.**, **3.3.4 pav.**, ir **3.3.5 pav.**). V – formos heptaceno junginiai pasižymi iškreipta molekuline geometrija dėl sterinės sąveikos tarp antraceno šakų. Antraceno šakų geometrinis pokrypis tiesiogiai priklauso nuo skirtingo heteroatomo tipo. Atstumas tarp antraceno šakų, taigi ir pokrypio kampas, padidėja įvedant heteroatomą su aukštesniu kovalentiniu spinduliu (r_{cov}). Galime palyginti kampą tarp antraceno fragmentų žiūrint iš šono (**3.3.3 pav.**). Atstumas tarp šakų sistemingai padidėja nuo 4,81485 OP junginyje, turinčiame mažiausią heteroatomą r_{cov} nuo 66 p iki 5,26351 Å heptacene su didžiausiu sieros atomu (SP) ciklopentadieno žiede (r_{cov} 105 pm). DFT skaičiavimas taip pat demonstruoja, kad šoniniai alkiliniai pakaitai orientuoti statmenai antraceno dimero molekuliniam karkasui dėl sterinės sąveikos tarp gretimų vandenilio atomų. Nors antraceno dimeras pilnai konjuguotas net ir su heteroatomų pakaitais, elektronų būsenų tankio pasiskirstymas tiek HOMO tiek LUMO lygmenyse primena dviejų antraceno monomerų (**3.3.3 pav.**), o nedidelė krūvio dalis yra pernešama ir ant heteroatomo sužadintajame LUMO lygmenyje. Įdomu tai, kad išplokštinus heptaceno molekulinę geometriją (**3.3.4 pav.**) epoksi tilteliu vėlgi stebima dviem antraceno monomerams būdinga HOMO ir LUMO orbitalių užpilda (**3.3.4 pav.**).

Šoninės pakaitų grupės posūkio kampas taip pat priklauso ir nuo jos tipo, kas efektyviai leidžia valdyti tarpmolekulinius atstumus. Idomu tai, kad plokštesnėje ir tuo pačiu efektyviau konjuguotoje antraceno dimero geometrijoje, rezonansinė sąveika sustiprėja, o sužadintame molekulinės lygmenyje stebimos dvi ekvivalenčios sužadintosios būsenos. Tuo tarpu dėl sterinės sąveikos skirtingais kampais išsisukę tiek alkiliniai tiek ariliniai pakaitai (**3.3.5 pav.**) menkai įtakoja HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymą, o HOMO ir LUMO orbitalių išsidėstymas ir forma taip pat primena antraceno dimero.

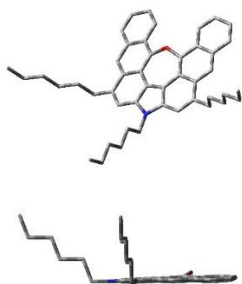


3.3.3 pav. V – formos heptaceno junginių su skirtingais heteroatomais ciklopentadieno žiede, molekulinės geometrijos ir žemiausiųjų elektroninių HOMO ir LUMO būsenų pasiskirstymas.

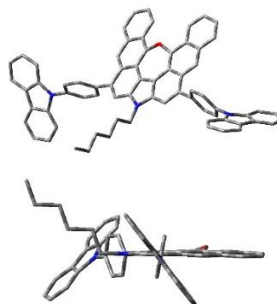


3.3.4 pav. V – formos heptaceno junginių su skirtingais heteroatomais ciklopentadieno žiede, papildomai modifikuotų epoksi tilteliu molekulinė geometrija ir žemiausieji molekuliniai HOMO, LUMO ir HOMO-1, LUMO+1 lygmenys.

Alkilo pakaitai



Arilo pakaitai



Alkilo pakaitai

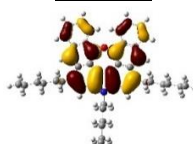
HOMO-1



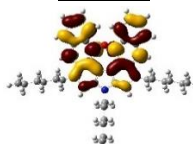
LUMO+1



HOMO

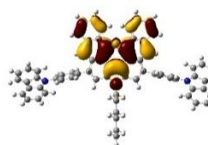


LUMO

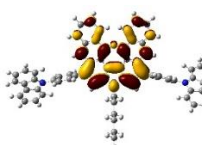


Arilo pakaitai

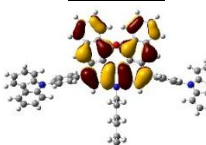
HOMO-1



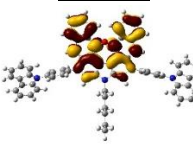
LUMO+1



HOMO



LUMO



3.3.5 pav. V – formos heptaceno junginių, papildomai modifikuotu azoto heteroatomu ciklopentadieno žiede, epoksi tilteliu bei alkilinėmis bei arilinėmis šoninėmis grupėmis, molekulinė geometrija ir HOMO bei LUMO orbitalių pasiskirstymas

Rezonansinės sąveikos pokytis tarp antraceno monomerų plokštėjant V – formos heptaceno molekulės geometrijai stebimas ir analizuojant šuolio energijas bei osciliatoriaus stiprius pagrindinėje molekulės būsenoje (**3.3.1 lentelė**). Esant iškreivintai molekulės geometrijai, šuolis į žemiausiąją sužadintąją būseną yra leistinas, osciliatoriaus stipris yra artimas dvigubam pavienio antraceno osciliatoriaus stipriui (0.373 – 0.473). Kovalentinis heteroatomo radiusas NP, OP ir SP junginiuose menkai įtakojo singuletinio $S_0 \rightarrow S_1$ šuolio energiją (2,706 eV - 2,765 eV).

Įvedus epoksi tiltelį, rezonansinė sąveika tarp antraceno monomerų sustiprėja ir sukuriama dar dvi, energetiškai panašios, žemesnės energijos

singuletinės būsenos NOP, OOP ir SOP junginiuose (**3.3.1 lentelė**). Dėl išaugusios rezonansinės sąveikos šuolis yra praktiškai draustas su itin žemu osciliatoriaus stipriu. Kita vertus, didesnio kovalentinio radiuso sieros heteroatomas lemia kreivesnę V – formos heptaceno molekulės geometriją ir šiek tiek silpnesnę rezonansinę sąveiką. Dėl to žemiausių būsenų osciliatoriaus stipris yra iki 10 kartų didesnis.

Osciliatoriaus stipris akštesnės eilės $S_0 \rightarrow S_3$ šuoliui yra ženkliai didesnis (0,307 – 0,478) ir savo dydžiu prilygsta žemiausiosios būsenos šuoliui betilteliniuose NP, OP ir SP junginiuose.

3.3.1 lentelė. V – formos heptaceno junginių singuletinių bei tripletinių būsenų energijos ir šuolio osciliatoriaus stipriai.

Junginys	Singuletai						Tripletai	
	$E^{S_0 \rightarrow S_1}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_1}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow S_2}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_2}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow S_3}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_3}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow T_1}$ (eV) [c]	$E^{S_0 \rightarrow T_n}$ (eV) [c]
Be epoksi tiltelio								
NP	2,706	0,373	-	-	-	-	1,799	2,617
OP	2,741	0,473	-	-	-	-	1,740	2,707
SP	2,765	0,401	-	-	-	-	1,743	2,622
Su epoksi tilteliu								
NOP	2,605	0,002	2,622	0,001	2,774	0,307	1,708	2,552
OOP	2,654	0,008	2,663	0,007	2,816	0,478	1,650	2,599
SOP	2,694	0,067	2,751	0,124	2,860	0,204	1,704	2,662
Arilinės – alkilinės šoninės grupės								
1	2,605	0,002	2,622	0,001	2,774	0,307	1,708	2,552
9	2,587	0,023	2,605	0,048	2,699	0,688	1,657	2,495

[a] Singuletinių būsenų energijos [b] Osciliatoriaus stipriai [c] Tripletinių būsenų energijos. $T_n=T_3$ NP, OP ir SP junginiams. $T_n=T_4$ NOP, OOP ir SOP junginiams

Papildomai modifikuojant NOP struktūrą stambiais arilinais pakaitais, sugerties į žemiausiasias singuletines būsenas draudimas sumažėja osciliatoriaus stipriui išaugant iki 10 kartų $S_0 \rightarrow S_1$ ir $S_0 \rightarrow S_2$ šuoliams (0,023 ir 0,048) ir net dvigubai intensyviausiajam $S_0 \rightarrow S_3$ šuoliui (0,688). Tai sietina su šuolio momento išaugimu išilgai ciklopentadienu konjuguotos V – formos heptaceno ašies. Papildomos šoninės pakaitų grupės NOP junginyje draustinės juostos tarpą taipogi šiek tiek keičia dėl skirtingo sąsukos kampo.

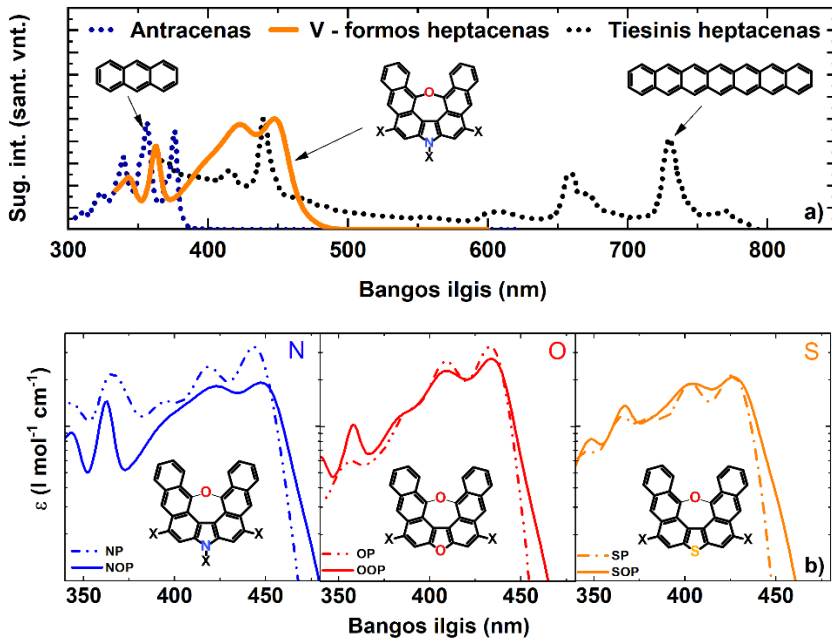
Heteroatomo tipas menkai įtakojo žemiausiųjų tripletinių būsenų energetinį pasiskirstymą (pokytis tik per 50 meV). Visiems NP, OP ir SP junginiams būdinga gera singuletinių bei aukštesniųjų tripletinių būsenų sanklota, o energetinis tarpas yra mažas (50 meV – 80 meV priklausomai nuo heteroatomo tipo). Antrosios ir trečiosios eilės tripletiniai lygmenys yra šiek tiek žemiau singuletinio, o toks energetinių lygmenų išsidėstymas yra palankus efektyviam interkombinacinės konversijos procesui. Tuo tarpu antraceno dimerą papildomai sujungus epoksi tilteliu, NOP, OOP ir SOP junginiuose susidaro dar daugiau energetiškai žemesnių tripletinių būsenų, o sistema tampa dar palankesnė interkombinacinės konversijos procesui. Skirtumas tarp gretimų singuletinio bei tripletinio lygmens (ΔEST) išlieka panašus nepriklausomai nuo heteroatomo tipo. Tačiau didžiausia tripletinės būsenos energija pasižymi sieros heterociklu modifikuotas SOP junginys – 2,662 eV. SOP molekulė taip pat demonstruoja mažiausią ΔEST dėl sunkaus atomo efekto, o tokia energetinių lygmenų konfigūracija yra palankiausia ir interkombinacinės konversijos procesui. Papildomos šoninės pakaitų grupės NOP junginyje mažiau įtakoja tripletinių lygmenų išsidėstymą dėl menkos įtakos elektroninio debesėlio π – konjugacijai.

Taigi, konjuguoto V – formos heptaceno planarizacija epoksi pakaitu stiprina eksitoninę sąveiką tarp antraceno fragmentų. Taip pat papildomas plokščios konjuguoto V – formos heptaceno struktūros modifikavimas skirtingo tipo azoto, deguonies bei sieros heterotatomais keičia elektroninio π – debesėlio konjugaciją tarp antraceno monomerų ir leidžia valdyti rezonansinės sąveikos stiprį iki 100 kartų išaugus žemiausios būsenos osciliatoriaus stipriui.

3.3.2. V – formos heptaceno junginių pavienių molekulių sugerties spektroskopija

Dimerinio pobūdžio elektroninė konfigūracija aiškiai atsispindi V – formos heptaceno sugerties spektruose (**3.3.6 pav.**). Tiesinio heptaceno sugerties kraštas yra ties 800 nm^{110,166}. Tuo tarpu NP, OP ir SP junginiams būdingas sugerties juostos mėlynasis poslinkis (ties 330 nm – 475 nm). Praskiestuose tirpaluose (10^{-6}) betilteliniais NP, OP ir SP būdinga dvibangė sugertis, apibūdinanti dviejų skirtingų būsenų sugertį (**3.3.6 pav., 3.3.2 lentelė**). Pirmoji 375 nm – 475 nm bangos ilgio ruože sietina su stambiais, antraceno, policikliniais fragmentais. Šiai juostai būdingi trys ir daugiau charakteringi virpesiniai pakartojimai, o dominuojantys 0 – nės eilės vibronai ties 440 nm – 426 nm bangos ilgiu atspindi gana standžią molekulės

geometrija. Antroji, aukštesnės eilės sugerties juosta ties 300 nm – 375 nm bangos ilgiu sietina su dibenzoheterociklu, o jos forma šiek tiek priklauso nuo heteroatomo tipo ir primena karbazolo, dibenzofurano bei dibenzotiofeno



3.3.6 pav. a) Heptaceno junginių sugerties spektrų palyginimas (tiesinio heptaceno sugerties spektras atvaizduotas iš^{110,166}. **3.3.6 pav. b)** V – formos heptaceno junginių sugerties spektrų palyginimas praskiestuose tirpaluose (10^{-6} M). Ištinė linija – su epoksi pakaitu, punktyrinė linija – be epoksi pakaito.

pavienių monomerų sugerties juostas. Sugerties juostų forma yra artima H – tipo dimerinei sąveikai, o heteroatomo įtaka rezonansinei sąveikai tarp antraceno fragmentų taip pat atsispindi ir V – formos heptaceno sugerties spektruose. Didžiausiu raudonuoju poslinkiu pasižymi azoto heterociklu modifikuotas NP junginys (0 – inės eilės vibronas yra ties 444 nm), o deguonies (OP) ir sieros (SP) heteroatomais modifikuotuose junginiuose sugerties juosta yra šiek tiek paslinkta į mėlynąją bangų sritį (0 – nių vibronų padėtys yra ties 433 nm ir 426 nm bangos ilgiais). Tai sietina su šiek tiek stipresne rezonansine sąveika NP junginyje, kuri yra nulemta donorinių azoto heterociklo savybių bei pakankami plokščios molekulos geometrijos. Tuo tarpu sieros heterociklai pasižymi akceprininėmis savybėmis, o tai padidina

konjugaciją ties dibenzotiofeno fragmentais. Taip pat siera modifikuotas V – formos heptacenas pasižymi ir kreiviausia molekuline geometrija, o tai

3.3.2 lentelė. V – formos heptaceno junginių apibendrinti sugerties bei fluorescencijos parametrai.

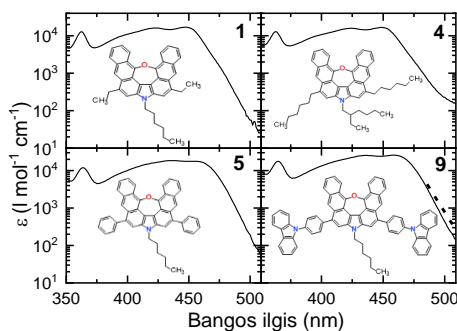
Junginys	Toluenas			Sluoksnis
	λ_{abs} (nm) [a]	ϵ ($\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) [b]	λ_{F} (nm) [c]	λ_{F} (nm) [c]
Be epoksi tiltelio				
NP	444	32640	466	523
OP	433	32900	453	500
SP	426	21525	452	490
Su epoksi tileteliu				
NOP	445	19400	536	525
OOP	434	27656	513	509
SOP	426	20589	505	488
Arilinės – alkilinės šoninės grupės				
1	447	17049	538	566
2	447	16583	536	558
3	449	17887	536	565
4	449	16817	537	664
5	455	18083	547	595
6	457	27122	541	590
7	457	21811	541	584
8	459	24085	543	577
9	459	25914	543	582

[a] Intensyviausios sugerties smailės padėtis praskiestuose tirpaluose [b] Sugerties molinės ekstinkcijos koeficientas praskiestuose tirpaluose [c] Fluorencijos smailės padėtis praskiestuose tirpaluose ir sluoksniuose, palietuose atmosferos sąlygomis.

silpnina rezonansinės sąveikos stiprį tarp antraceno fragmentų. Skirtingą rezonansinės sąveikos stiprį rodo ir SP junginių ženkliai mažesnis sugerties molinės ekstinkcijos koeficientas – $21525 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ lyginant su NP junginiu ($32640 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$).

Sujungus antraceno monomerus epoksi tilteliu ir išplokštėjus NOP, OOP ir SOP molekulių geometrijai sugerties spektruose išryškėja H tipo dimerinė sąveika. Sugerties juostos intensyvumas sumažėja lyginant su betilteliniais analogais. Nors sugerties juostos vibroninių pakartojimų seka ženkliai nepasikeičia, sugerties juostos raudonajame šlaite stebimas išplitimas (**3.3.6 pav.**, **3.3.2 lentelė**). Šios būsenos palyginti neintensyvios, o molinės ekstinkcijos koeficientas keliasdešimt kartų silpnesnis ($10^{-3} \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ eilės) ir yra nulemtos menko šuolio oscilatoriaus stiprio, taip pat nustatyto ir DFT modeliavime. Šuolio į žemiausias būsenas draudimas taip pat būdinga H tipo dimerų savybė. Sugerties juostos padėtis ir intensyvumas taip pat nepriklauso nuo poliškumo stiprėjant rezonansinei sąveikai tarp antraceno monomerų.

Modifikuojant konjuguotą NOP heptacena šoniniais alkilniais ir arilniais pakaitais π – elektroninė konjugacija nepraplečiama, o sugerties juostos padėtis nerodo raudonojo poslinkio ar struktūrinių pokyčių (**3.3.7 pav.**, **3.3.2 lentelė**), su intensyviausiaja sugerties smaile ties 447 nm – 449 nm



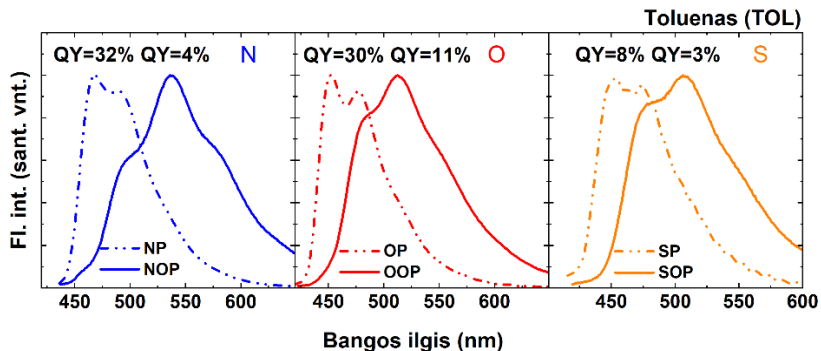
3.3.7 pav. V – formos heptaceno junginių, su papildomomis šoninėmis grupėmis sugerties spektrų palyginimas praskiestuose tolueno tirpaluose (10^{-6} M)

bangos ilgiu praskiestuose tirpaluose. Sugerties juostos intensyvumas ir padėtis taip pat nepriklauso nuo terpės poliškumo. Šiek tiek intensyvesnė sugertis arilniais fragmentais modifikuotuose junginiuose yra nulemta šuolio momento išaugimo išilgai karbozolo fragmento.

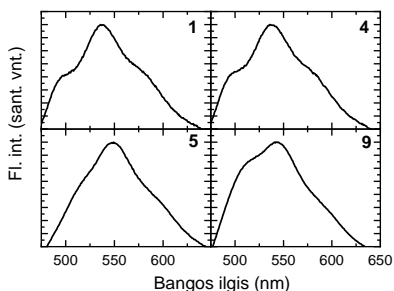
3.3.3. V – formos heptaceno junginių pavienių molekulių fluorescencijos spektroskopija

Rezonansinės sąveikos pokyčiai konjuguotuose antraceno dimeruose išryškėja ir emisinėse šių junginių savybėse. NP, OP ir SP junginiai fluorescuoja 400 nm – 550 nm bangos ilgio ruože (**3.3.8 pav.**), su išreikšta virpesinių pakartojimų seka dominuojant 0 – 0 vibronui. NP ir OP junginiai išsiskiria gana aukštu emisijos efektyvumu (32 % ir 30 %) nepolinėje tolueno (TOL) aplinkoje. Aukštos fluorescencijos kvantinio našumo vertės

demonstruoja molekulinės sužadavimo relaksacijos savybes. Kita vertus, sieros heteroatomu pakeistame SP junginyje fluorescencijos kvantinis našumas ženkliai mažesnis – tik iki 8 %. Žemas fluorescencijos kvantinis našumas siejamas su sunkaus atomo efektu esant ženkliai didesniam sieros atomui bei paspartėjusia interkombinacine konversija.



3.3.8 pav. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos spektrų palyginimas praskiestuose, skirtingo poliškumo, tirpaluose (10^{-6} M): tolueno (TOL), tetrahidrofurano (THF) bei N'N' – dimetilformamido (DMF). Ištininė linija – su epoksi pakaitu, punktyrinė linija – be epoksi pakaito.



3.3.9 pav. V – formos heptaceno junginių, su papildomomis šoniniais pakaitais, fluorescencijos spektrų palyginimas praskiestuose tolueno tirpaluose (10^{-6} M)

Įvedus epoksi tiltelį, NOP, OOP bei SOP junginiuose stebimas rezonansinės sąveikos susistiprėjimas tarp antraceno monomerų. Fluorescencijos spektrams būdingas raudonasis poslinkis (ties 475 nm – 650 nm) bei virpesinių pakartojimų persiskirstymas dominuojant aukštesnių eilių vibronams. Fluorescencijos kvantinis našumas taip pat ženkliai sumažėja – iki 3 % - 4 % net ir mažo poliškumo aplinkoje. Emisijos šuolio iš žemiausių būsenų draudimas taip pat yra būdinga H – tipo dimerų savybė.

Papildomų šoninių pakaitų grupių įvedimas NOP geometrijoje neįtakoja emisinių šių junginių savybių (**3.3.9 pav.**). Fluorescencijos spektrų padėtis nepakinta, o H – tipo dimerinė sąveika nulemia ir panašų virpesinių

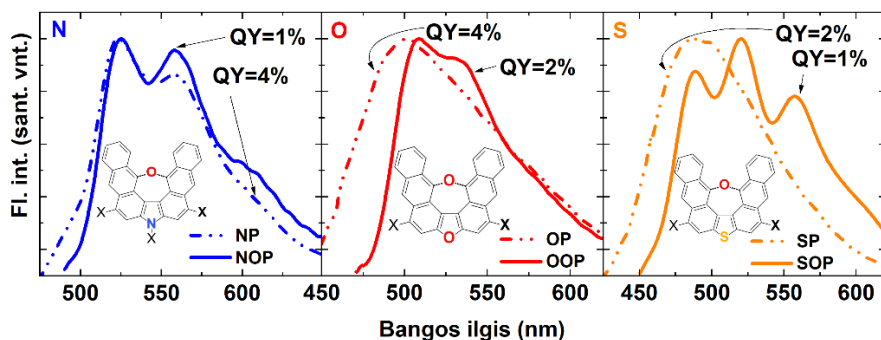
pakartojimų pasiskirstymą. Junginiams taip pat būdingas žemas fluorescencijos kvantinis našumas (su alkikilinėmis šoninėmis grupėmis fluorescencijos kvantinis našumas tesiekia 2 % - 5 %). Kita vertus, ariliniai pakaitai šiek tiek prailgina šuolio momentą išilgai karbazolo fragmento ir emisijos našumas išauga dvigubai (iki 13 %).

Taigi, keičiantis rezonansinės sąveikos stipriui tarp antraceno monomerų, sugerties bei fluorescencijos spektrų savybės tampa būdingos H – tipo dimerinei sąveikai. Stebimos draustų optinių šuolių juostos sugertyje ir emisijos spektrų raudonasis poslinkis bei virpesinių pakartojimų persiskirstymas, lydymas fluorescencijos kvantinio našumo sumažėjimo.

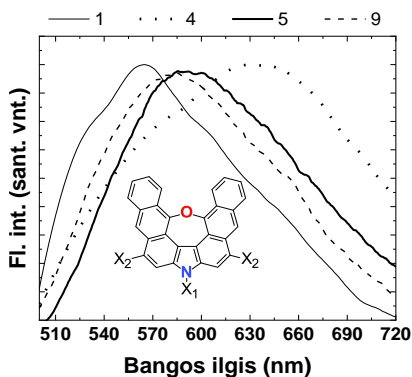
3.3.4. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos spektroskopija kietoje fazėje

V – formos heptacenamams NP, OP ir SP pakuojantis kietoje fazėje stebimas fluorescencijos raudonasis (iki 50 nm) poslinkis (**3.3.10 pav.**). NP junginio fluorescencijos spektras primena molekulinės emisijos spektrą, su išreikšta virpesinių pakartojimų seka. Epoksi tiltelio įvedimas ir molekulės geometrijos išplokštėjimas fluorescencijos spektrui įtakos nedaro ir NOP junginio fluorescencijos spektras išlaiko panašią virpesinių pakartojimų seką bei spektrinę padėtį. Tai sietina su papildoma alkiline grandinėle ties azoto heterociklu, kuri ir silpna tarpmolekulinė sąveiką. Tuo tarpu deguonies bei sieros atomais pakeistuose OP ir SP junginiuose fluorescencijos spektras tampa bestruktūris, o tarpmolekulinis junginių išsidėstymas įgauna amorfinį pobūdį. Tačiau molekulių geometrijai išplokštėjus, OOP ir SOP junginių fluorescencijos spektrai demonstruoja virpesinių pakartojimų seką, būdingą polikristaliniam tarpmolekulinio pakavimosi pobūdžiui. Glaudžiausias tarpmolekulinis pakavimasis stebimas SOP junginyje, o virpesinės formos fluorescencijos spektras nusako aukštą kristalizacijos laipsnį.

V – formos heptaceno NOP modifikavimas skirtingo tipo bei molekulinės masės šoniniais pakaitais leido keisti tarpmolekulinės sąveikos stiprį (**3.3.11 pav.**). Visos NOP junginio modifikacijos demonstravo amorfiniam pakavimosi pobūdžiui būdingas bestruktūres emisijos spektro formas. Tačiau esant skirtingoms pakaitų grupės emisijos smailės padėtis kinta per 100 nm (nuo 558 nm iki 664 nm). Raudonasis fluorescencijos spektro poslinkis yra susijęs su skirtingu tarpmolekuliniu atstumu sluoksnyje bei skirtingu tarpmolekulinės sąveikos stipriui.



3.3.10 pav. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos spektrų palyginimas plonasluoksniuose plėvelėse, palietose atmosferos sąlygomis. Ištisinė linija – su epoksi pakaitu, punktyrinė linija – be epoksi pakaito.

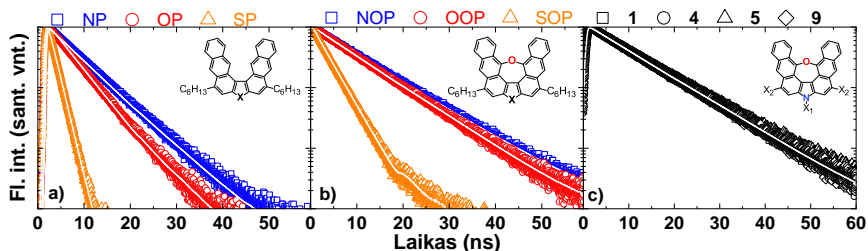


3.3.11 pav. V – formos heptaceno junginių, papildomai modifikuotų alkilinėmis bei arilinėmis pakaitų grupėmis fluorescencijos spektrų palyginimas plonasluoksniuose plėvelėse, palietose atmosferos sąlygomis. Ištisinė linija – mažos molekulinės masės alkiliniai pakaitai, taškinė linija – su stambiais alkiliniais pakaitais, punktyrinė linija – su fenilo pakaitais, paryškinta ištisinė linija – su karbazolo pakaitais.

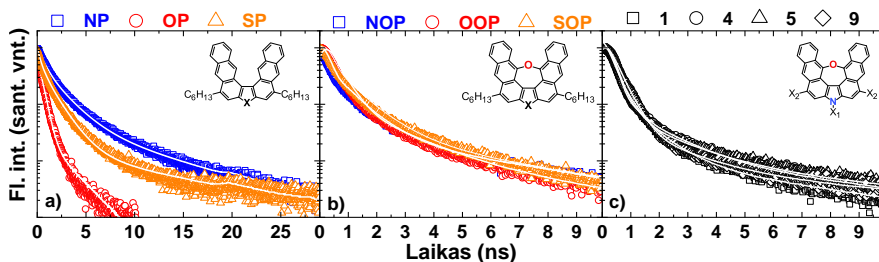
Taigi, heteroatomo parinkimas konjuguotame antraceno dimere leidžia valdyti tarpmolekulinio pakavimosi pobūdį. Papildomos šoninių pakaitų grupės leidžia kontroliuoti tarpmolekulinius atstumus ir tuo pačiu tarpmolekulinės sąveikos stiprį.

3.3.5. V – formos heptaceno junginių sužadintųjų būsenų relaksacija

Fluorescencijos gyvavimo laikinės charakteristikos nusako spindulinių bei nespindulinių procesų visumą, o spindulinės bei nespindulinės relaksacijos trukmės, siejamos su fluorescencijos kvantiniu našumu atspindi pagrindinius sužadavimo relaksacijos kanalus. Fluorescencijos gesimas laike visiems V –



3.3.12 pav. a), b) V – formos heptaceno junginių fluorescencijos (ties smailės spektrine padėtimi) praskiestuose THF tirpaluose (10^{-6} M) gesimo laikinės charakteristikos be epoksi tiltelio **a)** ir su epoksi tilteliu **b)**. Kvadratai – su azoto pakaitu, apskritimai – su deguonies pakaitu, trikampiai – su sieros pakaitu. **c)** V – formos heptaceno junginių su skirtingomis pakaitų grupėmis šoninėse padėtyse fluorescencijos (ties smailės spektrine padėtimi) praskiestuose THF tirpaluose (10^{-6} M) gesimo laikinės charakteristikos. Kvadratai – mažos molekulinės masės alkiliniai pakaitai, apskritimai didelės molekulinės masės alkiliniai pakaitai, trikampiai – ariliniai fenilo pakaitai, rombai – ariliniai karbazolo pakaitai. Pilka ištisinė linija – eksponentinė aproksimacija.



3.3.13 pav. a), b) V – formos heptaceno junginių fluorescencijos (ties smailės spektrine padėtimi) plonasluoksnėse plėvelėse gesimo laikinės charakteristikos be epoksi tiltelio **a)** ir su epoksi tilteliu **b)**. Kvadratai – su azoto pakaitu, apskritimai – su deguonies pakaitu, trikampiai – su sieros pakaitu. **c)** V – formos heptaceno junginių fluorescencijos (ties smailės spektrine padėtimi) plonasluoksnėse plėvelėse gesimo laikinės charakteristikos. Kvadratai – mažos molekulinės masės alkiliniai pakaitai, apskritimai didelės molekulinės masės alkiliniai pakaitai, trikampiai – ariliniai fenilo pakaitai, rombai – ariliniai karbazolo pakaitai. Pilka ištisinė linija – eksponentinė aproksimacija.

formos heptaceno junginiams aproksimuojamas vienos eksponentės dėsnio pavienėse molekulėse. Azotu bei deguonimi modifikuoti NP ir OP V – formos heptaceno junginiai demonstravo panašias fluorescencijos gyvavimo trukmes nepolinėje tolueno aplinkoje (4,64 ns ir 3,65 ns atitinkamai) (**3.3.12 pav. a**). Panašios spindulinių bei nespindulinių procesų spartos šiuose NP ir OP junginiuose atitinkamai lemia ir panašias fluorescencijos kvantinio našumo vertes. Tuo tarpu sieros heteroatomu modifikuotame SP junginyje fluorescencijos gyvavimo trukmė ženkliai sutrumpėja (iki 4 kartų, 1,11 ns – 1,28 ns). Lyginant su azoto bei deguonies heteroatomais pakeistais V – formos heptacenois, SP junginyje stebima iki 20 kartų (1,16 ns – 1,39 ns) paspartėjusi nespindulinės relaksacijos sparta, o spindulinės relaksacijos sparta išlieka praktiškai nepakitusi. Spartesnė nespindulinės relaksacijos sparta SP junginyje lemia ir ženkliai sumažėjusį fluorescencijos kvantinį našumą ir yra siejama su paspartėjusia interkombinacine konversija į gretimas tripletines būsenas.

Įvedus epoksi pakaitą į V – formos heptaceno geometriją, NOP, OOP ir SOP junginiuose pavienių molekulių fluorescencijos gyvavimo trukmė išauga iki 3 kartų lyginant su betiltaliniais analogais (**3.3.12 pav. b**). Nespindulinių procesų sparta išlieka panaši (7,19 ns – 10,91 ns), tačiau spindulinės relaksacijos sparta sumažėja iki 10 kartų spindulinės rekombinacijos trukmėms išaugus iki 91,12 ns - 222,21 ns. Ženkliai sulėtėjusi spindulinės relaksacijos sparta bei itin žemi fluorescencijos kvantiniai našumai šiuose junginiuose nusako šuolio tarp žemiausiųjų būsenų draudimą bei sustiprėjusią H – tipo dimerinę sąveiką molekulės geometrijai išplokštėjus.

Šoninės alkilinės pakaitų grupės NOP molekulės geometrijoje menkai įtakoja elektroninio π debesėlio konjugaciją, o fluorescencijos gyvavimo bei spindulinių ir nespindulinių procesų laikinės trukmės išlieka panašios kaip ir nemodifikuotos NOP molekulės. Kita vertus, šoninės arilinių pakaitų grupės iki 3 kartų paspartino spindulinės relaksacijos spartą išaugus šuolio momentui išilgai karbazolo fragmento. Iki 3 kartų išaugusi spindulinės relaksacijos sparta lemia ir iki 3 kartų išaugusį fluorescencijos kvantinį našumą (iki 9 % ir 13 % atitinkamai įvedus papildomus fenilo ir karbazolo pakaitus) (**3.3.3 lentelė**).

Kietame būvyje atsirandant sužadavimo migracijai ir rekombinacijai defektiniuose lygmenyse stebimas daugiaeksponentinis fluorescencijos gesimas, aproksimuojamas mažiausiai trimis eksponentinėmis dedamosiomis (**3.3.13 pav.**). Dėl stiprios tarpmolekulinės sąveikos fluorescencijos gesimo laikinėse priklausomybėse dominuoja greitosios eksponentinės dedamosios, ir tik apie 15% emisijos yra iš pavienių molekulių. NP, OP ir SP junginių

fluorescencijos gesimo laike charakteristika nepriklauso nuo heteroatomo tipo molekulės geometrijoje dėl gana aukšto sluoksnio amorfiškumo. Tuo tarpu įvedus epksi pakaitą ir molekulei išplokštėjus OOP junginys demonstruoja

3.3.3 lentelė. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos gesimo laike ir fluorescencijos kvantinio našumo spektroskopiniai parametrai praskiestuose (10^{-6} M)

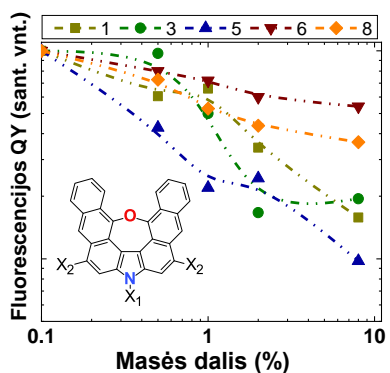
Junginys	Praskiestas tirpalas				Sluoksnis
	Φ_F	τ_F	τ_r	τ_{nr}	Φ_F
	% [a]	(ns) [b]	(ns) [d]	(ns) [e]	% [a]
Be epoksi tiltelio					
NP	32	4,64	14,50	6,82	4
OP	30	3,65	12,17	5,21	4
SP	8	1,28	16,00	1,39	2
Su epoksi tilteliu					
NOP	4	9,78	222,27	10,23	1
OOP	11	9,75	91,12	10,92	2
SOP	3	3,90	144,44	4,01	1
Arilinės – alkilinės šoninės grupės					
1	5	10,18	226,29	10,66	3
4	5	10,27	233,50	10,75	4
5	9	11,37	132,20	12,44	<0.5
9	11	10,38	98,88	11,60	<0.5

[a] Fluorescencijos kvantinis našumas tirpale ir sluoksnyje [b] Fluorescencijos gesimo eksponentinio rodiklio laikinės dedamosios, [c] jų procentinė dalis [d] Spindulinės relaksacijos sparta tirpale [e] Nespindulinės relaksacijos sparta tirpale:

patį sparčiausią fluorescencijos gesimą, sietiną su plokščiausia molekulės geometrija. Šiek tiek iškreivinta molekulės geometrija pasižymintis SOP junginys demonstruoja šiek tiek lėtesnę fluorescencijos gesimo laikinę charakteristiką, o molekulinės emisijos spektro formą sluoksnyje demonstruojantis NOP junginys pasižymi ir ilgiausia fluorescencijos gyvavimo trukme kietame būvyje. Kita vertus, fluorescencijos gyvavimo trukmei papildomos šoninės pakaitų grupės NOP molekulinėje geometrijoje įtakos neturi.

3.3.6. V – formos heptaceno junginių fluorescencijos gesinimas

Šoninės pakaitų grupės leido efektyviai valdyti fluorescencijos kvantinį našumą, susijusį su tarpmolekuliniu pakavimusi. Alkilinės pakaitų grupės bei smulkūs fenilo pakaitai užtikrino gana glaudų tarpmolekulinį pakavimąsi, o fluorescencijos gesimas molekulių koncentracijai polistireno matricoje didėjant yra vienas sparčiausių (3.3.14 pav.). Kita vertus, stambūs arilo pakaitai padidino tarpmolekulinius atstumus ir susilpnėjęs tarpmolekulinei sąveikai fluorescencijos kvantinis našumas ženkliai lėčiau gesinamas. Pakaito tipo parinkimas NOP molekulėje leidžia efektyviai valdyti tarpmolekulinius atstumus bei sužadavimo pernašos bei rekombinacijos defektiniuose lygmenyse efektyvumą.



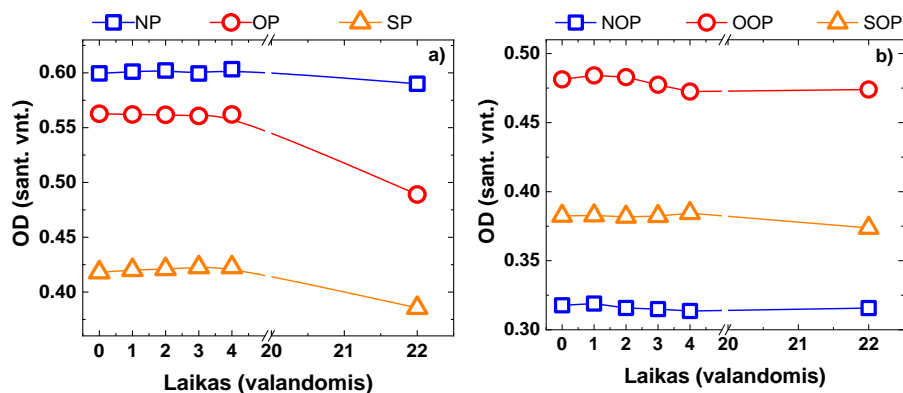
3.3.14 pav. V – formos heptaceno junginių, papildomai modifikuotų alkilinėmis bei arilinėmis pakaitų grupėmis fluorescencijos kvantinio našumo priklausomybė nuo masės dalies polimero matricoje (fluorescencijos koncentracinio gesinimo charakteristika). Sluoksniai pagaminti liejimo būdu, atmosferos sąlygomis.

3.3.7. V – formos V – formos heptaceno junginių fotostabilumas ir fotoelektrinės savybės

Siekiant įvertinti stambių policiklų panaudojimo galimybes organinių, krūvį transportuojančių puslaidininkinių prietaisų gamyboje, papildomai būtina įvertinti tris pagrindines šių organinių junginių optoelektronines savybes: junginių fotostabilumą, HOMO ir LUMO energetinių lygmenų pasiskirstymą kietoje fazėje bei krūvio pernašos parametrus (krūvininkų judrį)

Atlikdami junginių fotostabilumo tyrimus, siekėme atkartoti realias aplinkos sąlygas, todėl atlikome tyrimus atmosferos aplinkoje. Pagrindiniai du aplinkos veiksniai įtakoiantys junginių fotostabilumą – tai vandens bei deguonies molekulės, esančios aplinkoje. Kietame būvyje visi V – formos antraceno dimeriniai junginiai visiškai nekeičia spalvos bei emisinių savybių,

net ir esant drėgmės bei deguonies poveikiui aplinkoje praėjus savaitei po plonasluoksnių plėvelių pagaminimo. Papildomai išanalizavome pavienių molekulių fotostabilumą praskiesto tirpalo terpėje. Pasirinkome THF tirpiklį, kadangi tiek vandens, tiek deguonies molekulės puikiai tirpsta šiame tirpiklyje. Tyrimas atliktas 22 valandas ištirpinus junginius tirpale ir matuojant šių junginių žemiausių būsenų molekulinės sugerties spektrus bei optinio sugerties tankio pokyčius (**3.3.15 pav.**). Sugerties procesas vyksta į nenurelaksavusias Frank – Kondon būsenas t.y. išvengiant sužadavimo pernašos reiškinių bei sužadintųjų būsenų stabilizacijos tirpiklio aplinkoje, o žemiausių būsenų sugertis reprezentuoja elektroninių būsenų pasiskirstymą



3.3.15 pav. V – formos antraceno dimerinių struktūrų sugerties optinio tankio pokyčiai laike, praskiestame tetrahidrofurano (THF) tirpale. **a)** be epoksi pakaito, **b)** su epoksi pakaitu. Mėlyni kvadratai – su azoto heteroatomais, raudoni apskritimai – su deguonies heteroatomais, geltoni trikampiai – su sieros heteroatomais.

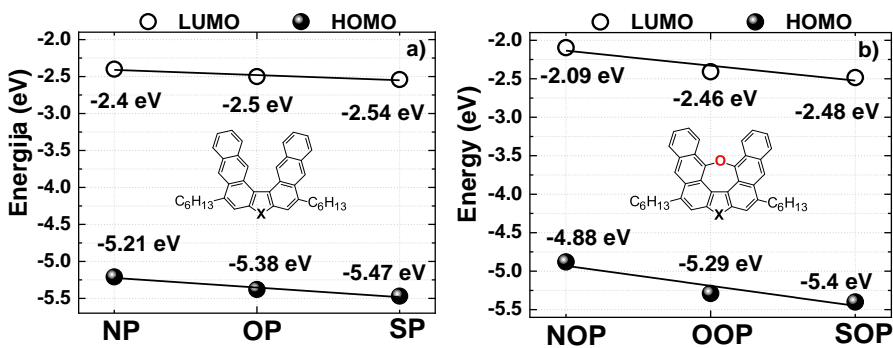
molekulėje ir įvykus bet kokiems struktūriniais pokyčiams junginiuose stebimas sugerties spektro batochrominis poslinkis bei sugerties spektro struktūriniai pokyčiai.

Ciklopentadieno heterociklu pertrauktas Klaro seksteto judėjimas per V – formos molekulinę geometriją užtikrino itin aukštą junginių fotostabilumą lyginant su tiesiniais analogais. Nepriklausomai nuo junginių modifikacijos tipo, žemiausių būsenų sugerties spektras visiškai nerodė jokio batochrominio sugerties poslinkio, o sugerties spektro forma išlieka identiška. Tarpusavyje lyginant V – formos heptaceno junginius, stabiliausias yra azoto heteroatomu modifikuotas junginys, o sugerties optinis tankis po 22 valandų sudaro 98 % pirminio optinio sugerties tankio. Didžiausias sugerties optinio tankio sumažėjimas stebimas įvedus deguonies heteroatomą į molekulės

geometrija, o sugerties intensyvumas ties 0 – 0 vibronu sudaro 87 % pradinio sugerties optinio tankio.

Tuo tarpu epoksi pakaitai dar labiau apriboja Klaro seksteto judėjimą antraceno policiklinėse šakose, kas dar labiau pagerina šių stambių antraceno dimerinių struktūrų fotostabilumą. Nepriklausomai nuo heteroatomo tipo molekulės geometrijoje, sugerties optinio tankio vertės išlieka praktiškai identiškos pradinėms ir sudaro 98 % – 99 % praėjus 22 valandoms.

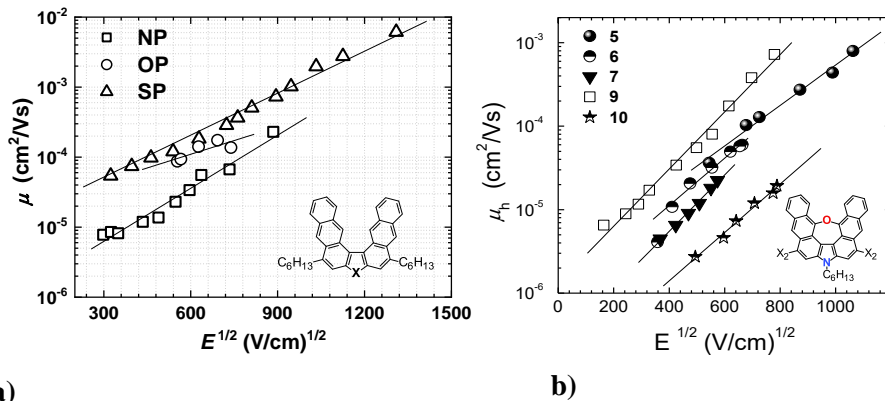
Molekulėms pakuojantis kietame būvyje, HOMO energetines vertes įvertinome atlikę fotoelektrinius jonizacinio potencialo matavimus. LUMO lygmens energijos įvertintos iš plonasluoksnių plėvelių emisijos spektro krašto. Heteroatomo parinkimas V – formos heptaceno NP, OP bei SP geometrijoje šiek tiek modifikavo HOMO (per 144 meV) tiek LUMO (per 260 meV) energetinių lygmenų pasiskirstymą. Tuo tarpu plokščia molekulės geometrija NOP, OOP bei SOP junginiuose leido pasiekti HOMO bei LUMO lygmenų valdymą keičiant heteroatomo tipą – per daugiau negu 0,5 eV, kas yra patrauklu optoelektroniniams taikymams (3.3.16 pav.).



3.3.16 pav. V – formos antraceno dimerinių struktūrų HOMO (juodi apskritimai) ir LUMO (žali kvadratai) energetinės vertės, a) be epoksi pakaito, b) su epoksi pakaitu. HOMO lygmuo įvertintas iš jonizacinio potencialo, LUMO lygmuo įvertintas iš plonasluoksnių plėvelių fluorescencijos krašto.

Visų V – formos antraceno dimerinių struktūrų krūvio pernašos savybės bei krūvininkų judris įvertintas XTOF metodika (3.3.17 pav.). Dėl stipraus junginių kristalizacijos proceso, krūvio pernašą šiuose junginiuose pavyko įvertinti tik dispergavus polikarbonato (PC-Z, 1:1) matricioje, dėl to krūvininkų judrio vertės gali būti įvertintos tik su nemenkomis paklaidomis. Betilteliniuose V – formos heptaceno junginiuose aukščiausias krūvininkų judris pasiekiamas su sieros heteroatomo pakaitu - 3×10^{-4} cm²/Vs esant 1 MW/cm elektrinio lauko stipriui bei 6×10^{-3} cm²/V elektrinio lauko stipriui. Esant plokštesnei epoksi pakaitu modifikuotų V – formos heptaceno junginių

geometrijai, tarpmolekulinė sąveika ir kristalizacijos procesas buvo pernelyg stiprūs, todėl net ir dispergavus junginius PC-Z matricoje, krūvio pernašos parametrų ir krūvininkų judrio įvertinti nepavyko. Papildomi ariliniai pakaitai plokščioje NOP junginio geometrijoje pagerino sluoksnio amorfiškumą kietoje fazėje bei leido užfiksuoti krūvininkų judrių vertes iki $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ esant 1 MW/cm elektrinio lauko stipriui.



a)

b)

3.3.17 pav. a) V – formos heptaceno junginių be epoksi pakaito, krūvininkų judrio polikarbonato matricoje priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio. Kvadratai – su azoto heteroatomu, apskritimai – su deguonies heteroatomu, trikampiai – su sieros heteroatomu. Juodos linijos – tiesinės aproksimacijos.

3.3.17 pav. b) V – formos heptaceno junginių su epoksi pakaitu bei papildomais alkilniais bei arilniais pakaitais, krūvininkų judrio polikarbonato matricoje priklausomybė nuo išorinio elektrinio lauko stiprio. Skirtingi simboliai vaizduoja junginius su skirtingais alkilniais bei arilniais pakaitais. Juodos linijos – tiesinė aproksimacija.

Taigi, papildomas Klaro sekstetų judėjimo pertraukimas leido pagerinti V – formos heptaceno junginių fotostabilumą bei įgalino energetinių HOMO ir LUMO lygmenų valdymą gana plačiame energijų intervale. Tuo tarpu papildomų pakaitų įvedimas plokščioje V – formos heptaceno struktūroje pagerina sluoksnio plevėdaros savybes ir leidžia pasiekti neblogas krūvio pernašos vertes.

Skyriaus išvados

1. Heteroatomo parinkimas konjuguotame V – formos heptaceno junginyje lemia interkombinacinės konversijos spartos į gretimus tripletinius lygmenis išaugimą.
2. Epoksi pakaito įvedimas į konjuguotą V – formos heptacena lemia plokštesnę molekulės geometriją bei stiprią H – tipo dimerinės sąveikos pobūdį iki 100 kartų sumažėjus spindulinės relaksacijos spartai.
3. Heteroatomo parinkimas ir papildomo epoksi pakaito įvedimas V – formos heptaceno junginyje leido valdyti HOMO bei LUMO energetinius lygmenis bei pagerino junginių fotostabilumą.
4. Papildomų šoninių pakaitų įvedimas konjuguotoje V – formos heptaceno junginyje leido kontroliuoti tarpmolekulinius atstumus bei pagerino krūvio pernašos parametrus amorfinėje fazėje.

Introduction

Nowadays organic light emitting diodes (OLEDs) became a dominating technology in the small display market and begin to wade into the large diameter display world, constantly lowering the device price. Such a breakthrough was achieved due to the constant progress of molecular functional layers, enabling the enhancement of device performance and the reduction of processing costs. The most advanced OLEDs are capable to utilize triplet excitons, which are “dark states” in conventional fluorescent OLEDs. There are the way to convert triplet excitons to emissive singlet states without involving complex phosphorescent molecules by employing triplet – triplet annihilation³⁹ process. Briefly, the mechanism of TTA involves the annihilation of two triplet excitons, when an intermediate triplet pair state is formed, having singlet, triplet or quintuplet character, resulting in singlet yield of 0.2. In a special case, when the double energy of T_1 is lower than the second triplet state, triplet pair state cannot be formed, thus the total singlet yield is enhanced up to 0.57, boosting the internal quantum efficiency of OLED up to 62.5 % and leading to the total possible external quantum efficiency (EQE) up to about 12.5 %⁴³

TTA can be observed in physical dimers of simple fused polycyclic aromatic cores such as anthracene or rubrene, where the double energy of the first triplet state (T_1) is larger than of the first singlet state (S_1), $2 \times T_1 > S_1$. Anthracene and it's derivatives are model materials for triplet annihilation, often used for TTA-enhanced OLEDs, especially in the blue spectral range due to a relatively small conjugation length³⁹. Nearly maximal values of EQE, peaking at 12%^{43 53}, were achieved in anthracene-based OLEDs. Additionally, TTA - exhibiting anthracenes are also widely used in low-power light upconversion, where low energy photons are converted to higher energy by TTA⁵⁵⁻⁵⁷. This phenomenon may help to enhance the efficiency of solar cells⁵⁹

Highly efficient TTA in molecular films requires efficient intermolecular triplet diffusion³⁶, which can be attained by increasing molecular concentration or by tuning the molecular architecture, which affects the molecular interaction in physical dimer configuration. However, in the case of anthracene, the modification of the molecular core is known to alter its fluorescence output⁶. Anthracene, despite a flat and rigid backbone, has low fluorescence quantum yield in solutions ($\Phi_F = 0.3$) due efficient intersystem crossing (ISC) involving higher energy triplet states^{6,11}. The rate of ISC can

be easily tuned by the modification of the molecular backbone at the C-9 and C-10 positions, which results in the rearrangement of energy levels, such that S_1 is pushed below T_2 , resulting in the decrease of the ISC rate and Φ_F enhancement up to the unity¹³. Unfortunately, small 9,10-aryl substituents usually cannot prevent crystallization in thin films, thus more bulky non-symmetric fragments, reducing intermolecular interactions must be used^{60,61}. However, sometimes it is observed, that the introduction of bulkier fragments tends to decrease the fluorescence efficiency^{62,64}, though no profound analysis of processes behind and their relation to the triplet diffusion processes and the resulting delayed fluorescence (DF) efficiency have been made.

To further facilitate the TTA process for the enhancement of emission efficiency in solid state, a dimer of anthracene, chemically conjugated at 9th and 9'th positions, was proposed as a great alternative and have already been demonstrated in the efficient OLED devices. However, the majority of 9,9' – bianthryl derivatives exhibits the dual band fluorescence with highly expressed CT character, which vastly deteriorates emission properties even in low polarity environment. There is still ongoing discussion on the nature of internal charge transfer (ICT) process in 9,9' – bianthryl molecular structure and how to control the CT state population ratio in overall emission spectra.

Additionally, the anthracene dimer interaction model can explain the complex photophysical properties of various V – shaped heptacene compounds. The control of the strength of the excitonic interaction between anthracene monomers enables the tuning of photophysical properties as well as photostability of a heptacene aromatic compounds, which is crucial for a charge transfer molecular layers.

In this work we present two pathways to enhance the performance of triplet – triplet annihilation based delayed fluorescence in a series of 9,10-diphenylanthracene compounds modified at C-9 and C-10 *para* positions. The intensity of delayed fluorescence was related with the rate of intersystem crossing, which was enhanced in more conjugated compounds. Like the rate of intersystem crossing, thin-film preparation conditions were also shown to affect TTA properties through different triplet migration regime and diffusion rate. Lower energetic disorder and more efficient triplet migration were achieved in films with lower crystallinity.

Additionally, the dimer interaction between chemically conjugated anthracene monomers was thoroughly investigated. Aromatic substitutions in 9,9' – bianthryl core at 2,2' – positions enabled the efficient suppression of internal charge transfer process (ICT) and expressed excitonic locally excited state emission independently on the environment polarity.

Moreover, the control of the strength of dimer interaction in V – shaped heptacene enabled a wide – range tuning of emission efficiency, radiative and non – radiative decay rates and HOMO – LUMO energy level distribution. The enhancement of photostability was achieved with introduction of epoxy bridge and the planarization of V – shaped heptacene molecular backbone.

Aim and objectives

The aim of this thesis is to investigate the photophysical properties of anthracene compounds in a dimer – type configuration and optimize anthracene molecular structure with various aromatic substitutions for optoelectronic applications. The main objectives are:

1. Investigate the photophysical properties of delayed fluorescence, bound to a triplet annihilation (TTA) process in 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives. Evaluate the influence of intersystem crossing (ISC) to efficiency of TTA process and delayed fluorescence.
2. Investigate the properties of a dual band emission in the dimer of anthracene, conjugated at 9th and 9'th positions. Evaluate the possibility to control the internal charge transfer (ICT) process with additional aromatic substitutions, introduced along and perpendicular to charge transfer direction.
3. Investigate the photophysical properties of V – shaped heptacene compounds by employing the model of dimer – type interaction of anthracene monomers. Evaluate the influence of central heteroatom and epoxy bridge to photophysical properties of V – shaped heptacenes.

Scientific novelty and importance

In this thesis a photophysical properties of a new series of anthracene, 9,9' – bianthryl and V – shaped heptacene compounds have been investigated:

1. A photophysical properties of 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives were thoroughly investigated by selectively enhancing the molecular mass of substitution at 9th position. The influence of aromatic substitutions to the overlap of singlet and triplet states as well as the efficiency of TTA process was identified. A conceptual OLED device, successfully employing TTA process was demonstrated.

2. With the introduction of 2,2',10,10' – aryl substitutions in 9,9' – bianthryl molecular backbone an effective suppression of ICT process is achieved. 2,2',10,10' – aryl substituted 9,9' – bianthryls derivative demonstrated high charge carrier mobility and high quantum efficiency – up to 86 %.
3. Photophysics of a series of perspective V – shaped heptacene compounds was thoroughly investigated. By employing the model of conjugated anthracene dimer, the relation between excited state relaxation pathways and central heteroatom as well as molecular planarization was identified. A wide range control of HOMO and LUMO energy levels was achieved and photostability of V – shaped heptacene compounds was enhanced.

Statements presented for defence

1. A selective modification of anthracene molecular structure with a different aromatic substitutions enables a fine tuning of the resonance between singlet and triplet states, which determines the relation between the rate of intersystem crossing and TTA efficiency. The change of solid state morphology in 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives and polymer mixture enhances TTA efficiency.
2. 2,2' – aromatic substitutions in 9,9' – bianthryl molecular structure efficiently suppress internal charge transfer process, enabling the pronounced emission of locally excited states and enhanced emission efficiency.
3. The excitonic model of anthracene dimers enables to evaluate photophysical properties of V – shaped heptacene compounds with different type of central heteroatoms and planarity of the molecular backbone.

Experimental methods

Solvents were purified using standard procedure. Reactions were carried out under dry argon atmosphere using magnetic stirring. All reactions and the purity of the synthesized compounds were monitored by gas chromatography using a 7890A GC System with triple axis detector 5975C inert XL MSD (Agilent Technologies) and 6890N Network GC System (Agilent Technologies) together with thin layer chromatography using Silica gel 60 F254 aluminum plates (Merck). Purification of synthesized materials was

performed by preparative column chromatography using silica gel Kieselgel 60 0.06 – 0.2 mm. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded with a INOVA spectrometer (Varian Unity) (300 MHz) or ASCEND 400 (Bruker) (400 MHz) in chloroform-d₃ or benzene-d₆, using the residual solvent signal as an internal standard. HRMS spectra were obtained on a mass spectrometer Dual-ESI Q-TOF 6520 (Agilent Technologies). All melting points were determined using Digital Melting Point Apparatus IA9000 Series.

The density functional theory (DFT) and time dependent DFT (TD-DFT) were used to optimized geometry and energy calculations with the Gaussian software package. DFT was carried out by employing the B3LYP functional with the 6-31G(d,p) basis set with the polarizable continuum model (PCM) for solvation in acetonitrile and toluene environments¹⁴⁴.

Absorption and fluorescence spectra of the derivatives were assessed in dilute 10⁻⁶ M toluene, (TOL), tetrahydrofuran (THF), acetonitrile (ACN), N,N'-Dimethylformamide (DMF) and propylene carbonate (PC) solutions and wet-casted thin films prepared from 5 × 10⁻³ M THF solutions. Absorption spectra were recorded on a UV-Vis-NIR spectrophotometer Lambda 950 (Perkin-Elmer). Fluorescence spectra of all materials were collected using excitation at 370 nm – 420 nm from a Xe lamp (FWHM < 10 meV) and measured using a back-thinned CCD spectrometer PMA-11 (Hamamatsu). Fluorescence transients were measured using a time-correlated single photon counting (TCSPC) system PicoHarp 300 (PicoQuant) utilizing a semiconductor laser diode (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps, emission wavelength 375 nm, 420 nm) as an excitation source. Time-resolved gated luminescence measurements of 50 wt% Zeonex (polyolefin) films, prepared by drop-casting Zeonex and compound mixture in toluene on glass substrate at room temperature and 80°C, were performed using nanosecond YAG:Nd³⁺ laser NT 242 (Ekspla, λ = 350 nm, τ = 7 ns, laser fluence 200 μJ) and iCCD camera Sr-303i-A (Andor) at 5 × 10⁻⁵ mbar pressure by exponentially increasing delay and integration. This allows to record up to 10 orders of magnitude in time and intensity of the fluorescence decay. Fluorescence quantum yields (Φ_F) of the solutions and films in air ambient, excluding the impact of TTA, were estimated using the integrated sphere method¹⁴³. 0.1 wt% polystyrene films of DPA derivatives were prepared by dissolving each material and polystyrene at appropriate ratios in THF solutions and then wet-casting the solutions on quartz substrates. Radiative (k_r) and nonradiative (k_{nr}) decay rates were calculated using the following relations: $k_r = \tau_F / \Phi_F$, $k_{nr} = \tau_F / (1 - \Phi_F)$ where the term τ_{nr} takes into account all the possible nonradiative decay pathways. Femtosecond time-resolved

differential absorption measurements were carried out using a Harpia pump-probe spectrometer (Light Conversion) pumped with a 10 kHz pulsed laser Pharos-SP (Light Conversion). The probe source was white light continuum generated by 190 fs 1030 nm laser pulses in purified water flowing inside the quartz cuvette coupled to a homemade flow system. Pump wavelengths were set to 385 and 407 nm using an optical parametric amplifier Orpheus (Light Conversion). For ICT rates, global analysis of excited state population dynamics was carried out^{145 146}. We analyze 9,9'-bianthryl molecules in characteristic aprotic solvent environments up to 1500 ps.

Differential pulse voltammetry (DPV) and cyclic voltammetry (CV) experiments were performed on the Integrated Potentiostat System (Edaq ER466). Platinum wire, glassy carbon disk [\varnothing 1.6 mm, \varnothing 3.0 mm], and Ag/AgCl were used as counter, working, and reference electrodes, respectively. In all cases, DPV and CV experiments were performed in DMF with tetrabutylammonium perchlorate as supporting electrolyte (0.1 M) under Ar gas flow; concentrations of compounds were 0.002 M. The scan rates were 20 mV/s and 50 mV/s.

The ionization potentials (I_p) of the compound films were measured by electron photoemission spectroscopy in air method. OLED devices were fabricated using pre-cleaned ITO-coated glass substrates purchased from Visiontek with a sheet resistance of 15 Ω/cm^2 and ITO thickness of 150 nm. They were patterned so that the OLED devices had a pixel size of 4 mm by 5 mm. The standard cleaning process was then applied to the substrates: 10 min of acetone followed by 10 min of isopropyl alcohol washed in an ultrasonic bath, and finally cleaned with the oxygen plasma. The small molecule and cathode layers were thermally evaporated using the Spectros II apparatus (Kurt J. Lesker) at 5×10^{-6} mbar. All materials were deposited at a rate of 1 \AA s^{-1} . Device current-voltage (I-V) characteristics and the emission intensities were measured in a calibrated integrating sphere with 6632B power supply (Agilent Technologies). The data acquisition was carried out using a home-written NI LabView program. The electroluminescence spectra were measured using an USB 4000 CCD spectrometer (Ocean Optics) supplied with 400 μm UV-vis fiber optics. Electroluminescence transients were recorded employing HP 8114A pulse generator (9 V, length 1 ms) and a Jobin Yvon spectrograph coupled to the gated iCCD camera (Stanford Computer Optics).

Photophysical properties of anthracene dimers

Chapter A. Triplet – Triplet Annihilation in 9,10 – Diphenylanthracene derivatives: the role of intersystem crossing and exciton diffusion

1. The aim and investigated compounds

To directly evaluate the influence of the intersystem crossing rate as well as solid state morphology to the properties of exciton diffusion and TTA, in this chapter we compare 4 9,10 – substituted anthracene compounds (see **Fig. 1**). We subtly enhanced the molecular weight of the substitution at 9th position of anthracene to distinguish the non – radiative decay pathways and to control solid state morphology, which alters triplet diffusion, as well as the rate of TTA process. Compounds were synthesized by doc. P. Adomėnas research team in Vilnius university, Faculty of Chemistry.

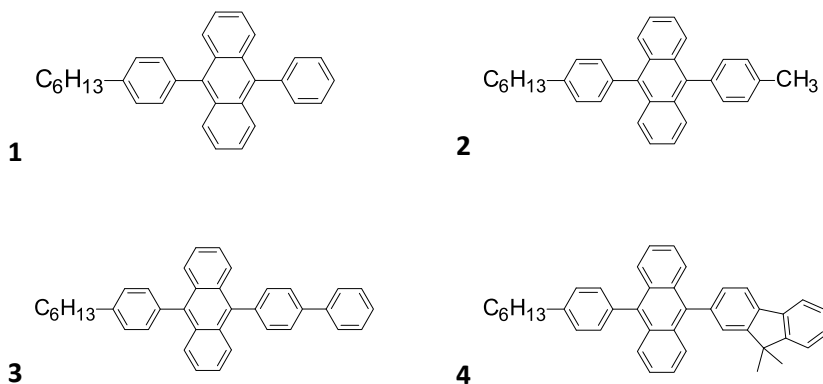


Fig. 1. 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives.

2. Quantum chemical calculations

Phenyl moieties at C-9 and C-10 positions are known to form an almost 90° angle with the anthracene core in bare DPA, whereas in the DPA compounds 1-4 the angles of fragments at C - 9 and C - 10 gradually decrease when more bulky substituents are introduced: the angle at the 9th position reduces from 89.9° (compound 1) to 80.19° (compound 4) and the angle of

C - 10 fragment reduces from 88.96° (compound 1) to 79.24° (compound 4). Such evident structural changes are expected to alter fluorescence properties, e.g. size of π -conjugated electron system and the rates of fluorescence deactivation. The electron density in HOMO and LUMO is evenly distributed over the anthracene core, where the distribution resembles that of unsubstituted DPA¹⁴⁸ and only a small fraction is extended over the 9,10-substituents.

Increasing twist angles of C-9 and C-10 aryls increases the conjugation length and gradually lowers $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy from 3.127 eV (compound 1) to 3.114 eV (compound 4). The calculated oscillator strength of $S_0 \rightarrow S_1$ transition was consistently increasing from 0.207 (1) to 0.293 (4) following the conjugation extension at the shorter molecular axis of anthracene⁶. The energy of the first triplet state decreased in a similar way: from 1.738 eV (1) to 1.73 eV (4). The estimated T_1 energies were very similar

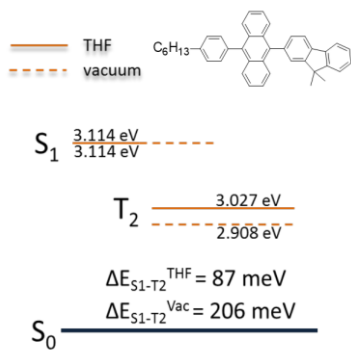


Fig. 2. The distribution of singlet and triplet energy levels of fluorenyl substituted compound 4, approximated by DFT in vacuum and in THF medium. The layout of singlet and triplet energy levels are favorable for intersystem crossing process.

to those of other anthracene derivatives, calculated or estimated experimentally^{15 53}. Similarly, the energy of the T_2 level decreased from 3.271 eV (compound 1) to 3.242 eV for compound 3, however for the most conjugated compound 4 the second triplet energy decreased dramatically, down to 3.027 eV, becoming lower than that of S_1 by 87 meV (**Fig. 2**). Such negative energy gap between S_1 and T_2 may lead to very efficient intersystem crossing, where T_2 would act as an intermediate crossing state followed by decay to T_1 ^{13,149}. The intersystem crossing rate is almost suppressed¹³ if there is no higher triplet levels below the S_1 , thus ISC is expected to be significant only for compound 4.

3. Absorption and fluorescence spectra

Absorption spectra of all the derivatives contain clearly resolved vibronic structure similar to the unsubstituted DPA due to the rigid anthracene core⁹.

This indicates that the electron wavefunction density is located predominantly over the anthracene core, in agreement with the results of DFT calculations. The lowest energy vibronic bands in the absorption spectrum are observed at 394-396 nm with a very slight redshift due to extended conjugation. The molar absorption coefficient at the 0th vibronic replica increases from 13350 M⁻¹ cm⁻¹ (compound 1) to 16000 M⁻¹ cm⁻¹ (compound 4) due to the enhanced transition dipole moment.

Fluorescence spectra of dilute solutions of compounds 1-4 are redshifted by about 145-207 meV in respect to their absorption spectra. The lack of clear mirror images between absorption and emission indicates some geometry changes of the molecular core in the excited state. Fluorescence spectra peaking at 413-424 nm and exhibiting slight redshift due to enhanced conjugation again are in agreement with the DFT calculations.

Fluorescence spectra of the neat films of derivatives 1-4 peaked at 444-449 nm with 160-210 meV redshift in respect to their spectra in dilute solutions due to the presence of intermolecular interactions in the solid state. The lineshape of the fluorescence spectra of compound 1 has noticeable vibronic progression, showing the dense molecular packing in neat films. Emission spectra become structureless with the introduction of more bulky C - 9 substituents, denoting somewhat reduced intermolecular interactions and amorphous-like nature of the solid films.

Additionally a long-wavelength fluorescence tail, potentially due to excimer states, is noticeable in the fluorescence spectra of the compound 2, but not 3 and 4. The fluorescence quantum yields of the dilute solutions of compounds 1-3 were high, of about 0.7 - 0.8, comparable to other C - 9 and C - 10 modified anthracenes^{52,150-152}. Interestingly, the fluorescence yield decreases by about 20% to 0.58 for compound 4, which has substituent with the most extended π -conjugated electron system. Since the conjugation enhancement was followed by structural modifications at the C - 9 position, the promotion of non-radiative recombination could be due to enhanced electron-vibron coupling through enhanced molecular torsions at the meridional position or enhanced intersystem crossing via the T₂ triplet state. Structural modifications may cause the rearrangements of singlet and triplet energy levels resulting in T_n below S₁ and thus efficient ISC and low Φ_F ^{10,13,149,155}. These effects will be discussed in depth in the following sections.

An obvious decrease of Φ_F to 0.15 - 0.27 was observed for the neat films. Drastically reduced intermolecular distances in the solid state enable intermolecular excitation migration and enhance the possibility of quenching

at various defect-like sites, causing the decrease of Φ_F . However, the obtained Φ_F values of neat films are comparable to those reported for other DPA compounds^{153,154}.

4. Radiative vs. non-radiative relaxation

More insight on excited state relaxation can be revealed from the analysis of radiative (k_r) and non-radiative (k_{nr}) decay rates, obtained from fluorescence decay transients of the DPA derivatives 1-4. Conjugation extension at C - 9 position increased the oscillator strength and the radiative decay rate up to 30% (from $1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ for compound 1 to $1.7\text{-}1.9 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$ for compounds 2-4). Such strategy may look promising in order to enhance fluorescence efficiency of anthracenes, however a different trend was observed for the non-radiative recombination: conjugation extension at C - 9 had a minor impact for k_{nr} for compounds 1-3 (k_{nr} was of about $0.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$), though for the most conjugated compound 4, k_{nr} was enhanced for about two times up to $1.2 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$, resulting in the decrease of Φ_F by 20-25%.

5. Non-radiative relaxation: vibrational relaxation vs. intersystem crossing

To verify the dominant non-radiative recombination pathway, DPA compounds were dispersed in a rigid polystyrene matrix at low mass percentage (0.1 wt %). Fluorescence decay transients and Φ_F were measured and radiative and non-radiative recombination rates were estimated. Intramolecular torsions should be suppressed in this case, thus the impact of the intersystem crossing should be evident. Few recent DFT – calculation based reports, providing more insight into non-radiative recombination in C - 9 and C - 10 modified anthracenes, suggested that vibrational relaxation (internal conversion) is the dominant pathway for non-radiative relaxation¹⁵⁶. If this was true, a decrease of k_{nr} , resulting in remarkably enhanced Φ_F , should be observed in rigid polymer matrix. Those changes should be more evident for molecules with small and labile fragments, like compounds 1 and 2. Otherwise, if the dominant non-radiative recombination pathway was ISC, no dramatic changes of k_{nr} should be observed. No changes of k_{nr} were estimated for compounds 2 and 3, indicating the minor role of vibrational relaxation, though slightly lower k_{nr} was observed for compounds 1 and 4. Compound 1 bears the smallest and the most labile C - 9 fragment, thus the rate of non-radiative recombination through vibrational relaxation may be noticeable. It

was shown, that even more bulky 4 - n - hexylphenyl fragments at the C - 9 and C - 10 positions in anthracene can deviate from the optimized perpendicular orientation¹⁴ and somewhat promote the non-radiative decay through torsional motions of side groups. However, the enhancement of Φ_F for compound 1 in the rigid polymer film was only for about 10 %, indicating low k_{nr} of vibrational relaxation, similarly as for DPA¹⁴. Compound 4 has different energy level scheme, where the energy of T₂ level is lower than of S₁, resulting in the efficient ISC, which rate depends on the S₁ – T₂ energy splitting. The DFT calculations revealed that the S₁ – T₂ energy gap for compound 4 depends on the polarity of surrounding and is about 2.5 times larger in vacuum (non-polar ambient) than in polar THF, that is in-line with the changes of ISC rate. The decrease of the radiative decay rate for all DPA compounds in rigid polymer film probably was due to changes of transition dipole moment, when molecules were confined with different twist configurations of C - 9 and C - 10 aryls resulting in different oscillator strength.

6. Delayed fluorescence via triplet – triplet annihilation

Triplet – triplet annihilation was investigated by measuring fluorescence decay transients of 50 wt% Zeonex films of compounds 1 – 4 on an extended time scale (see **Fig. 3**). 50 wt% concentration was chosen in order to maintain high enough molecular concentration to assure high triplet concentration and efficient migration and to prevent crystallization. Both prompt and delayed fluorescence were observed for all compounds. Prompt fluorescence decay was bi-exponential (due to the presence of excimer states) up to about 100 ns with similar decay time constants of about 3 and 11 ns, consistent with TCSPC results. After the first 100 ns the delayed fluorescence emerged and was observed up to about 300 μ s. The nature of delayed fluorescence is TTA. Interestingly, no triplet sensitizers were used to boost the delayed fluorescence, though anthracene derivatives were reported to show low triplet yield without sensitizers¹⁵⁷.

Evidences confirming that the nature of the delayed fluorescence is TTA are strong:

1. fluorescence spectra of prompt and delayed fluorescence were almost identical;

- no delayed fluorescence was observed in oxygen - saturated ambient, where triplet states were quenched by singlet oxygen, proposing triplet-based nature;
- the intensity of delayed fluorescence decreased with decreasing temperature, on the contrary to geminate pair recombination;
- the delayed fluorescence intensity dependence on laser fluence was quadratic, clearly not TADF (see **Fig. 3**).

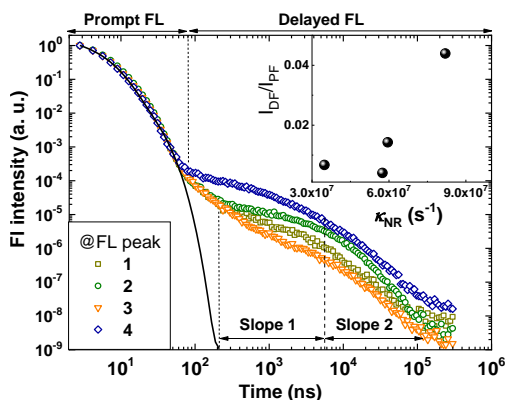


Fig. 3. Fluorescence decay in extended time scale of 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives in zeonex matrix (50 wt%) at fluorescence peak position. Inset shows ratio between integral intensities of delayed and prompt fluorescence spectra as a function of non-radiative decay rate.

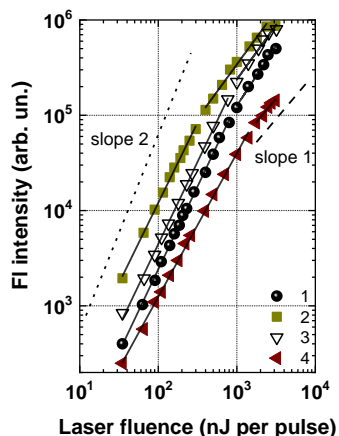


Fig. 4. Fluorescence intensity at peak position as a function of laser excitation fluence in 9,10 – aryl substituted anthracene derivatives.

For the TTA – based bimolecular recombination, the slope n of $I_{DF} \sim I_{exn}$ is 2, which later turns to 1 at very high triplet densities. For the monomolecular recombination, the slopes are 1 and 0.5, respectively^{36,64}. Our estimated slopes were 1.74 and 1.18 (compound 1), 1.7 and 1.13 (compound 2), 1.77 and 1.14 (compound 3) and 1.53 and 1 (compound 4), indicating, that the delayed emission originates from TTA (see **Fig. 4**). However, a small contribution of monomolecular recombination from excimer fluorescence was observed, which cause the deviation from the expected $2 \rightarrow 1$ slopes. Excimer fluorescence was clearly seen in delayed fluorescence spectra, when it

dominated at 100 ns delay time. At later delays, the intensity of excimer fluorescence was greatly reduced. Some redshift of the delayed fluorescence was observed at very late delays (e.g. for compound 2), probably due to geometrical transformations of molecular core in the excited state, sometimes also observed in the delayed fluorescence of TADF emitters⁴⁰.

Typical profiles of TTA-based delayed fluorescence decay were estimated for all DPA compounds, when the decay followed the power law $I_{DF} \sim t^m$, with slopes m of -0.92 and -1.64 (compound 1), -0.89 and -2.17 (compound 2), -1.1 and -1.84 (compound 3), -0.97 and -1.87 (compound 4) (see **Fig. 3**). Briefly, the decay profile of delayed fluorescence directly depends on the dominating triplet diffusion regime^{36,64}. In materials with no disorder, diffusion coefficient (D) is time-independent, thus D can be directly related with TTA rate (k_{tt}) by

$$k_{tt} = 8\pi fRD, \quad (1)$$

where f is the fraction of annihilated triplets and R interaction radius. The temporal evolution of delayed fluorescence through TTA then can be expressed by

$$I_{DF}(t) = k_{tt}[T_0]^2 \frac{1}{(1+k_{tt}[T_0]t)^2} \quad (2)$$

where T_0 is the initial concentration of triplets. Initially TTA intensity should be constant, then I_{DF} asymptotically approaches $I_{DF} \sim t^{-2}$ decay. In disordered materials triplet diffusion coefficient is time-dependent, thus equations (1) and (2) is no longer valid. Here triplet diffusion consist of two regimes, when initially in non-equilibrium dispersive regime triplet excitons relax towards lower energy levels in the Gaussian density of states. In this case TTA emission intensity is proportional to t^{-a} with a close to -1. Later, after a certain time, triplet diffusion regime turns to the equilibrium non-dispersive when D approaches constant value and $I_{DF}(t)$ can be expressed by equation (2). This transit time between two regimes is larger in materials with higher disorder therefore in highly disordered compounds with inefficient triplet migration the transition may not occur and triplet diffusion would remain dispersive. In our case, delayed fluorescence decay was typical for disordered materials.

7. Alteration of exciton diffusion regime by the adjustment of film morphology

The efficiency of delayed fluorescence was found to greatly depend on the film preparation conditions. The intensity of prompt and delayed fluorescence was at least several times higher in 50 wt% Zeonex films prepared by drop –

casting on a heated glass substrate rather than on a room temperature substrate. Additionally, substrate temperature had a direct impact on the triplet diffusion mechanism for more disordered compounds. The delayed fluorescence of compound 2 prepared by drop – casting on the un-heated substrate decayed following -1 slope, showing the domination of a non-equilibrium triplet diffusion regime and high energetic disorder in thin film. In contrast, drop – casting on the hot substrate lowered energetic disorder and allowed the equilibrium triplet diffusion regime with -2 decay slope to be reached at late delays. For the rest of the compounds, only an increase of the delayed fluorescence was observed. In general, drop – casting on the hot substrate enhances the solvent evaporation speed and reduces the probability of molecular agglomeration, thus the molecules are more evenly distributed. In contrast, drop – casting at room temperature reduces the solvent evaporation speed, thus the molecules have more time for diffusion and agglomeration. Different thin film preparation conditions have a direct impact on the TTA efficiency and the delayed fluorescence intensity. TTA should be more efficient in large and uniform molecular aggregates, since two triplets can more easily annihilate there, however less efficient triplet diffusion between the aggregates results in lower total TTA output, being the limiting factor. More even molecular distribution in films, prepared by drop-casting on hot substrate, should reduce the number and size of molecular aggregates, though the enhanced triplet diffusion length boosts the probability of triplet encounters and leads to more efficient TTA. This finding clearly shows the importance of thin film preparation conditions on the TTA efficiency.

Chapter A. Conclusions

In summary, we presented triplet – triplet annihilation analysis in a series of 9,10-diphenylanthracene derivatives having different substituents at C - 9 position. We showed how the alteration of molecular geometry and the conjugation length enhancement affects the TTA efficiency. TTA efficiency was found to be controlled by two different pathways – by adjusting the intersystem crossing rate and triplet migration regime. The most intense delayed fluorescence was observed in the most conjugated compound with the most rapid intersystem crossing. ISC was found to boost the triplet concentration thus the TTA intensity without the significant quenching of prompt fluorescence. The enhancement of ISC rate was achieved by the precise alignment of S_1 and T_2 energy levels in anthracene compounds with slightly different conjugation length. Secondly, TTA efficiency was also

shown to depend on the thin film morphology. Inefficient triplet migration due to the high energetic disorder and low triplet diffusion rate was found in thin films with large molecular aggregates resulting in lower output of delayed fluorescence. Conversely, TTA efficiency was remarkably enhanced in the films with enhanced homogeneity, showing efficient triplet diffusion due to the lower energetic disorder. The presence of TTA was also demonstrated in electroluminescence transients, when the TTA-based delayed electroluminescence was observed up to about 1 ms.

Although the more rapid ISC enhances the intensity of delayed fluorescence, in order to achieve efficient delayed electroluminescence, low rate of ISC should be preserved. In case of electric pumping, the formation of triplet states is almost independent on the ISC rate, thus the triplet migration properties would have the crucial importance on the TTA efficiency. As we have shown, efficient triplet migration can be achieved in low crystallinity films that can be controlled by the precise selection of the C - 9 and C - 10 fragments of anthracene core. Further optimization of DPA core with small conjugated or non-conjugated (e.g. short branched aryl chains) substituents should help to reduce the crystallization and ensure efficient TTA

Chapter B. Suppression of charge transfer states in aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives

1. The aim and investigated compounds

Anthracenes are well established materials in organic optoelectronic applications such as organic light emitting diodes (OLED)² and organic field effect transistors (OFET)³. 9,9' – bianthryl (BA) is a special type of anthracene modification, engineered to enhance charge transporting properties of the device layers as well as emission efficiency via triplet exciton annihilation process. Thus, a promising device performance with EQE as high as 12 % has been achieved in blue OLED's⁹³⁻⁹⁷. However, a fluorescence spectra of BA derivatives is composed of two emission bands, deteriorating its properties⁷². Next to a highly emissive excitonic locally excited state (LE), internal charge transfer states are formed as a consequence of asymmetry in the environment induced charge separation⁷⁴. Unfortunately, ICT vastly deteriorates emission photoluminescence quantum yield (PLQY) and fluorescence spectra characteristics, thus is detrimental for aforementioned OLED applications.

The origins and dynamics of ICT in 9,9' - bianthryl and it's derivatives have been extensively investigated^{75,76,78-86,89-91}. The majority of the studies

accept the idea that dynamics of charge separation is controlled by asymmetry of the environment induced solvation reaction^{80–82}. On the other hand the ICT process is also associated with a twisted internal charge transfer (TICT)^{76,79,83}. However, a perpendicular molecular geometry for both LE and CT states is suggested by density functional theory (DFT)^{84,85} and ultrafast (10 fs) transient absorption study provides experimental evidence that the twist of molecular backbone is of the secondary importance⁸⁶. Alternatively, a significant number of studies suggest a solvation-controlled energetic barrier for a charge separation process in 9,9' - bianthryl molecular systems^{75,89}. A solvation-controlled energetic barrier for charge separation is subject to be responsible for the rate of ICT process^{75,78,89,90}, while the energetic barrier itself is small and can be neglected in highly polar environment. Unfortunately, the observations of ICT properties mainly rely on the modification of a short axis in 9,9' - bianthryl molecular backbone and only enhanced ICT is identified^{81,89,91}. However, substantial changes in dynamics of ICT was observed in asymmetrically 2,2',6,6' - alkyl substituted 9,9' - bianthryl compounds^{71,91,92}. This phenomenon was attributed to an enhanced Onsager cavity radii around the chromophore by alkyl substitutions and to a decreased transition dipole momentum as the reaction field between solvent and solute is proportional to the molecular dipole moment and inversely proportional to the third power of the radius of the solute cavity^{71,91,92}.

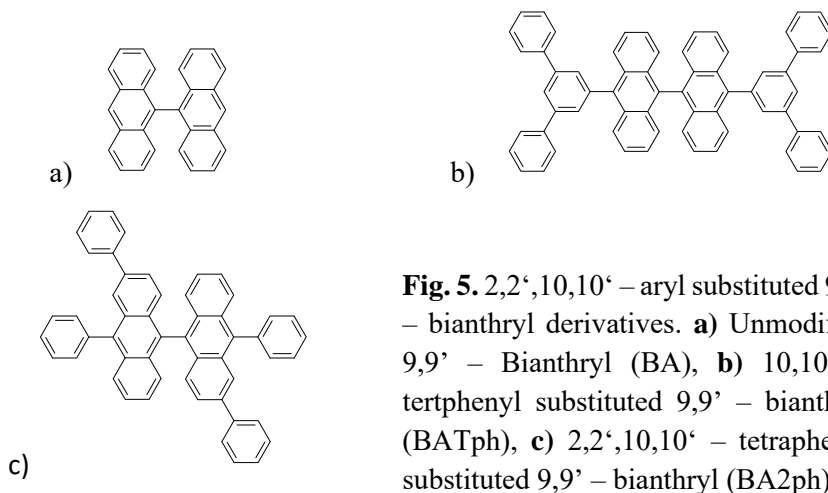


Fig. 5. 2,2',10,10' – aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives. **a)** Unmodified 9,9' – Bianthryl (BA), **b)** 10,10' – terphenyl substituted 9,9' – bianthryl (BATph), **c)** 2,2',10,10' – tetraphenyl substituted 9,9' – bianthryl (BA2ph).

In this chapter we analyze photophysics of 9,9' - bianthryl molecular structures (**Fig. 5**) with conjugated aryl substitutions along short axis of the molecular backbone (at 10th and 10th positions, see **Fig. 5 b)**) as well as perpendicular to short axis of the structure (at 2nd and 2nd positions, see

Fig. 5 c)) and compare to a reference unmodified 9,9' - bianthryl compound, see **Fig. 5 a)**). We thoroughly investigated the influence of aromatic substitutions to ICT process by a time-resolved and ultrafast pump-probe spectroscopy techniques in various polarity environment. The results are also supported by DFT modelling and electrochemical data. We observe unusual suppression of charge transfer states and prominent LE state emission in 2,2' - aryl substituted 9,9' - bianthryl compound even in highly polar environment. The analysis of LE and CT states population and ultrafast formation dynamics of ICT, accompanied by selective excitation on the vicinity of lowest absorption band points to the enhanced number of conformers with suppressed ICT reaction. Compounds were synthesized by doc. P. Adomėnas research team in Vilnius university, Faculty of Chemistry.

2. Steady state absorption and emission properties in aryl substituted 9,9' - bianthryl derivatives

The properties of steady state absorption and emission of a reference 9,9' - bianthryl BA molecule are well documented in the previous studies^{83,89,90}. Consistently with previous results, BA demonstrates polarity independent near UV absorption band in dilute solution environment, with well-expressed vibronic series⁷⁷. As a consequence of resonance interaction between each anthracene monomers, the absorption band is somewhat redshifted, compared to anthracene, while the dominance of 0 – 0 transition is apparent. Consistently with previous reports, a reference BA compound exhibits excitonic LE type emission only in low polarity toluene surrounding, while a dual band fluorescence is observed in higher polarity environment as a consequence of ICT process^{77,83,89}. The properties of CT state depend on the polarity of the environment, and the most intense CT state emission is observed in highly polar acetonitrile solvent. With the increasing CT state population in a higher polarity environment, a typical drop in emission PLQY is also observed from 51.3 % in toluene to 31.7 % in tetrahydrofuran (THF) and 10.5 % in acetonitrile surroundings. The main reason for the PLQY reduction in polar environment is dramatic (over 20 times) enhanced radiative lifetime due to a reduced oscillator strength of CT transition, since non-radiative decay lifetime is found to be almost unchanged (of 14 ns). Similar absorption, emission and PLQY dynamics are observed in BA_{tph} compound and *tert* - phenyl substitutions at 10th and 10'th positions in 9,9' - bianthryl moiety do not

influence solvation process significantly, while Onsager cavity radius is substantially enhanced.

Surprisingly, 2,2'-aryl substitutions in BA2ph vastly redistributes optical transition properties. First of all, BA2ph demonstrates a differently shaped lowest absorption band, with some red shift and distinct peaks at 385 nm and 407 nm, while the absorption band is substantially broadened. In addition to this, the ICT is effectively suppressed even in high polarity acetonitrile, followed by the dominance of LE state emission. The dominance of LE state emission enables a smaller decrease of PLQY and even in highly polar acetonitrile environment the PLQY is 3 times higher (30.6%), compared to a reference BA. On the other hand, even with extended transition dipole momentum by additional 10,10'-phenyl substitutions, BA2ph compound demonstrates somewhat lower PLQY (49.3%) in toluene environment compared to BA2ph, which indicates the enhancement of non-radiative decay pathways.

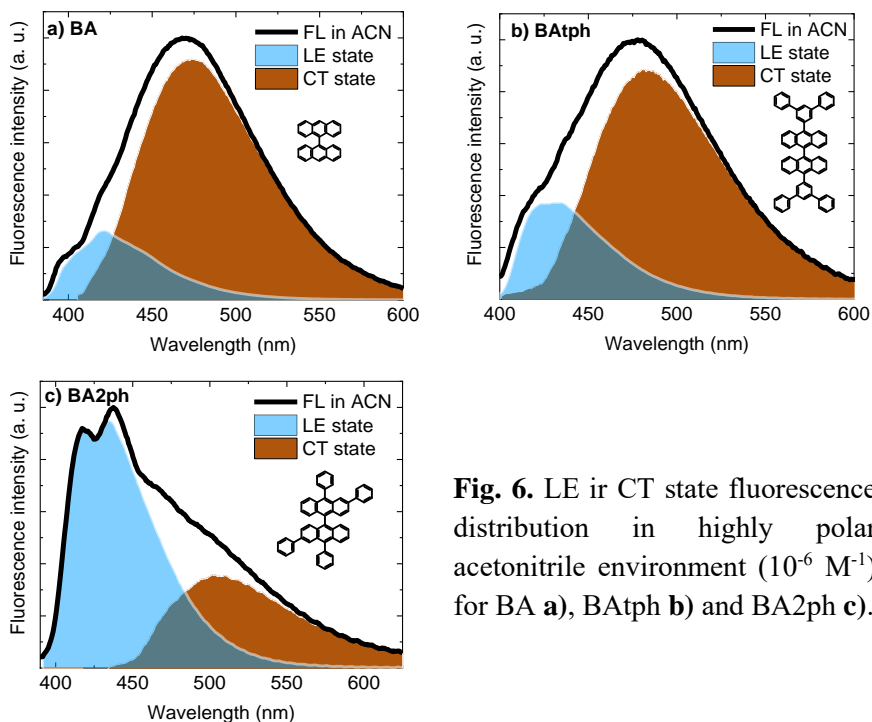


Fig. 6. LE or CT state fluorescence distribution in highly polar acetonitrile environment (10^{-6} M^{-1}) for BA **a**), BA2ph **b**) and BA2ph **c**).

Since the PL spectra in high polarity acetonitrile contain both LE and CT spectral features and the PLQY of LE emission is solvent polarity-independent, and also the nanosecond time-scale spectral proportions of LE

and CT bands are almost unchanged, the proportion ratio of LE and CT state population in overall PL spectra can be evaluated (**Fig. 6**). As expected, deconvolution of LE and CT state emission spectra in highly polar acetonitrile environment reveals the dominance of CT state band for a reference BA unit - 0.2 for LE and 0.8 for CT states. Similar population ratio, 0.3 for LE and 0.7 for CT states, is also observed for 9,9' - bianthryl BA₂ph molecule. The peak position of CT state for a reference BA unit is situated at 474 nm, while for BA₂ph the peak is somewhat redshifted (at 484 nm) in accordance to redshifted absorption band. Drastically different LE and CT state proportion of emission spectra is observed for 2,2' - aryl substituted BA₂ph compound. The LE state emission dominates the overall fluorescence spectra, as the ratio for LE and CT state population is 0.7 and 0.3, respectively. Meanwhile, the extension of electronic π - conjugation by 2,2' - aryl substitutions in BA₂ph molecule somewhat redshifts the peak position of CT state to 506 nm.

To sum up, we see that spectral features of LE states are sustained even in highly polar environment, while the population proportions of LE and CT states strongly depends on solvent polarity. The late stage of LE and CT state relaxation dynamics is rather similar for all studied BA's. However, the ratio of LE and CT states as well as PLQY can be dramatically altered by 2,2' - aryl substitutions and the origin of remarkably different solvation dynamics in 2,2' - aryl substituted BA's can be attributed to an initial stages of CT state formation.

3. DFT modeling of 9,9' - bianthryl derivatives

The analysis of excited state energy levels in S_1 as well as S_0 geometry confirms resonance interaction in 9,9' - bianthryl dimer, as energetic splitting of excited states is observed. Two occupied excited states can be identified in S_1 geometry - LE and CT states. The lower energy pair can be attributed to a CT state, as the approximated energy level is similarly positioned to a peak of a CT emission spectra for all 9,9' - bianthryl BA, BA₂ph, and BA₂ph derivatives. The approximated transition exhibits low oscillator strength, which is also in line with low radiative decay rate due to a weak coupling between HOMO and LUMO orbitals. In addition to this, the values of CT state oscillator strength is line with CT state PLQY: for a reference BA $f = 0.04$ with PLQY (CT) = 8.8%; for BA₂ph $f = 0.09$ with PLQY (CT) = 11.0% and for BA₂ph $f = 0.07$ with PLQY (CT) = 9.3%. Thus, it is clear that the transition dipole momentum for CT state is even enhanced by 10,10' aromatic

substitutions in 9,9' – bianthryl core, while the wavefunction distribution is almost identical for all 9,9' – bianthryl derivatives.

The higher energy pair of excited states for 9,9' - bianthryl BA, BA2ph and BA2ph compounds can be attributed to LE state, as the oscillator strength is substantially higher than CT states and approximated energy levels match the peak position of LE state emission. Similarly to CT states, the extension of dipole with additional aromatic substituents at 10th and 10th positions of 9,9' – bianthryl core substantially enhances the oscillator strength (up to $f = 0.50$ for BA2ph, compared to a reference 9,9' – bianthryl BA), which is accompanied by a higher emission PLQY of LE states in low polarity toluene. The transition to a higher order energy level of LE state pair is dipole forbidden in a reference BA and BA2ph compounds as a consequence of J – type resonance interaction. However, the 2,2' – aryl substitutions introduces substantial changes to LE state in BA2ph derivative. The second counterpart of LE state pair is partially dipole allowed, with oscillator strength $f = 0.04$, which confirms the disrupted resonance interaction in a dimer. Moreover, low oscillator strength points to a mixing of a lower and higher order LE states, introduced with a small shift of dipole as a consequence of 2,2' – aryl substituents. A different distribution of LE states in 2,2' – aryl substituted BA2ph is also confirmed by a differential pulse voltammetry (DPV).

4. Initial stages of CT state formation observed by transient absorption measurement

To directly evaluate the rate of ICT process in 9,9' – bianthryl derivatives, we employed ultrafast transient absorption measurement and time resolved global analysis of the LE and CT state population. It is clear, that the growth of CT state population does not depend on 10,10' – aromatic substitutions in 9,9' – bianthryl core, as BA2ph exhibits almost identical ICT growth time constant, compared to a reference BA unit in polar and viscous propylene carbonate (1.51 ps and 1.49 ps respectively). The same trend, followed by substantially faster ICT is observed in polar but non-viscous acetonitrile environment (0.51 ps for BA2ph and 0.49 ps for a reference BA, respectively), which is associated with a faster solvent environment reorganization. Meanwhile, 2,2' – aryl substitutions in 9,9' – bianthryl BA2ph core substantially slows down the ICT in both viscous (2.21 ps) and non-viscous (0.76 ps) polar environment. Thus, a slower ICT for 9,9' – bianthryl BA2ph is a good indication to an energetic barrier for a charge separation, induced by 2,2' – aryl substitutions.

5. Site selective excitation of 9,9' - bianthryl derivatives

It is tempting to relate slower ICT rate as well as different LE and CT state population ratio in BA2ph compound to a energetic barrier reaction. The excitation with a different wavelengths in polar solutions for BA and BA2ph

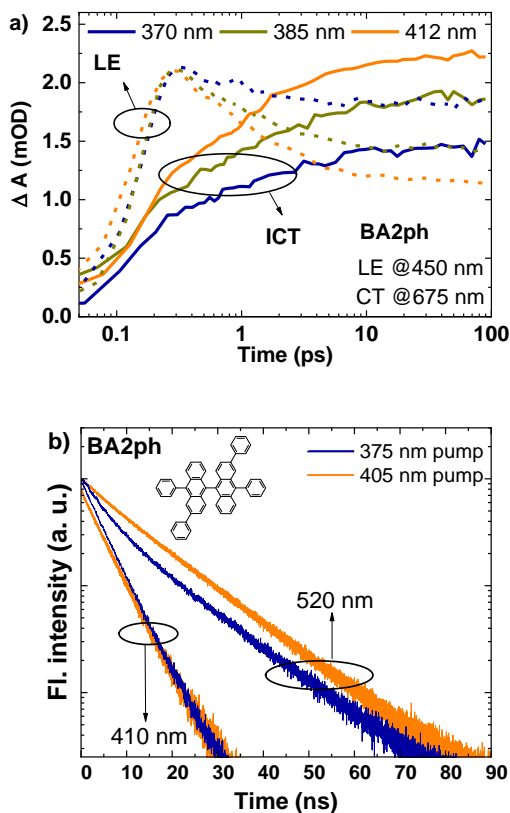


Fig. 7 a) Transient absorption decay of LE state and growth CT state at for a **BA2ph** compound at different excitation wavelength. **Fig. 7 b)** Fluorescence decay of LE (410 nm) and CT (520 nm) states for **BA2ph** compound at a different excitation wavelengths. Solvent – acetonitrile (10^{-6} M^{-1})

show no significant difference in emission spectra, while increasing population of CT states are observed in BA2ph. However careful analysis of TA decays show similar CT population growth time and only CT state population is enhanced with a lower excitation wavelength (**Fig. 7 a**).

PL transients show similar decay time, while the pre – exponential factor as well as LE and CT state population ratio depends on excitation wavelength (**Fig. 5 b**). This points out on existence of different conformers, which predominantly determines LE and CT state population ratio. It is clear, that a larger number of conformers that do not demonstrates ICT at all is associated with labile 2 – phenyl substitutions, which efficiently enhances the number of vibronic states of the molecule and disrupts the optimal geometry for efficient ICT reaction. Meanwhile, a shift of the dipole moment and disrupted resonance interaction between anthracene monomers could be responsible for a slower ICT process.

Chapter B. Conclusions

9,9' – Bianthryl derivatives represent a unique class of materials, where intramolecular charge transfer occurs in the absence of polar fragments as a consequence of asymmetry induced by surrounding. In this study we address the possibility to control the properties of dual fluorescence in BA derivatives by introduction of aromatic substitutions along and perpendicular to the direction of ICT reaction.

Aromatic substitutions along ICT reaction direction results in the extension of electronic π -conjugation which enabled the enhanced oscillator strength as well as somewhat enhanced LE state emission, while the ICT process in polar environment was found to be similar to a reference BA. The initial stage of ICT was shown to occur within 0.5 – 1.5 ps and corresponds to the initial component of solvation process in accordance to correlation function $C(t)$ of the solvent. It should be stressed that CT state formation time do not depend on aromatic substitutions along the short axis of BA, while formal Onsager sphere was significantly enhanced. However, the ICT process was highly sensitive to substitutions, perpendicular to the ICT reaction direction. Emission intensity of the CT state was strongly suppressed in polar environment, although the radiative and non-radiative time constant of CT state emission was found to be very similar to those of a reference BA. This pointed out on the differences in a number of conformers with suppressed ICT process. We found a significantly enhanced number of species, emitting from LE states at a higher energy excitation, which was confirmed by TA and PL decay results. Meanwhile, a significantly enhanced population of locally excited species is directly associated with labile 2 – aryl substitutions in BA

molecular backbone. A slower ICT reaction, induced by 2 – aryl substitutions indicates a disrupted resonance interaction between anthracene monomers.

Our findings demonstrate the possibility of control of ICT by introduction of non-symmetric conjugated fragments perpendicular to charge transfer direction in BA molecule, which enables efficient LE state emission even in polar environment. This can be beneficial for development of BA based deep-blue emitters.

Chapter C. V – shaped heptacene compounds

1. Aim and investigated compounds

Highly conjugated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are exceptionally desirable for organic electronics because of their unique properties, particularly, their pronounced charge-transport properties^{123,124}. They have been comprehensively examined as active semiconducting materials in field effect transistors (OFETs) and other applications, like light emitting displays (OLEDs), solar cells, organic sensor devices and beyond^{123,128}. One of the most popular and well-studied acenes with enhanced conjugation length is pentacene, demonstrating high hole drift mobilities reaching $5.5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ ¹³⁴. With the further conjugation extension of acenes, carrier drift mobility tends to increase because of potentially enhanced electronic coupling and reduction of the reorganization energy in the solid state¹³⁰. However, the higher acenes, suffer from reduced stability, due to low resonance stabilization, small bandgap and thus high reactivity^{113,141}, resulting in their oxidation¹⁰⁵ and photochemical dimerization¹⁰⁹ under ambient conditions. Few design strategies were successfully introduced to increase stability of higher acenes: addition of side silylacetylene or other conjugated groups^{114,117}; manipulation of polycyclic aromatic hydrocarbon core by changing some fused benzene rings with heterocyclic moiety^{130,140–142}; variation of ring annulation^{113,115} by synthesizing non-linear carbon based PAHs. The shift from linear acenes to the angular analogs seems to be very efficient strategy, leading to the stabilization of HOMO level and mitigating of the oxidative degradation processes^{100,140,141}. This strategy is especially effective, if V-shaped acenes additionally possess various heterocycles and the sites where solubilizing groups or additional functional fragments are included¹⁴¹. Although nonlinear geometry and introduction of heteroatoms strongly perturb π – electron conjugation, leading generally to wider bandgaps as compared to linearly fused acenes, there are several successful

demonstrations of air-stable semiconducting materials suitable for OFET technology^{120,122,130,140,141}. Okamoto et al. reported on V-shaped dinaphthothiophene (DNT) showing extremely high hole mobility ($9.5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$)¹⁴². Recently, stability of even higher V-shaped heptacenes, namely, dinaphthocarbazoles (DNC)¹⁴¹ and dianthrathiophenes¹⁴⁰ was proved. DNC was also successfully tested as hole-transporting material exhibiting $0.055 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ hole mobility in OFET configuration. Decoration of V-shaped planar heptacene structure with electron withdrawing end-groups enables demonstration of electron transporting properties¹³⁶.

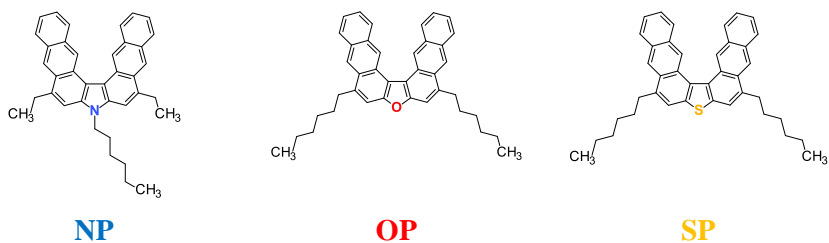


Fig. 8 a) V – shaped heptacene compounds with a different heteroatoms at central cyclopentadiene ring.

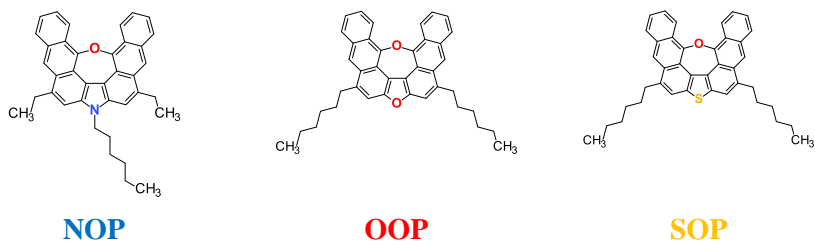


Fig. 8 b) V – shaped heptacene compounds with a different heteroatoms at central cyclopentadiene ring, additionally conjugated with epoxy bridge.

In this chapter, we report on the photophysical characterization of V – shaped heterocyclic heptacene analogs, with different heteroatoms in cyclopentadiene ring (see **Fig. 8 a**). Additionally, V – shaped branches of heptacene were conjugated by epoxy bridge (see **Fig. 8 b**). By employing an excitonic model of conjugated anthracene dimer, we evaluated the influence of heteroatom type and epoxy bridge to photophysical properties and distribution of HOMO – LUMO energy levels of V – shaped heptacenes. The introduction of heteroatom in V – shaped heptacene core allowed the control of HOMO and LUMO energy levels in a wide range, while epoxy bridge enhanced the photostability of all compounds. Compounds were synthesized by R. Rimkus in Vilnius university, Faculty of Chemistry.

2. Quantum chemical calculations

The DFT optimization reveals bent geometry of V – shaped heptacene compounds (NP, OP and SP) as a consequence of Coulombic interaction between V – shaped branches (**Fig. 9 a**). The curvature of molecular backbone is associated with the heteroatom, introduced at the central ring of heptacene, and follows the same trend to the size of covalent radius of the heteroatom (the smallest is with oxygen and the largest is with sulfur). The π -electron system is extended over the whole backbone of the molecule. Interestingly, the electronic orbitals of the lowest energy transition both in the HOMO and LUMO resembles that of anthracene dimer, arranged as H-type aggregate (**Fig. 9 b**)¹⁶¹. $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy is in 2.706 eV – 2.764 eV and do not depend on heteroatom, while slightly higher oscillator strength is observed for heptacene with oxygen – 0.473, compared to 0.373 and 0.401 for nitrogen and sulphur substituted compounds (see **Table 1**).

With the introduction of epoxy bridge (NOP, OOP and SOP compounds), the planarization of the molecular backbone of heptacene is identified (**Fig. 10 a**), while HOMO and LUMO distribution is slightly different. The planarization of molecular backbone introduces energetically similar HOMO and LUMO energy levels. The energetically lowest pair of HOMO and LUMO highly resembles molecular orbitals, observed in heptacenes without epoxy bridge (NP, OP and SP compounds) (**Fig. 10 b**). However, the transition is dipole forbidden, as the oscillator strength is up to 100 times smaller. Such a huge impact on transition probability can be related to enhanced H – type dimer interaction between anthracene monomers. Somewhat higher oscillator strength (0.067 and 0.124 for $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow S_2$ respectively) for heptacene with sulphur substitution is observed as a consequence of somewhat bent molecular backbone, induced by a comparably large sulphur covalent radius and a weaker H – type dimer interaction.. The higher $S_0 \rightarrow S_3$ transition HOMO and LUMO orbital distributions are vastly different from a pair of anthracene monomers and exhibits a small CT character. On the other hand the oscillator strength for $S_0 \rightarrow S_3$ transition (0.204 – 0.478) is comparable to the $S_0 \rightarrow S_1$ transition in heptacenes without epoxy bridge (see **Table 1**)

The triplet spectrum is reminiscent to other anthracene derivatives^{11,13,14,53}. Three triplet states were estimated to have lower energy than S_1 for NP, OP and SP compounds and four for NOP, OOP and SOP compounds. The lowest energy states are situated deep in the bandgap, while the higher states are situated just 50 – 90 meV below the S_1 and is likely to be involved as an intermediate state for the intersystem crossing^{13,14,149} (see **Table 1**).

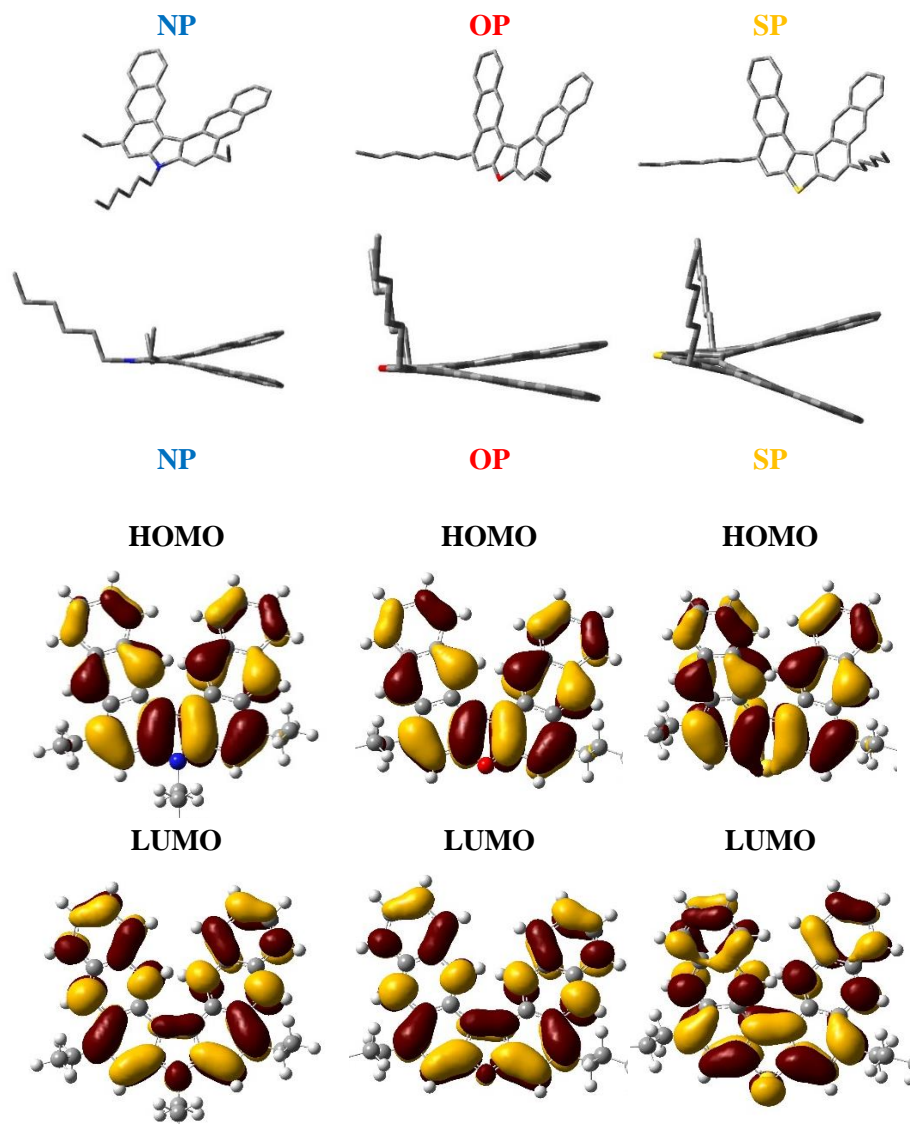


Fig. 9 a) The molecular geometry in optimized ground state of V – shaped heptacene compounds without epoxy bridge. **Fig. 9 b)** HOMO and LUMO distribution in optimized ground state geometry of V – shaped heptacene compounds without epoxy bridge.

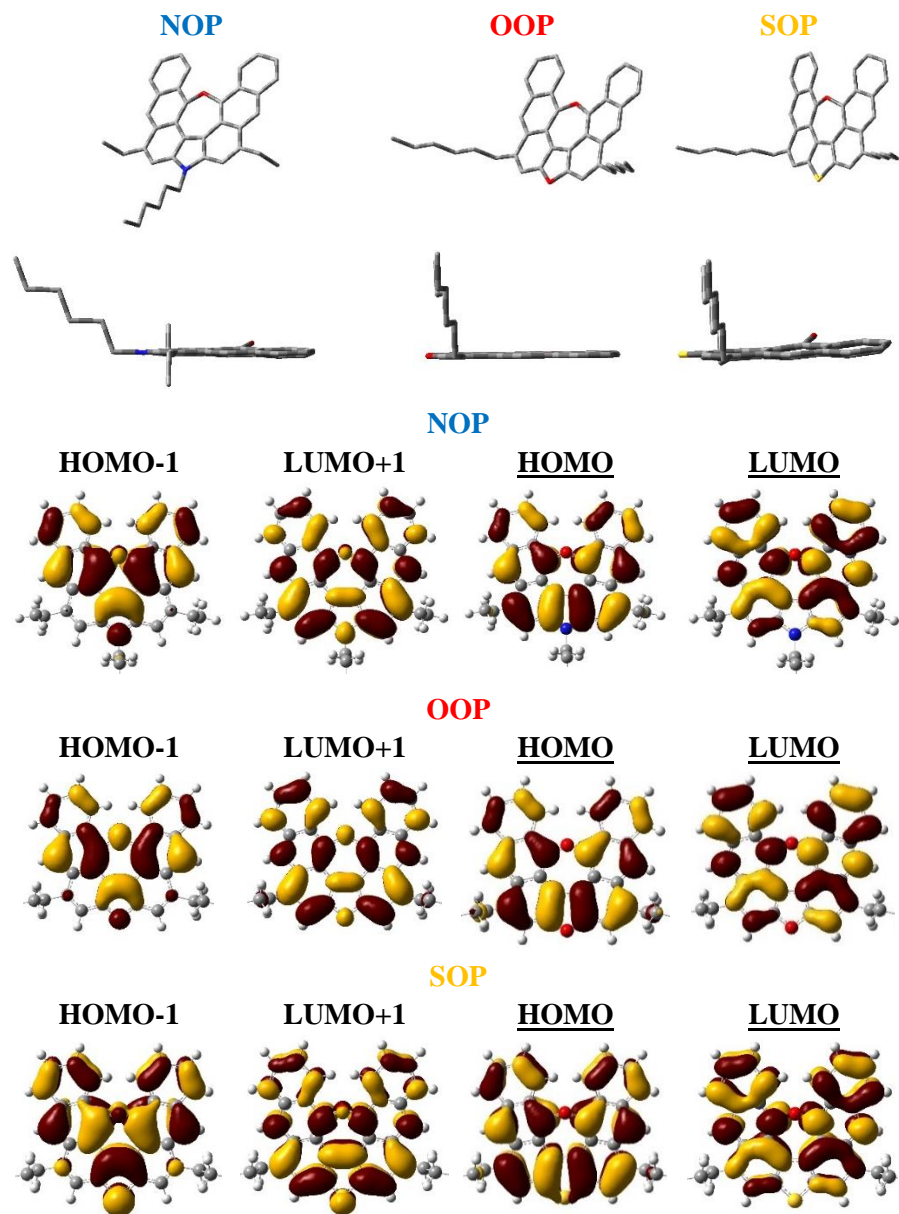


Fig. 10 a) The molecular geometry in optimized ground state of V – shaped heptacene compounds with epoxy bridge. **Fig. 10 b)** HOMO, HOMO-1, LUMO and LUMO+1 distribution in optimized ground state geometry of V – shaped heptacene compounds with epoxy bridge.

Table 1. Singlet and triplet energy state distribution and transition oscillator strength of V – shaped heptacene compounds.

Compound	Singlets						Triplets	
	$E^{S_0 \rightarrow S_1}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_1}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow S_2}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_2}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow S_3}$ (eV) [a]	$f^{S_0 \rightarrow S_3}$ [b]	$E^{S_0 \rightarrow T_1}$ (eV) [c]	$E^{S_0 \rightarrow T_n}$ (eV) [c]
Without epoxy								
NP	2,706	0,373	-	-	-	-	1,799	2,617
OP	2,741	0,473	-	-	-	-	1,740	2,707
SP	2,765	0,401	-	-	-	-	1,743	2,622
With epoxy								
NOP	2,605	0,002	2,622	0,001	2,774	0,307	1,708	2,552
OOP	2,654	0,008	2,663	0,007	2,816	0,478	1,650	2,599
SOP	2,694	0,067	2,751	0,124	2,860	0,204	1,704	2,662
Alkyl – aryl side chains								
1	2,605	0,002	2,622	0,001	2,774	0,307	1,708	2,552
9	2,587	0,023	2,605	0,048	2,699	0,688	1,657	2,495

[a] Singlet energy levels [b] Oscillator strength [c] Triplet energy levels.

3. Optical properties

The lowest band of absorption spectra for V – shaped heptacenes is in 330 nm – 475 nm range in dilute solution (**Fig. 11 a**). The absorption spectra of V – shaped heptacenes show vibronic peaks with spacing of about 160 meV, what is typical for multi-aryl systems^{9,121}, while the distribution of vibronic series slightly depends on heteroatom substitution. The absorption band is substantially blueshifted, compared to linear heptacene (330 nm – 800 nm)^{110,166}, which implies to a perturbed Clar sextet polyaromatic system. The planarization of molecular structures with epoxy bridge somewhat diminishes the absorption intensity, while the lineshape of spectra remains similar. However the absorption band is somewhat broadened and careful observation of the red edge of absorption band reveals additional excited states with up to 1000 times smaller absorption intensity, compared to the peak position, which is in line with DFT calculations and low oscillator strength of the lowest excited states. This confirms enhanced H – type dimer interaction between anthracene branches, as the absorption spectra do not depend on the polarity of the environment.

V – shaped heptacene compounds demonstrated a partially efficient emission (up to 32 %) in 420 nm – 600 nm range in dilute solution environment (**Fig. 11 b**). However, V – shaped heptacenes, modified with sulphur heteroatom exhibits only 8 % of PLQY, which is associated with enhanced non-radiative decay pathways through enhanced intersystem crossing. The emission spectra of NP, OP and SP compounds exhibit a vibronic series, with dominating 0 – 0 transition. The planarization of V –

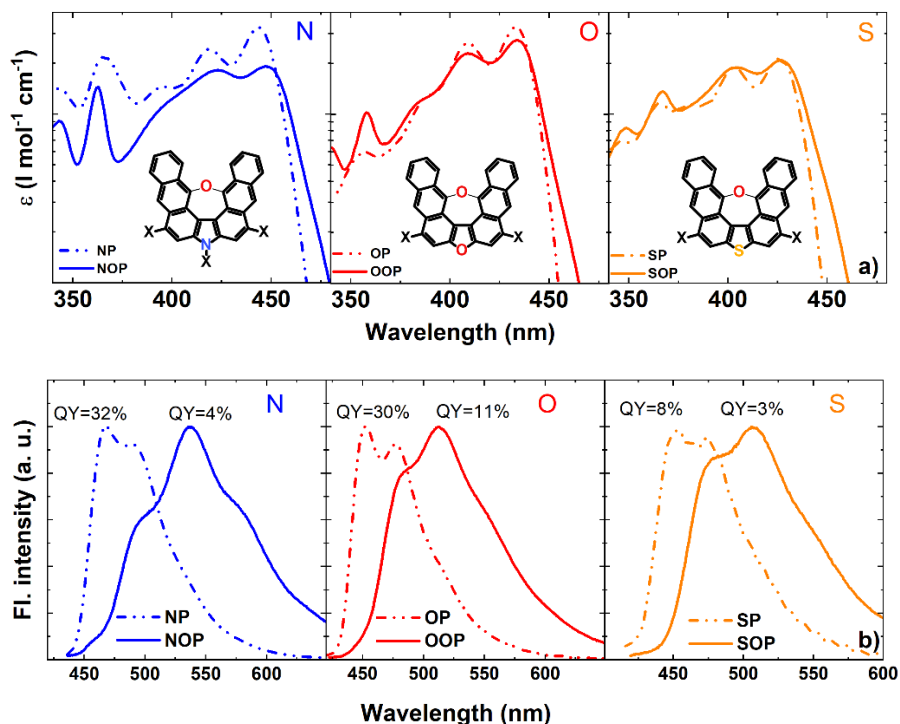


Fig. 11. Absorption **a**) and fluorescence **b**) properties of V – shaped heptacene compounds in dilute toluene solutions (10^{-6} M): Dash dot line – without epoxy bridge, solid line – with epoxy bridge.

shaped heptacene with epoxy bridge induces a red shift of fluorescence spectra to 450 nm – 650 nm spectral region. The vibronic series is also redistributed, with a dominating 0 – 1 transition. More importantly, the PLQY is drastically reduced for all NOP, OOP and SOP compounds (4 %, 11 % and 3 % respectively). This is also a clear evidence of enhanced H – type dimer interaction between anthracene branches

All V – shaped heptacenes NP, OP and SP demonstrate exponential fluorescence decay in toluene environment. Similar decay time constants are observed for NP and OP compounds – 4.64 ns and 3.65 ns, with similar radiative (14.50 ns and 12.17 ns for NP and OP respectively) and non-radiative decay (6.82 ns and 5.21 ns for NP and OP respectively), which also determines similar PLQY (see **Table 2**). The introduction of sulphur heteroatom to a V – shaped heptacene core induces substantially faster fluorescence decay, with 1.28 ns decay time constant. Although radiative decay rate (16,00 ns) is similar to NP and OP compounds, the non-radiative decay rate is substantially faster (1.39 ns), which determines much faster

Table 2. Photophysical properties of V – shaped heptacene compounds in dilute toluene solution (10^{-6} M)

Comp.	Φ_F % [a]	τ_F (ns) [b]	τ_r (ns) [c]	τ_{nr} (ns) [d]
Without epoxy				
NP	32	4,64	14,50	6,82
OP	30	3,65	12,17	5,21
SP	8	1,28	16,00	1,39
With epoxy				
NOP	4	9,78	222,27	10,23
OOP	11	9,75	91,12	10,92
SOP	3	3,90	144,44	4,01

[a] Fluorescence quantum yield [b] Fluorescence decay time constants, [c] radiative decay rate [d] non – radiative decay rate.

fluorescence decay as well as lower PLQY. This confirms enhanced intersystem crossing to a nearby triplet states, induced by the heavy atom effect, associated with sulphur heteroatom.

With the introduction of epoxy substituent and planarization of molecular backbone in NOP, OOP and SOP compounds, exponential fluorescence decay in toluene is substantially enhanced – 9.78 ns, 9.75 ns and 3.90 ns. Much lower PLQY of all compounds is associated with drastically enhanced radiative decay rate (91.12 ns – 222.27 ns), while non-radiative decay rate is similar (4.01 ns – 10.92 ns) to NP, OP and SP compounds respectively. Note, that enhancement of intersystem crossing is also apparent in sulphur substituted SOP compound, as non-radiative decay rate is substantially faster, compared to NOP and OOP counterparts. All in all, the drastically enhanced radiative

decay rate is associated with suppressed oscillator strength, which is typical to H – type dimer interaction.

4. Properties of HOMO – LUMO distribution and photostability of V – shaped heptacenes

The heteroatom selection in V – shaped heptacene geometry enabled the control of HOMO energy levels from -5.21 eV in NP compound to -5.47 eV in SP compound, while LUMO energy levels remain similar (-2.40 eV – -2.54 eV) (see **Fig. 12 a**). Meanwhile, with the introduction of epoxy

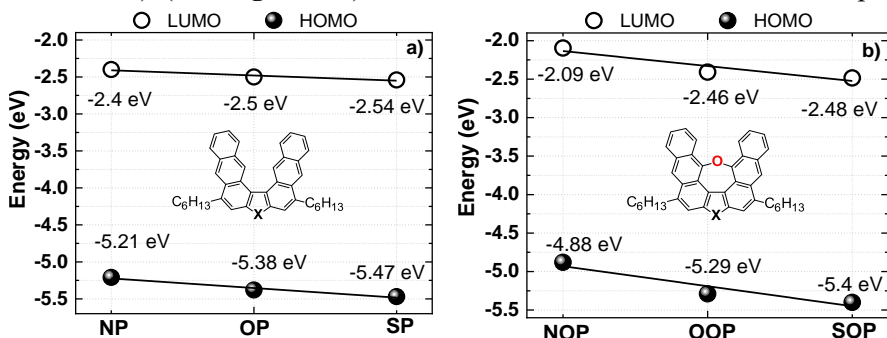


Fig. 12. The distribution of HOMO and LUMO energy levels of V – shaped heptacene compounds, obtained from ionization potential measurements and the edge emission bands in solid state, respectively. **Fig. 12 a**) represent NP, OP and SP compounds without epoxy bridge. **Fig. 12 b**) represents NOP, OOP and SOP compounds with epoxy bridge.

bridge in to NOP, OOP and SOP molecular backbone, the change of HOMO energy level is even higher – from -4.88 eV in NOP compound to -5.40 eV in SOP compound (see **Fig. 12 b**). The difference in LUMO energy levels is also enhanced with the introduction of different heteroatom – from -2.09 eV in NOP compound to -2.48 eV in SOP compound. The ability to control the HOMO – LUMO energy levels with a heteroatom selection can be beneficial to optoelectronic applications, as similar energy levels between organic layer and the contact is required for good charge carrier injection.

NP, OP and SP molecules demonstrated enhanced photostability in solution phase, saturated with oxygen. No changes in the shape of absorption spectra were observed in solutions of all NP, OP and SP compounds for up to 22 h indicating enhanced oxidative stability. However, the absorption intensity somewhat decreased, while the most unstable OP compound preserved 87 % of absorption intensity (see **Fig. 13 a**). The introduction of

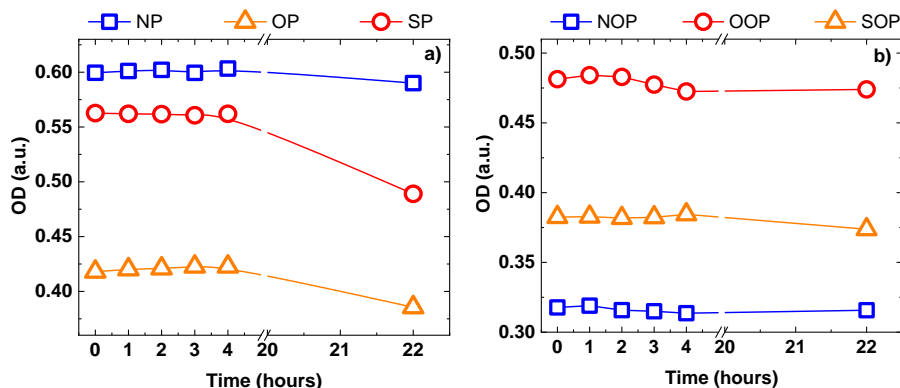


Fig. 13. Time dependence on absorption intensity of V- shaped heptacene compounds (at peak position of absorption band) in THF solution (10^{-6} M), saturated with oxygen. **Fig. 13 a)** represent NP, OP and SP compounds without epoxy bridge. **Fig. 13 b)** represents NOP, OOP and SOP compounds with epoxy bridge.

epoxy bridge further enhanced photostability of V – shaped heptacenes, as the absorption intensity as well as absorption spectra lineshape remains almost the same after 22 h (see **Fig. 13 b**). This indicates the importance of Clar sextet motion through the molecular backbone to the photostability of V – shaped heptacenes. Conversely, linear acenes with the extended conjugation length, e.g. pentacenes and higher acenes are highly unstable in air-saturated solutions^{106–108,166}. Optical density of the solutions of pentacene and higher acenes decreases on a minute-time-scale under ambient light conditions^{106,107}. Thus, the enhanced photostability of V – shaped heptacenes could be beneficial to further development of organic charge transportation and injection layers in future organic optoelectronic devices.

Chapter C. Conclusions

In this chapter we present optical properties of V – shaped heptacene compounds, which were thoroughly assessed in various surroundings, while the key photophysical properties were demonstrated in non – polar toluene solution. By employing the model of conjugated anthracene dimer, we evaluated the influence of heteroatom substitution and additional conjugation with epoxy bridge to the properties of steady state absorption and emission as well as excited state relaxation. The estimated properties of the excited states were in line with predictions of DFT modeling and the excited states of V – shaped heptacene compounds were formed by highly conjugated π – electron system extending through the whole backbone of the molecule, while efficiently perturbed Clar sextet resonance enabled a blueshifted absorption and emission, compared to a linear heptacene analog. The heteroatom substitutions altered the excited state relaxation pathways by modifying intersystem crossing rate to a nearby triplet states. Meanwhile, the epoxy substitution enhanced H – type dimer interaction in V – shaped heptacene structure, as the fluorescence decayed from symmetry forbidden S_1 state at about 2.27 eV. This was in line with unusually large fluorescence redshift of 0.51 eV and estimated large radiative decay time constant of 240 ns. The introduction of heteroatoms and epoxy substitution efficiently enhanced the photostability of the heptacene molecule and enabled a wide range tuning of HOMO and LUMO energy levels.

All in all, an anthracene dimer model was sufficient to explain the photophysical properties of V – shaped heptacene molecular structures and could be applied to a similar conjugated acene systems. Moreover, a flat and highly conjugated π – electron system, stable in ambient conditions, and adjustable HOMO – LUMO energy states makes V – shaped heptacene compounds attractive for the applications in wet-casted OFETs, OLEDs and solar cells as a charge transport materials.

LITERATŪRA/REFERENCIJOS

1. S. Juršėnas. *Organiniai Puslaidinikiai. Vilniaus universitetas* (2008).
2. Zhang, D. *et al.* High-Performance Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes Utilizing an Asymmetric Anthracene Derivative as an Electron-Transporting Material. *Adv. Mater.* **30**, 1707590 (2018).
3. Chen, M. *et al.* Anthracene-based semiconductors for organic field-effect transistors. *J. Mater. Chem. C* **6**, 7416–7444 (2018).
4. Bartolo, B., Pacheco, D. & Goldberg, V. *Spectroscopy of the Excited State*. (Springer US : Imprint : Springer, 1976).
5. Pope, M., Swenberg, C. E. & Pope, M. *Electronic processes in organic crystals and polymers*. (Oxford University Press, 1999).
6. Valeur, B. & Berberan-Santos, M. N. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*. (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2012). doi:10.1002/9783527650002.
7. Shimazaki, T. & Nakajima, T. Application of the dielectric-dependent screened exchange potential approach to organic photocell materials. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **18**, 27554–27563 (2016).
8. Jones, R. Norman. The Ultraviolet Absorption Spectra of Anthracene Derivatives. *Chem. Rev.* **41**, 353–371 (1947).
9. Berlman, I. B. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. (Academic Press, 1971).
10. Hunter, T. F. & Wyatt, R. F. Intersystem crossing in anthracene. *Chem. Phys. Lett.* **6**, 221–224 (1970).
11. Kellogg, R. E. Second Triplet State of Anthracene. *J. Chem. Phys.* **44**, 411–412 (1966).
12. Maciejewski, A. & Steer, R. P. Spectral and photophysical properties of 9,10-diphenylanthracene in perfluoro-n-hexane: the influence of solute—solvent interactions. *J. Photochem.* **35**, 59–69 (1986).
13. Nijegorodov, N., Zvolinsky, V. & Luhanga, P. V. C. Photonics and photochemical stability of aromatic molecules, family related in \square -structure but different in planarity, rigidity and molecule symmetry. **8** (2008).
14. Serevičius, T. *et al.* Non-symmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 7089–7101 (2014).

15. Serevičius, T. *et al.* Impact of non-symmetric 2,9,10-aryl substitution on charge transport and optical properties of anthracene derivatives. *Dyes Pigments* **122**, 147–159 (2015).
16. Giménez, R., Piñol, M. & Serrano, J. L. Luminescent Liquid Crystals Derived from 9,10-Bis(Phenylethynyl)anthracene. *Chem. Mater.* **16**, 1377–1383 (2004).
17. Wang, C. *et al.* Cruciforms: Assembling Single Crystal Micro- and Nanostructures from One to Three Dimensions and Their Applications in Organic Field-Effect Transistors. *Chem. Mater.* **21**, 2840–2845 (2009).
18. Liu, J. *et al.* Enhancing field-effect mobility and maintaining solid-state emission by incorporating 2,6-diphenyl substitution to 9,10-bis(phenylethynyl)anthracene. *J. Mater. Chem. C* **5**, 2519–2523 (2017).
19. Demeter, A. First Steps in Photophysics. I. Fluorescence Yield and Radiative Rate Coefficient of 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene in Paraffins. *J. Phys. Chem. A* **118**, 9985–9993 (2014).
20. Wu, Y. *et al.* Positioning and joining of organic single-crystalline wires. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
21. Bae, S. Y. *et al.* 9,10-Bis(phenylethynyl)anthracene-based organic semiconducting molecules for annealing-free thin film transistors. *Synth. Met.* **160**, 1022–1029 (2010).
22. Baek, J.-Y., Cheon, Y. R., Shin, H., Park, J.-W. & Kim, Y.-H. New asymmetrical limb structured blue emitting material for OLED [Invited]. *Opt. Mater. Express* **4**, 1151 (2014).
23. Serevičius, T. *et al.* Photophysical properties of 2-phenylanthracene and its conformationally-stabilized derivatives. *Dyes Pigments* **98**, 304–315 (2013).
24. Li, J. *et al.* Naphthyl substituted anthracene combining charge transport with light emission. *J. Mater. Chem. C* **3**, 10695–10698 (2015).
25. Li, J. *et al.* Aromatic Extension at 2,6-Positions of Anthracene toward an Elegant Strategy for Organic Semiconductors with Efficient Charge Transport and Strong Solid State Emission. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 17261–17264 (2017).
26. Mu, G. *et al.* Efficient blue organic light-emitting diodes based on triphenylimidazole substituted anthracene derivatives. *Org. Electron.* **21**, 9–18 (2015).
27. Liu, J. *et al.* Pyridyl-substituted anthracene derivatives incorporating solid- state emission and charge transport property. 9.

28. Dadvand, A. *et al.* 1,5-, 2,6- and 9,10-distyrylanthracenes as luminescent organic semiconductors. *J. Mater. Chem. C* **1**, 2817 (2013).
29. Meng, H. *et al.* 2,6-Bis[2-(4-pentylphenyl)vinyl]anthracene: A Stable and High Charge Mobility Organic Semiconductor with Densely Packed Crystal Structure. 2.
30. Dadvand, A. *et al.* Maximizing Field-Effect Mobility and Solid-State Luminescence in Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **51**, 3837–3841 (2012).
31. Komori, T., Nakanotani, H., Yasuda, T. & Adachi, C. Light-emitting organic field-effect transistors based on highly luminescent single crystals of thiophene/phenylene co-oligomers. *J. Mater. Chem. C* **2**, 4918 (2014).
32. Liu, J. *et al.* High mobility emissive organic semiconductor. *Nat. Commun.* **6**, (2015).
33. Babu, S. S. *et al.* Nonvolatile liquid anthracenes for facile full-colour luminescence tuning at single blue-light excitation. *Nat. Commun.* **4**, 1969 (2013).
34. Zhang, Y., Slightsky, M. & Forrest, S. R. Enhanced efficiency in high-brightness fluorescent organic light emitting diodes through triplet management. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 223303 (2011).
35. Chiang, C.-J. *et al.* Ultrahigh Efficiency Fluorescent Single and Bi-Layer Organic Light Emitting Diodes: The Key Role of Triplet Fusion. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 739–746 (2013).
36. Köhler, A. & Bäessler, H. Triplet states in organic semiconductors. *Mater. Sci. Eng. R Rep.* **66**, 71–109 (2009).
37. Zhang, Y. & Forrest, S. R. Triplets Contribute to Both an Increase and Loss in Fluorescent Yield in Organic Light Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.* **108**, (2012).
38. Luo, Y.-J., Lu, Z.-Y. & Huang, Y. Triplet fusion delayed fluorescence materials for OLEDs. *Chin. Chem. Lett.* **27**, 1223–1230 (2016).
39. Luo, Y.-J., Lu, Z.-Y. & Huang, Y. Triplet fusion delayed fluorescence materials for OLEDs. *Chin. Chem. Lett.* **27**, 1223–1230 (2016).
40. Goushi, K., Yoshida, K., Sato, K. & Adachi, C. Organic light-emitting diodes employing efficient reverse intersystem crossing for triplet-to-singlet state conversion. *Nat. Photonics* **6**, 253–258 (2012).
41. Kondakov, D. Y. Triplet-triplet annihilation in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes: current state and future

- outlook. *Philos. Trans. R. Soc. Math. Phys. Eng. Sci.* **373**, 20140321–20140321 (2015).
42. Kondakov, D. Y. Characterization of triplet-triplet annihilation in organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J. Appl. Phys.* **102**, 114504 (2007).
 43. Kondakov, D. Y., Pawlik, T. D., Hatwar, T. K. & Spindler, J. P. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *J. Appl. Phys.* **106**, 124510 (2009).
 44. Huang, J., Su, J.-H. & Tian, H. The development of anthracene derivatives for organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem.* **22**, 10977 (2012).
 45. Yokoyama, D. *et al.* Dual efficiency enhancement by delayed fluorescence and dipole orientation in high-efficiency fluorescent organic light-emitting diodes. *Appl. Phys. Lett.* **99**, 123303 (2011).
 46. Tang, X. *et al.* Efficient Nondoped Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) with a High External Quantum Efficiency of 9.4% @ 1000 cd m⁻² Based on Phenanthroimidazole–Anthracene Derivative. *Adv. Funct. Mater.* **28**, 1705813 (2018).
 47. Okumoto, K., Kanno, H., Hamada, Y., Takahashi, H. & Shibata, K. Erratum: “Green fluorescent organic light-emitting device with external quantum efficiency of nearly 10%” [*Appl. Phys. Lett.* **89**, 063504 (2006)]. *Appl. Phys. Lett.* **89**, 169901 (2006).
 48. Kim, Y.-H., Jeong, H.-C., Kim, S.-H., Yang, K. & Kwon, S.-K. High-Purity-Blue and High-Efficiency Electroluminescent Devices Based on Anthracene. *Adv. Funct. Mater.* **15**, 1799–1805 (2005).
 49. Kim, S.-K., Yang, B., Ma, Y., Lee, J.-H. & Park, J.-W. Exceedingly efficient deep-blue electroluminescence from new anthracenes obtained using rational molecular design. *J. Mater. Chem.* **18**, 3376 (2008).
 50. Takita, Y. *et al.* Highly efficient deep-blue fluorescent dopant for achieving low-power OLED display satisfying BT.2020 chromaticity: Highly efficient deep-blue fluorescent dopant satisfying BT.2020 standard. *J. Soc. Inf. Disp.* **26**, 55–63 (2018).
 51. Lyu, Y.-Y. *et al.* Silicon-Cored Anthracene Derivatives as Host Materials for Highly Efficient Blue Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.* **20**, 2720–2729 (2008).
 52. Wee, K.-R. *et al.* Asymmetric anthracene-based blue host materials: synthesis and electroluminescence properties of 9-(2-

- naphthyl)-10-arylanthracenes. *J Mater Chem* **21**, 1115–1123 (2011).
53. Chiang, C.-J. *et al.* Ultrahigh Efficiency Fluorescent Single and Bi-Layer Organic Light Emitting Diodes: The Key Role of Triplet Fusion. *Adv. Funct. Mater.* **23**, 739–746 (2013).
 54. Wang, S. *et al.* Efficient Deep-blue Electrofluorescence with an External Quantum Efficiency Beyond 10%. *iScience* (2018) doi:10.1016/j.isci.2018.10.026.
 55. Vadrucci, R., Weder, C. & Simon, Y. C. Organogels for low-power light upconversion. *Mater. Horiz.* **2**, 120–124 (2015).
 56. Raišys, S., Kazlauskas, K., Juršėnas, S. & Simon, Y. C. The Role of Triplet Exciton Diffusion in Light-Upconverting Polymer Glasses. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **8**, 15732–15740 (2016).
 57. Singh-Rachford, T. N. & Castellano, F. N. Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation. *Coord. Chem. Rev.* **254**, 2560–2573 (2010).
 58. Rothe, C. & Monkman, A. P. Triplet exciton migration in a conjugated polyfluorene. *Phys. Rev. B* **68**, (2003).
 59. Gray, V., Dzebo, D., Abrahamsson, M., Albinsson, B. & Moth-Poulsen, K. Triplet–triplet annihilation photon-upconversion: towards solar energy applications. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 10345–10352 (2014).
 60. Zheng, C.-J. *et al.* Highly efficient non-doped deep-blue organic light-emitting diodes based on anthracene derivatives. *J. Mater. Chem.* **20**, 1560 (2010).
 61. Kim, B. *et al.* Synthesis and electroluminescence properties of highly efficient blue fluorescence emitters using dual core chromophores. *J Mater Chem C* **1**, 432–440 (2013).
 62. Huang, Y. *et al.* High efficiency non-doped deep-blue and fluorescent/phosphorescent white organic light-emitting diodes based on an anthracene derivative. *Synth. Met.* **203**, 49–53 (2015).
 63. Richert, R. & Bässler, H. Dispersive triplet excitation transport in organic glasses. *J. Chem. Phys.* **84**, 3567–3572 (1986).
 64. Jankus, V., Winscom, C. & Monkman, A. P. Dynamics of triplet migration in films of *N*, *N'*-diphenyl-*N*, *N'*-bis(1-naphthyl)-1, 1'-biphenyl-4, 4''-diamine. *J. Phys. Condens. Matter* **22**, 185802 (2010).
 65. Rudenko, A. I. & Bässler, H. Spectral diffusion in random media: a master equation approach. *Chem. Phys. Lett.* **182**, 581–587 (1991).

66. Ries, B., Bäessler, H., Grünewald, M. & Movaghar, B. Monte Carlo study of relaxation and diffusion in glassy systems. *Phys. Rev. B* **37**, 5508–5517 (1988).
67. Bäessler, H. Localized states and electronic transport in single component organic solids with diagonal disorder. *Phys. Status Solidi B* **107**, 9–54 (1981).
68. Chen, M. *et al.* A Unique Blend of 2-Fluorenyl-2-anthracene and 2-Anthryl-2-anthracene Showing White Emission and High Charge Mobility. *Angew. Chem. Int. Ed.* **56**, 722–727 (2017).
69. Schütz, M. & Schmidt, R. Deactivation of 9,9'-Bianthryl in Solution Studied by Photoacoustic Calorimetry and Fluorescence. *J. Phys. Chem.* **100**, 2012–2018 (1996).
70. Nagasawa, Y. *et al.* Ultrafast Charge Transfer Process of 9,9'-Bianthryl in Imidazolium Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **112**, 15758–15765 (2008).
71. Nishiyama, K. *et al.* Electronic Structures of 9,10-Anthrylene Dimers and Trimers in Solution: Formation of Charge Separation States Depending on Alkyl Substituent Groups. *J. Phys. Chem. A* **102**, 2934–2943 (1998).
72. F. Schneider and E. Lippert, Ber. Bunsenges. Phys. Chem. **74**, 624 (1970).
73. Mataga, N., Yao, H. & Okada, T. Charge-Transfer Rates in Symmetric and Symmetry-Disturbed Derivatives of 9,9'-Bianthryl. **4**.
74. Beens, H. & Weller, A. Solvent dependence of the emission from species consisting of two identical moieties. *Chem. Phys. Lett.* **3**, 666–668 (1969).
75. Kovalenko, S. A., Pérez Lustres, J. L., Ernsting, N. P. & Rettig, W. Photoinduced Electron Transfer in Bianthryl and Cyanobianthryl in Solution: The Case for a High-Frequency Intramolecular Reaction Coordinate. *J. Phys. Chem. A* **107**, 10228–10232 (2003).
76. Lueck, Horst., Windsor, M. W. & Rettig, Wolfgang. Pressure dependence of the kinetics of photoinduced intramolecular charge separation in 9,9'-bianthryl monitored by picosecond transient absorption: comparison with electron transfer in photosynthesis. *J. Phys. Chem.* **94**, 4550–4559 (1990).
77. Piet, J. J., Schuddeboom, W., Wegewijs, B. R., Grozema, F. C. & Warman, J. M. Symmetry Breaking in the Relaxed S₁ Excited State of Bianthryl Derivatives in Weakly Polar Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **123**, 5337–5347 (2001).

78. Grabner, G., Rechthaler, K. & Köhler, G. Two-State Model for the Photophysics of 9,9'-Bianthryl. Fluorescence, Transient-Absorption, and Semiempirical Studies †. *J. Phys. Chem. A* **102**, 689–696 (1998).
79. Mataga, N., Nishikawa, S. & Okada, T. Torsional relaxations from perpendicular to tilted configurations in the intramolecular charge transfer of excited 9,9'-bianthryl as studied by femtosecond-picosecond time-resolved absorption spectral measurements in solution. *Chem. Phys. Lett.* **257**, 327–332 (1996).
80. Li, X., Liang, M., Chakraborty, A., Kondo, M. & Maroncelli, M. Solvent-Controlled Intramolecular Electron Transfer in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **115**, 6592–6607 (2011).
81. Takeuchi, E. *et al.* Sub-100 fs Charge Separation and Subsequent Diffusive Solvation Observed for Asymmetric Bianthryl Derivative in Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. C* **120**, 14502–14512 (2016).
82. Nagasawa, Y. *et al.* Dynamic Stokes Shift of 9,9'-Bianthryl in Ionic Liquids: A Temperature Dependence Study. *J. Phys. Chem. C* **113**, 11868–11876 (2009).
83. Catalán, J., Díaz, C., López, V., Pérez, P. & Claramunt, R. M. The TICT Mechanism in 9,9'-Biaryl Compounds: Solvatochromism of 9,9'-Bianthryl, *N*-(9-Anthryl)carbazole, and *N,N'*-Bicarbazyl. *J. Phys. Chem.* **100**, 18392–18398 (1996).
84. Grozema, F. C. *et al.* QM/MM Study of the Role of the Solvent in the Formation of the Charge Separated Excited State in 9,9'-Bianthryl. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 11019–11028 (2005).
85. Scholes, G. D., Fournier, T., Parker, A. W. & Phillips, D. Solvation and intramolecular reorganization in 9,9'-bianthryl: Analysis of resonance Raman excitation profiles and *ab initio* molecular orbital calculations. *J. Chem. Phys.* **111**, 5999–6010 (1999).
86. Hashimoto, S., Yabushita, A., Kobayashi, T., Okamura, K. & Iwakura, I. Direct observation of the change in transient molecular structure of 9,9'-bianthryl using a 10 fs pulse UV laser. *Chem. Phys.* **512**, 128–134 (2018).
87. Demchenko, A. P. & Sytnik, A. I. Solvent reorganizational red-edge effect in intramolecular electron transfer. *Proc. Natl. Acad. Sci.* **88**, 9311–9314 (1991).
88. Kang, T. J. *et al.* Dynamic Solvent Effects in the Electron-Transfer Kinetics of S, Sianthryls. 8.
89. Kang, T. J., Jarzeba, W., Barbara, P. F. & Fonseca, T. A photodynamical model for the excited state electron transfer of bianthryl and related molecules. *Chem. Phys.* **149**, 81–95 (1990).

90. Natarajan, P. & Schmittel, M. Photoluminescence, Redox Properties, and Electrogenerated Chemiluminescence of Twisted 9,9'-Bianthryls. *J. Org. Chem.* **78**, 10383–10394 (2013).
91. Piet, J. J., Warman, J. M., Baumgarten, M. & Müllen, K. Dipolar Excitonic States of Oligo-Anthrylenes †. *J. Phys. Chem. A* **106**, 2318–2321 (2002).
92. Li, Z. *et al.* Easily available, low-cost 9,9'-bianthracene derivatives as efficient blue hosts and deep-blue emitters in OLEDs. *Org. Electron.* **66**, 24–31 (2019).
93. Pu, Y.-J. *et al.* Absence of delayed fluorescence and triplet–triplet annihilation in organic light emitting diodes with spatially orthogonal bianthracenes. *J. Mater. Chem. C* **7**, 2541–2547 (2019).
94. Li, Z. *et al.* An ambipolar 3,3'-dimethyl-9,9'-bianthracene derivative as a blue host material for high-performance OLEDs. *RSC Adv* **7**, 49125–49132 (2017).
95. Yu, Y. *et al.* Fluorinated 9,9'-bianthracene derivatives with twisted intramolecular charge-transfer excited states as blue host materials for high-performance fluorescent electroluminescence. *J Mater Chem C* **2**, 9375–9384 (2014).
96. Jhulki, S. *et al.* Nitrogen-Free Bifunctional Bianthryl Leads to Stable White-Light Emission in Bilayer and Multilayer OLED Devices. *ACS Omega* **3**, 1416–1424 (2018).
97. Hu, J.-Y. *et al.* Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **24**, 2064–2071 (2014).
98. Jian-Feng, L., Wen-Li, C., Chun-Lan, T., Gu-Ping, O. & Fu-Jia, Z. Synthesis, Characterization of 9, 9'-Bianthracene and Fabrication of 9, 9'-Bianthracene Field-Effect Transistors. *Chin. Phys. Lett.* **25**, 4476–4479 (2008).
99. Xue, P. *et al.* Reversible mechanochromic luminescence of phenothiazine-based 10,10'-bianthracene derivatives with different lengths of alkyl chains. *J. Mater. Chem. C* **3**, 1018–1025 (2015).
100. Wiberg, K. B. Properties of Some Condensed Aromatic Systems. *J. Org. Chem.* **62**, 5720–5727 (1997).
101. Portella, G., Poater, J. & Solà, M. Assessment of Clar's aromatic π -sextet rule by means of PDI, NICS and HOMA indicators of local aromaticity. *J. Phys. Org. Chem.* **18**, 785–791 (2005).
102. Solà, M. Forty years of Clar's aromatic π -sextet rule. *Front. Chem.* **1**, (2013).

103. Notario, R. & Abboud, J.-L. M. Probing the Limits of Resonance Stabilization. The Case of Linear Polyacenes. *J. Phys. Chem. A* **102**, 5290–5297 (1998).
104. Schleyer, P. von R., Manoharan, M., Jiao, H. & Stahl, F. The Acenes: Is There a Relationship between Aromatic Stabilization and Reactivity? *Org. Lett.* **3**, 3643–3646 (2001).
105. Fudickar, W. & Linker, T. Why Triple Bonds Protect Acenes from Oxidation and Decomposition. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 15071–15082 (2012).
106. Maliakal, A., Raghavachari, K., Katz, H., Chandross, E. & Siegrist, T. Photochemical Stability of Pentacene and a Substituted Pentacene in Solution and in Thin Films. *Chem. Mater.* **16**, 4980–4986 (2004).
107. Mondal, R., Adhikari, R. M., Shah, B. K. & Neckers, D. C. Revisiting the Stability of Hexacenes. *Org. Lett.* **9**, 2505–2508 (2007).
108. Tönshoff, C. & Bettinger, H. F. Photogeneration of Octacene and Nonacene. *Angew. Chem. Int. Ed.* **49**, 4125–4128 (2010).
109. Zade, S. S. *et al.* Products and Mechanism of Acene Dimerization. A Computational Study. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 10803–10816 (2011).
110. Einholz, R. *et al.* Heptacene: Characterization in Solution, in the Solid State, and in Films. *J. Am. Chem. Soc.* **139**, 4435–4442 (2017).
111. Fu, Y., Zhang, J., Zeng, T., Huang, Z. & Cao, W. The synthesis and properties study of 6,13-diphenylpentacene. *Sci. Bull.* **53**, 2607–2611 (2008).
112. Zhang, J., Pawle, R. H., Haas, T. E. & Thomas, S. W. Combining Electronic and Steric Effects for Highly Stable Unsymmetric Pentacenes. *Chem. - Eur. J.* **20**, 5880–5884 (2014).
113. Zhang, L. *et al.* Bistetracene: An Air-Stable, High-Mobility Organic Semiconductor with Extended Conjugation. *J. Am. Chem. Soc.* **136**, 9248–9251 (2014).
114. Payne, M. M., Parkin, S. R., Anthony, J. E., Kuo, C.-C. & Jackson, T. N. Organic Field-Effect Transistors from Solution-Deposited Functionalized Acenes with Mobilities as High as $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 4986–4987 (2005).
115. Stevens, L. A. *et al.* Temperature-Mediated Polymorphism in Molecular Crystals: The Impact on Crystal Packing and Charge Transport. *Chem. Mater.* **27**, 112–118 (2015).

116. Kim, C.-H. *et al.* Difluorinated 6,13-Bis(triisopropylsilylethynyl)pentacene: Synthesis, Crystallinity, and Charge-Transport Properties. *ChemPhysChem* **16**, 1251–1257 (2015).
117. Payne, M. M., Parkin, S. R. & Anthony, J. E. Functionalized Higher Acenes: Hexacene and Heptacene. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 8028–8029 (2005).
118. Swartz, C. R. *et al.* Synthesis and Characterization of Electron-Deficient Pentacenes. *Org. Lett.* **7**, 3163–3166 (2005).
119. Li, J. *et al.* N-Heteroheptacenequinone and N-heterononacenequinone: synthesis, physical properties, crystal structures and photoelectrochemical behaviors. *J. Mater. Chem. C* **3**, 9877–9884 (2015).
120. Ahmed, E., Briseno, A. L., Xia, Y. & Jenekhe, S. A. High Mobility Single-Crystal Field-Effect Transistors from Bisindoloquinoline Semiconductors. *J. Am. Chem. Soc.* **130**, 1118–1119 (2008).
121. Miasojedovas, A. *et al.* Concentration effects on emission of bay-substituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix. *Dyes Pigments* **92**, 1285–1291 (2012).
122. Black, H. T., Liu, S. & Sheares Ashby, V. Synthesis, Crystal Structures, and Electronic Properties of Nonlinear Fused Thienoacene Semiconductors. *Org. Lett.* **13**, 6492–6495 (2011).
123. Mei, J., Diao, Y., Appleton, A. L., Fang, L. & Bao, Z. Integrated Materials Design of Organic Semiconductors for Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **135**, 6724–6746 (2013).
124. Anthony, J. E. The Larger Acenes: Versatile Organic Semiconductors. *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 452–483 (2008).
125. Allard, S., Forster, M., Souharce, B., Thiem, H. & Scherf, U. Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angew. Chem. Int. Ed.* **47**, 4070–4098 (2008).
126. Watanabe, M. *et al.* The synthesis, crystal structure and charge-transport properties of hexacene. *Nat. Chem.* **4**, 574–578 (2012).
127. Jurchescu, O. D., Baas, J. & Palstra, T. T. M. Effect of impurities on the mobility of single crystal pentacene. *Appl. Phys. Lett.* **84**, 3061–3063 (2004).
128. Takimiya, K., Osaka, I., Mori, T. & Nakano, M. Organic Semiconductors Based on [1]Benzothieno[3,2-*b*][1]benzothiophene Substructure. *Acc. Chem. Res.* **47**, 1493–1502 (2014).

129. Niimi, K., Kang, M. J., Miyazaki, E., Osaka, I. & Takimiya, K. General Synthesis of Dinaphtho[2,3- *b*:2',3'- *f*]thieno[3,2- *b*]thiophene (DNTT) Derivatives. *Org. Lett.* **13**, 3430–3433 (2011).
130. Niimi, K., Shinamura, S., Osaka, I., Miyazaki, E. & Takimiya, K. Dianthra[2,3- *b*:2',3'- *f*]thieno[3,2- *b*]thiophene (DATT): Synthesis, Characterization, and FET Characteristics of New π -Extended Heteroarene with Eight Fused Aromatic Rings. *J. Am. Chem. Soc.* **133**, 8732–8739 (2011).
131. Ogawa, Y. *et al.* Asymmetric Alkylthienyl Thienoacenes Derived from Anthra[2,3- *b*]thieno[2,3- *d*]thiophene for Solution-Processable Organic Semiconductors. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **9**, 9902–9909 (2017).
132. Levick, M. T. *et al.* A Sm(II)-Mediated Cascade Approach to Dibenzoindolo[3,2- *b*]carbazoles: Synthesis and Evaluation. *Org. Lett.* **16**, 2292–2295 (2014).
133. Kraft, U. *et al.* Low-Voltage Organic Transistors Based on Tetraceno[2,3- *b*]thiophene: Contact Resistance and Air Stability. *Chem. Mater.* **27**, 998–1004 (2015).
134. Lee, S. *et al.* Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Appl. Phys. Lett.* **88**, 162109 (2006).
135. Ogawa, Y. *et al.* Synthesis, crystal structure, and FET characteristics of thieno[2,3-*b*]thiophene-based bent-thienoacenes. *Tetrahedron Lett.* **58**, 963–967 (2017).
136. Xia, D. *et al.* Solution-Processable n-Type Organic Semiconductors Based on Angular-Shaped 2-(12 *H*-Dibenzofluoren-12-ylidene)malononitrilediimide. *Org. Lett.* **17**, 3074–3077 (2015).
137. Shen, Y. & Chen, C.-F. Helicenes: Synthesis and Applications. *Chem. Rev.* **112**, 1463–1535 (2012).
138. Kötzner, L., Webber, M. J., Martínez, A., De Fusco, C. & List, B. Asymmetric Catalysis on the Nanoscale: The Organocatalytic Approach to Helicenes. *Angew. Chem. Int. Ed.* n/a-n/a (2014) doi:10.1002/anie.201400474.
139. Nakahara, K. *et al.* Furan fused V-shaped organic semiconducting materials with high emission and high mobility. *Chem Commun* **50**, 5342–5344 (2014).
140. De, P. K. & Neckers, D. C. Sulfur Containing Stable Unsubstituted Heptacene Analogs. *Org. Lett.* **14**, 78–81 (2012).

141. Pho, T. V. *et al.* *N*-Alkyldinaphthocarbazoles, Azaheptacenes, for Solution-Processed Organic Field-Effect Transistors. *J. Am. Chem. Soc.* **134**, 18185–18188 (2012).
142. Okamoto, T. *et al.* V-Shaped Organic Semiconductors With Solution Processability, High Mobility, and High Thermal Durability. *Adv. Mater.* **25**, 6392–6397 (2013).
143. de Mello, J. C., Wittmann, H. F. & Friend, R. H. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Adv. Mater.* **9**, 230–232 (1997).
144. Gaussian 09, Revision D.01, M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2016.
145. Amesz, J. & Hoff, A. J. *Biophysical Techniques in Photosynthesis*. (Kluwer Academic Publishers, 2004).
146. Kühn, O. & Wöste, L. *Analysis and control of ultrafast photoinduced reactions*. (Springer, 2007).
147. Serevičius, T. *et al.* Triplet–Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives: The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion. *J. Phys. Chem. C* **121**, 8515–8524 (2017).
148. Kukhta, A. V., Kukhta, I. N., Kukhta, N. A., Neyra, O. L. & Meza, E. DFT study of the electronic structure of anthracene derivatives in their neutral, anion and cation forms. *J. Phys. B At. Mol. Opt. Phys.* **41**, 205701 (2008).
149. Nijegorodov, N., Luhanga, P. V. C., Nkoma, J. S. & Winkoun, D. P. The influence of planarity, rigidity and internal heavy atom upon fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant

- in molecules with the biphenyl basis. *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **64**, 1–5 (2006).
150. Park, J. K. *et al.* Highly efficient blue-emitting materials based on 10-naphthylanthracene derivatives for OLEDs. *Org. Electron.* **11**, 905–915 (2010).
151. Wan, W. *et al.* Novel blue luminescent materials for organic light-emitting diodes based on C9-fluorenyl anthracenes. *Dyes Pigments* **96**, 642–652 (2013).
152. Wang, Z.-Q. *et al.* High-color-purity and high-efficiency non-doped deep-blue electroluminescent devices based on novel anthracene derivatives. *New J Chem* **36**, 662–667 (2012).
153. Pu, Y.-J., Kamiya, A., Nakayama, K. & Kido, J. Arylamino-9,10-diphenylanthracenes for organic light emitting devices. *Org. Electron.* **11**, 479–485 (2010).
154. Chang, Y.-C. *et al.* New carbazole-substituted anthracene derivatives based non-doped blue light-emitting devices with high brightness and efficiency. *Dyes Pigments* **99**, 577–587 (2013).
155. Padhye, M. R., McGlynn, S. P. & Kasha, M. Lowest Triplet State of Anthracene. *J. Chem. Phys.* **24**, 588–594 (1956).
156. Uejima, M., Sato, T., Yokoyama, D., Tanaka, K. & Park, J.-W. Quantum yield in blue-emitting anthracene derivatives: vibronic coupling density and transition dipole moment density. *Phys Chem Chem Phys* **16**, 14244–14256 (2014).
157. Aydemir, M. *et al.* High efficiency OLEDs based on anthracene derivatives: The impact of electron donating and withdrawing group on the performance of OLED. *Org. Electron.* **30**, 149–157 (2016).
158. Davydov, A. S. *Theory of Molecular Excitons.* (1971).
159. Wang, C., Dong, H., Jiang, L. & Hu, W. Organic semiconductor crystals. *Chem. Soc. Rev.* **47**, 422–500 (2018).
160. Zhang, X., Dong, H. & Hu, W. Organic Semiconductor Single Crystals for Electronics and Photonics. *Adv. Mater.* 1801048 (2018) doi:10.1002/adma.201801048.
161. Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **43**, 429–439 (2010).
162. Jurczok, M., Plaza, P., Martin, M. M., Meyer, Y. H. & Rettig, W. Excited state relaxation paths in 9,9H-bianthryl and 9-carbazolylanthracene: a sub-ps transient absorption study. *Chem. Phys.* **11** (2000).

163. Jurczok, M., Plaza, P., Rettig, W. & Martin, M. M. Ultrafast electron transfer in acceptor substituted bianthryl derivatives. *Chem. Phys.* **256**, 137–148 (2000).
164. You, X., Chaudhari, M. I., Rempe, S. B. & Pratt, L. R. Dielectric Relaxation of Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **120**, 1849–1853 (2016).
165. Rosenthal, S. J., Xie, X., Du, M. & Fleming, G. R. Femtosecond solvation dynamics in acetonitrile: Observation of the inertial contribution to the solvent response. *J. Chem. Phys.* **95**, 4715–4718 (1991).
166. Mondal, R., Shah, B. K. & Neckers, D. C. Photogeneration of Heptacene in a Polymer Matrix. *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 9612–9613 (2006).

CURRICULUM VITAE

Vardas, pavardė Regimantas Komskis
Gimimo data 1989/02/10
El. paštas regimantas.komskis@ff.vu.lt,
regimantas.komskis@gmail.com .

Išsilavinimas

- Nuo 2008 iki 2012 *Taikomosios fizikos bakalauras,*
Fizikos fakultetas,
Vilniaus universitetas
- Nuo 2012 iki 2014 *Optoelektronikos medžiagų ir technologijų*
magistras,
Fizikos fakultetas,
Vilniaus universitetas
- Nuo 2014 iki 2018 *Medžiagų inžinerijos mokslų doktorantūra,*
(Technologijos mokslai)
Fizikos fakultetas,
Vilniaus universitetas

Darbo patirtis

- Nuo 2014 iki 2015 *Inžinierius,*
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas,
Vilniaus universitetas
- Nuo 2015 *Jaunesnysis mokslo darbuotojas*
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas,
Vilniaus universitetas

Dalyvavimas moksliniuose projektuose

- Nuo 2014-01-07 „Nauji lanksčios struktūros bifluoreno
iki 2015-04-30 junginiai optoelektronikos pramonei“
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas
Projekto specialistas

- Nuo 2014-11-26 ES SF visuotinės dotacijos projektas
Iki 2015-07-31 „Multifunkcinių molekulinų sistemų fotofizikinių savybių valdymas“
Vyresnysis inžinierius
- Nuo 2018-10-01 "Diazinų dariniai - trečios kartos spinduoliai
Iki 2018-12-31 organinei optoelektronikai"
Chemijos ir geomokslų fakultetas, Chemijos institutas
Vyresnysis specialistas
- Nuo 2017-09-06 LMT projekto
Iki 2019-12-31 "Perovskitų lazeris"
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas
Jaunesnysis mokslo darbuotojas
- Nuo 2018-01-08 "Pažangių optoelektronikos medžiagų kūrimas
taikant išmaniają molekulių inžineriją"
Fotonikos ir nanotechnologijų institutas
Jaunesnysis mokslo darbuotojas

PUBLIKACIJŲ DARBO TEMA SĄRAŠAS IR JŲ KOPIJOS/ LIST
OF PUBLICATIONS AND THEIR COPIES

- P1. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas. "Non-symmetric 9, 10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties." *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, (15), 7089-7101 (2014).
- P2. T. Serevičius, R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, G. Kreiza, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, V. Jankus, A. Monkman, S. Juršėnas. „Triplet–Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives: The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion“. *J. Phys. Chem. C*, 121 (15), 8515–8524 (2017).
- P3. R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, P. Baronas, T. Serevičius, S. Juršėnas. „Suppression of charge transfer states in aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives“, *J. Phys. Chem. C* 123, (45), 27344-27354 (2019).
- P4. R. Rimkus, S. Tumkevicius, T. Serevicius, R. Komskis, P. Adomenas, A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Jursenas. „Heterocyclic heptacene analogs – 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles as charge transport materials“, *Dyes and Pigments* 124, 133 - 144 (2016).

P1 publikacija/P1 publication

Non-symmetric 9, 10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties

T. Serevičius, **R. Komskis**, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, V. Jankauskas,
A. Gruodis, K. Kazlauskas, S. Juršėnas

Physical Chemistry Chemical Physics 16, (15), 7089-7101 (2014)

DOI:10.1039/C4CP00236A

Reproduced from Ref. *Physical Chemistry Chemical Physics* 16, (15), 7089-7101 (2014), with permission from the PCCP Owner Societies.
Perspausdinta su *Royal Society of Chemistry* leidyklos leidimu

Non-symmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties†

Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2014, 16, 7089

Tomas Serevičius,*^a Regimantas Komskis,^a Povilas Adomėnas,^b Ona Adomėnienė,^b Vygintas Jankauskas,^c Alytis Gruodis,^d Karolis Kazlauskas^b and Saulius Juršėnas^a

Realization of efficient deep-blue anthracene-based emitters with superior film-forming and charge transport properties is challenging. A series of non-symmetric 9,10-diphenylanthracenes (DPA) with phenyl and pentyl moieties at the 2nd position and alkyl groups at *para* positions of the 9,10-phenyls were synthesized and investigated. The non-symmetric substitution at the 2nd position enabled to improve film forming properties as compared to those of the unsubstituted DPA and resulted in glass transition temperatures of up to 92 °C. Small-sized and poorly conjugated substituents allowed to preserve emission in the deep blue range (<450 nm). Substitution at the 2nd position enabled to achieve high fluorescence quantum yields (up to 0.7 in solution, and up to 0.9 in the polymer host), although it caused an up to 10-fold increase in the intersystem crossing rate as compared to that of the unsubstituted DPA. Further optimization of the film forming properties achieved by varying the length of the alkyl groups attached at the 9,10-phenyls enabled to attain very high hole drift mobilities ($\sim 5 \times 10^{-3} - 1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) in the solution-processed amorphous films of the DPA compounds.

Received 16th January 2014.
Accepted 14th February 2014

DOI: 10.1039/c4cp00236a

www.rsc.org/pccp

Introduction

Anthracene derivatives nowadays are used in a large variety of chemical, photophysical and medical applications. The most important applications encompass fluorescence probes and chemosensors,¹ anticancer agents,² efficient organic scintillators³ as well as numerous optoelectronic devices including anthracene-based thin-film transistors,^{4–6} solar cells,^{7,8} and organic light-emitting diodes (OLEDs).^{9–15} The liquid anthracenes are believed to have prospects for future applications such as low-power color-tunable and light upconversion devices.^{16–18} Owing to the high stability and high-efficiency deep-blue fluorescence of anthracene compounds they were found to be particularly attractive for OLED applications.¹⁹ Recently, the interest in anthracenes has risen even more because of the demonstration of OLED efficiency boosting

capabilities *via* utilization of triplet–triplet annihilation (or triplet fusion)^{12,14} and thermally-activated delayed fluorescence.¹⁵ The latter phenomenon enabled to achieve a very high external quantum efficiency (16.5%) in anthracene-based OLED.

Generally, the unsubstituted anthracene is of less practical use in optoelectronics as it suffers from low fluorescence quantum yield (30%) in solution and ready crystallization in the films.¹ To overcome these shortcomings structural modifications of anthracene are commonly used. The most popular way to evade a high intersystem crossing rate is an introduction of various substituents into the 9th and 10th positions of molecular anthracene. This substitution enhances the strength of an allowed optical transition $S_0 \rightarrow S_1$ with the transition dipole moment lying along the short axis of the anthracene molecule.^{20,21} A well-known 9,10-diphenylanthracene (DPA) serves as a nice example of such enhancement boosting fluorescence quantum efficiency up to 95%.²² Although out-of-plane twisted 9,10-phenyl moieties cause only a minimal decrease in the emission energy, which is important for preserving emission in the deep-blue range, they are insufficient to prevent crystallization of DPA films. The crystallization is detrimental as it severely limits the efficiency of OLED devices.²³ It was demonstrated that film forming properties of DPA can be improved either by introducing more bulky aryl-based substituents at the 9th and 10th positions^{9,11} or by

^a Institute of Applied Research, Vilnius University, Saulėtekio 9-III, LT-10222 Vilnius, Lithuania. E-mail: tomas.serevicius@ff.stud.vu.lt; Fax: +370 5 2366059; Tel: +370 5 2366028

^b Fine Synthesis Ltd, Kaubarjū g. 201E, LT-03225 Vilnius, Lithuania

^c Department of Solid State Electronics, Vilnius University, Saulėtekio 9-III, LT-10222 Vilnius, Lithuania

^d Department of General Physics and Spectroscopy, Vilnius University, Saulėtekio 9-III, LT-10222 Vilnius, Lithuania

† Electronic supplementary information (ESI) available. See DOI: 10.1039/c4cp00236a

incorporating additional moieties at the 2nd and 6th positions.^{24,25} Unfortunately, most of the DPA derivatives subjected to such modifications and exhibiting a glassy state showed poor hole drift mobility (μ_h), in the order of 10^{-7} cm V^{-1} s $^{-1}$.^{26,27} Nevertheless, observations of remarkably higher μ_h for a few DPA derivatives were also reported.²⁸ For instance, DPA functionalized with arylamino²⁹ or pyridine³⁰ moieties resulted in carrier drift mobilities exceeding 10^{-3} cm 2 V $^{-1}$ s $^{-1}$. However, the downside of the bulky aromatic substituents was the extension of the π -conjugated electron system, which shifted the compound emission to longer wavelengths (>450 nm). Therefore, one of the challenges from the optoelectronic application point of view could be the realization of anthracene-based deep-blue emitters featuring fluorescence efficiencies close to DPA, though, in contrast to DPA, demonstrating good film forming properties and high carrier drift mobilities. Excellent emission and charge transport properties realized in the same functional layer accompanied with solution processability could make the anthracene emitters promising for simplified architecture deep-blue OLEDs.

To this end, a series of structurally modified non-symmetric 9,10-diphenylanthracene derivatives (Fig. 1) were synthesized and investigated. To enhance film forming properties of the DPA derivatives they were non-symmetrically substituted at the 2nd position by using either phenyl or pentyl moiety. The impact of different length alkyl groups attached at the *para* position of 9,10-phenyls on the fluorescence efficiency, concentration quenching and carrier drift mobility was also studied. The influence of various substituents on the electron density distribution in molecular orbitals, the energy spectrum of singlet and triplet manifolds, and oscillator strengths of the studied DPA derivatives was evaluated by density functional theory calculations, which were compared with experimental data.

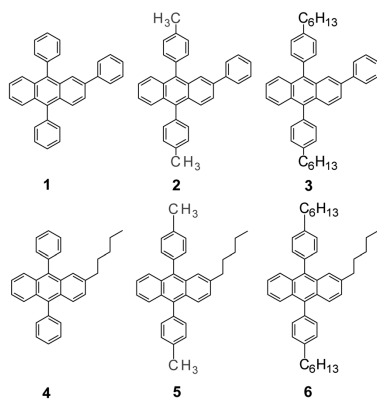


Fig. 1 Chemical structures of the DPA derivatives studied in this work.

Experimental methods

Instrumentation

1H , ^{13}C NMR spectra were measured using BRUKER ASCEND 400 (400 MHz) and Varian Unity Inova 300 (300 MHz) spectrometers. Purity of the synthesized materials was analyzed using Agilent Technologies 6890N Network GC System and Agilent Technologies 7890C GC systems gas chromatographs. Mass spectra were set using the Agilent Technologies 5975C gas chromatograph/mass selective detector (GC/MSD) system with the triple-axis detector. HRMS mass spectrometry analyses were carried out on a quadrupole, time-of-flight mass spectrometer (micrOTOF-Q II, Bruker Daltonik GmbH). Melting points of the materials were determined using the Thermo Scientific 9100 apparatus. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using the DSC 8500 (PerkinElmer) thermal analysis system at a heating-cooling rate of 10 °C min $^{-1}$ under nitrogen flow. Optical properties of the DPA derivatives were assessed in dilute 10^{-6} M tetrahydrofuran (THF) solutions and wet-casted films prepared from 5×10^{-3} M THF solutions. Absorption spectra were recorded on a UV-Vis-NIR Lambda 950 spectrophotometer (Perkin-Elmer). Fluorescence of the investigated compounds was excited by a 365 nm wavelength light from a Xe lamp (FWHM < 10 meV) and measured using a back-thinned CCD spectrometer PMA-11 (Hamamatsu) at room temperature. Fluorescence transients were measured using a time-correlated single photon counting system PicoHarp 300 (PicoQuant) utilizing a semiconductor diode laser (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps, emission wavelength 375 nm) as an excitation source. Fluorescence quantum yields (Φ_F) of the solutions were estimated using the integrated sphere method.³¹ An integrating sphere (Sphere Optics) coupled to the CCD spectrometer *via* optical fiber was also employed to measure Φ_F of the films. Fluorescence concentration quenching effects of the DPA derivatives were analyzed by dispersing molecules in an inert polymer (polystyrene, PS) matrix and estimating Φ_F dynamics vs. molecule concentration in the range of 0.1–100 wt%. The DPA derivatives dispersed in polystyrene films were prepared by dissolving the DPA derivatives and PS at appropriate ratios in THF solutions and then wet-casting the solutions on quartz substrates. Cyclic voltammetry experiments were performed on the EdaQ ER466 Integrated Potentiostat System. Platinum wire, glassy carbon disk [\varnothing 1.6 mm, \varnothing 3.0 mm], and Ag/AgCl were used as counter, working, and reference electrodes, respectively. In all cases, CV experiments were performed in DMF (*N,N*-dimethylformamide) with tetrabutylammonium perchlorate – as the supporting electrolyte (0.1 M) under Ar flow; concentrations of compounds were 0.002 M. The scan rate was 50 mV s $^{-1}$. Carrier drift mobility in the wet-casted neat films was measured by the xerographic time of flight (XTOF) method.^{32–34} The samples for the charge carrier mobility measurements were prepared as described earlier.³⁵ The film thickness was in the range of 3–6 μ m. The ionization potentials (I_p) of the compound films were measured by the electron photoemission in air method as described elsewhere.³⁶

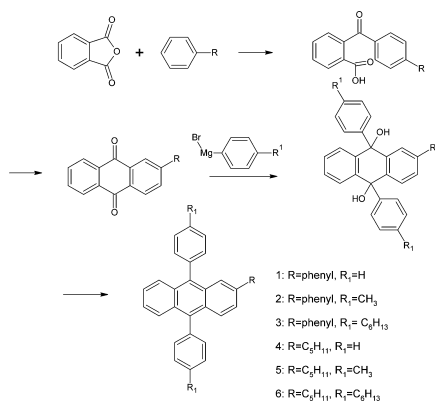


Fig. 2 The synthesis scheme of the DPA derivatives 1–6.

Materials

The DPA derivatives 1–6 (see Fig. 1) were prepared according to the scheme presented in Fig. 2. A substituted benzene was acylated using phthalic anhydride, the resulting substituted benzoylbenzoic acid underwent an intramolecular cyclization upon the action of an inorganic acid, which led to the formation of 2-substituted anthraquinone. It reacted with arylmagnesium bromide; the resulting 9,10-diaryl-9,10-dihydroxydihydroanthracene was reduced, thus forming 2,9,10-trisubstituted anthracene.

(4-Phenylbenzoyl)-2-benzenecarboxylic acid. A 2 L glass bulb equipped with mechanical stirrer, thermometer and reflux condenser was placed in an ice bath and charged with 1.2 L dichloroethane, then cooled down to 0–5 °C. While stirring 139 g (0.9 mol) biphenyl, 120 g (0.9 mol) aluminium trichloride and 133 g (0.9 mol) phthalic anhydride were added at such a rate that the temperature remained within the 0 to +5 °C range. After all the reagents were introduced, the mixture was stirred for 0.5 h, then the ice bath was changed to a water bath and heated up to +40 °C. 120 g (0.9 mol) of aluminium chloride was added portionwise and the temperature kept in the 40–45 °C range. The hydrogen chloride released through the reflux condenser was absorbed in the sodium hydroxide solution. After all the aluminium chloride had been introduced, the reaction mixture was stirred at the same 40–45 °C for 2 h, then poured into an ice and 0.2 L hydrochloric acid mixture. The solid product was filtered off, washed three times with water and dried at 100 °C. 253 g of 2-(4-phenylbenzoyl)benzenecarboxylic acid was obtained, which was used in the next step without additional purification.

2-Phenylanthraquinone. A 2 L glass bulb was charged with 800 g of polyphosphoric acid and heated up to 160 °C, then in 20 min, 253 g (0.836 mol) of 2-(4-phenylbenzoyl)benzenecarboxylic acid was added and stirred for 4.5 h at 160–166 °C.

After this the mixture was cooled down to +140 °C and poured into 5 L of hot water and left for a night to cool down. The mixture was filtered, the solid was placed into a 10% aqueous potassium hydroxide solution, the mixture boiled for 0.5 h, filtered, the solid washed with water and filtered again. The solid was extracted with 1.3 L of toluene, concentrated; the remainder was distilled under vacuum, b.p. 220–275 °C/1 Torr. 126 g (0.443 mol) 2-phenylanthraquinone was obtained, yield 53%. M.p. 162–163 °C.

2-Pentylanthraquinone. 2-Pentylanthraquinone was prepared in a similar way; just the cyclization of 2-(4-pentylbenzoyl)benzenecarboxylic acid was carried out not in polyphosphoric acid, but in 5% oleum at 80 °C. M.p. 85 °C.

2-Pentyl-9,10-bis(4-methylphenyl)anthracene. A round 250 mL glass bulb was charged with 3.19 g (0.131 mol) magnesium powder and 100 mL dry tetrahydrofuran. 21.4 g (0.125 mol) 4-bromotoluene was added dropwise with constant stirring, then refluxed for 3 h till most of the magnesium dissolved. A solution of 3.5 g (0.0125 mol) 2-pentylanthraquinone in 30 mL tetrahydrofuran was added to this mixture dropwise at room temperature, then the resulting mixture was refluxed for 4 h. The mixture was cooled down to room temperature and poured into a saturated aqueous solution of ammonium chloride. The mixture was extracted using dichloromethane, then an organic layer separated and was evaporated.

To the residue 17 g (0.102 mol) potassium iodide, 14.7 g (0.167 mol) sodium dihydrophosphite and 50 mL anhydrous acetic acid were added and the whole mixture was heated at reflux for 3 h. The mixture was poured into water, extracted by dichloromethane and purified by column chromatography on silica gel, toluene was used as the eluent. The collected product was crystallized from acetone. 0.7 g (1.6 mmol) of a light yellow powder, m.p. 78–80 °C, was obtained, in 13% yield from 2-pentylanthraquinone. GC-MS: *m/z* 428.3. C₃₃H₃₂, calculated: FW 428.61. ¹H-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 7.744–7.675 (m, 3H), 7.493–7.383 (m, 9H), 7.329–7.285 (m, 2H), 7.234–7.208 (dd, *J*₁ = 8.8 Hz, *J*₂ = 1.6 Hz, 1H), 2.658 (t, *J* = 8 Hz, 2H), 2.575 (m, 6H), 1.607 (m, 3H), 1.318 (m, 3H), 0.890 (t, 3H). ¹³C-NMR (400 MHz, CDCl₃): δ 139.36, 136.95, 136.86, 136.82, 136.20(2), 131.27, 131.22, 130.20, 129.57, 129.10, 129.07, 128.89, 127.02, 126.98, 126.93(2), 124.72, 124.69, 124.43, 36.27, 31.53, 30.81, 22.53, 21.45, 21.42, 14.04.

According to the same procedure the rest of the 2,9,10-trisubstituted anthracenes were obtained.

2,9,10-Triphenylanthracene. A light yellow powder, crystallized twice from acetic acid and once from hexane was obtained. Yield 35%. M.p. 175–177 °C. GC-MS: *m/z* 406.3. C₃₂H₂₂, calculated: FW 406.52. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.37–7.46 (m, 5H), 7.57–7.88 (m, 16H), 7.98 (s, 1H). ¹³C-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 124.8, 125.3, 125.4, 127.2, 127.3, 127.5, 127.6, 127.8(2), 127.9, 128.7, 129.1, 129.3, 130.3, 130.4, 130.6, 131.6, 131.7, 137.3, 137.6, 137.7, 139.2, 139.3, 141.4.

2-Phenyl-9,10-bis(4-methylphenyl)anthracene. A light yellow powder, crystallized from acetic acid and three times from hexane was obtained. Yield 22%. M.p. 209–211 °C. GC-MS: *m/z* 434.3. C₃₄H₂₆, calculated: FW 434.57. ¹H-NMR (300 MHz, CDCl₃): δ 7.98

(s, 1H), 7.87–7.29 (m, 19H), 2.58–2.59 (s, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 141.5, 137.7, 137.5, 137.4, 137.3, 139.3, 136.2, 136.1, 131.4, 130.4, 129.4(2), 129.0, 127.9, 127.6, 127.4, 127.3, 125.2, 125.1, 124.9, 21.6.

2-Phenyl-9,10-bis(4-*n*-hexylphenyl)anthracene. A light yellow powder, crystallized from acetic acid and twice from hexane was obtained. Yield 26%. M.p. 105–107 °C.

GC-MS: m/z 574.5. $\text{C}_{44}\text{H}_{46}$, calculated: FW 574.84. $^1\text{H-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 7.98 (s, 1H), 7.85–7.60 (m, 6H), 7.46–7.29 (m, 13H), 2.87–2.81 (t, $J = 1.2$ Hz, 4H), 1.83 (m, 4H), 1.53–1.43 (m, 12H), 1.00 (t, $J = 2.4$ Hz, 6H). $^{13}\text{C-NMR}$ (300 MHz, CDCl_3): δ 142.4, 142.3, 141.5, 137.8, 137.3, 137.2, 136.3, 136.2, 131.4, 130.7, 130.4, 129.4, 129.0, 128.7(2), 128.0, 127.6, 127.4, 127.3, 125.2, 125.1, 124.9, 36.2(2), 32.1, 31.8, 31.6, 29.4(2), 22.9, 14.4.

2-Pentyl-9,10-diphenylanthracene. A light yellow powder, crystallized from acetone, was obtained. Yield 28%. M.p. 87–89 °C. GC-MS: m/z 400.3. $\text{C}_{27}\text{H}_{28}$, calculated: FW 400.55. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.725–7.572 (m, 9H), 7.522–7.518 (d, $J = 1.6$ Hz, 4H), 7.501 (s, 1H), 7.450–7.215 (m, 3H), 1.612–1.580 (m, 4H), 1.326–1.289 (m, 4H), 0.881 (t, 3H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 139.50, 139.30, 139.26, 136.88, 136.23, 131.39, 131.33, 130.06, 130.04, 129.42, 128.75, 128.39, 128.36, 127.39, 127.34, 127.07, 126.94, 126.89, 126.84, 124.85, 124.59, 124.57, 36.24, 31.48, 30.71, 22.50, 14.02.

2-Pentyl-9,10-bis(4-*n*-hexylphenyl)anthracene. A light yellow powder, crystallized twice from acetone was obtained. Yield 23%. M.p. 64–65 °C. GC-MS: m/z 568.5. $\text{C}_{43}\text{H}_{52}$, calculated: FW 568.87. $^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 7.744–7.675 (m, 3H), 7.482–7.394 (m, 9H), 7.330–7.286 (m, 2H), 7.234–7.208 (m, 1H), 2.852–2.797 (q, $J = 8$ Hz, 4H), 2.687–2.649 (t, $J = 7.2$ Hz, 2H), 1.851–1.795 (m, 4H), 1.639–1.575 (m, 2H), 1.511–1.298 (m, 17H), 0.995–0.906 (2t, 9H). $^{13}\text{C-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): δ 142.02, 141.91, 139.26, 136.89, 136.38, 136.36, 136.25, 131.22, 131.18, 130.20(2), 129.58, 128.91, 128.36, 128.34, 127.06, 127.00, 126.96, 126.91, 124.69, 124.41, 36.21, 35.95, 31.83, 31.54, 31.48, 30.66, 29.21, 29.19, 22.69, 22.53, 14.15, 14.04.

Computational methods

Quantum chemical calculations of the DPA derivatives were performed using the density functional theory B3LYP method implemented in the Gaussian09 software package.³⁷ Ground-state geometries of molecular structures were optimized in a 6/31G basis set. Electronic excitation energies, oscillator strengths of the singlet and triplet transitions and spatial distributions of electron density for HOMO and LUMO for “frozen” structures were calculated using the semiempirical ZINDO procedure (for singlets only and for triplets only, respectively).

Results and discussion

Theoretical calculations

Fig. 3 demonstrates spatial electron density distribution in the HOMO and LUMO of the DPA derivatives 1–6 with optimized geometries. Phenyl groups at the 9th and 10th positions in the unsubstituted DPA are known to form a right angle with the

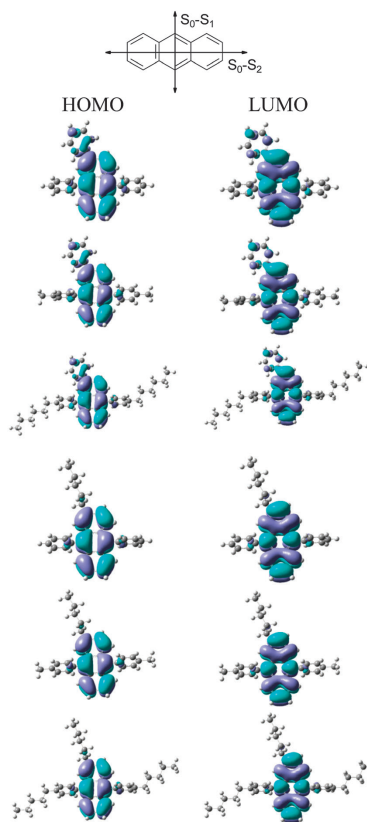


Fig. 3 HOMO and LUMO of the DPA compounds 1–6 calculated using the B3LYP/6-31G basis set. The positions of the short (denoted as S_0-S_1) and long (denoted as S_0-S_2) molecular axes of anthracene molecule are denoted in the top of the picture.

anthracene core, whereas in the studied non-symmetrically substituted DPA compounds 1–6 this angle in some cases reduces to about 80°. The 2-phenyl group in the compounds 1–3 is twisted with respect to the core by about 55°. Generally, the spatial distribution of electron density in the ground and excited states resembles that of the unsubstituted anthracene.³⁸ Only a small fraction of molecular orbitals extends towards the substituents. This extension towards the 2-phenyl group is somewhat more noticeable than towards the 9,10-phenyls.

The $S_0 \rightarrow S_1$ optical transition dipole moment of the anthracene lies along the short axis of the molecule, while the transition dipole moment of $S_0 \rightarrow S_2$ lies along the long axis. Therefore, introduction of various substituents at the

Table 1 Calculated transition energies for $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow T_1/T_2$, and oscillator strengths for $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow S_2$

Comp.	Transition energy of $S_0 \rightarrow S_1$ (eV)	Transition energy of $S_0 \rightarrow T_1/T_2$ (eV)	Oscillator strength of $S_0 \rightarrow S_1$	Oscillator strength of $S_0 \rightarrow S_2$	
2-Phenyl	1	3.091	0.981/1.956	0.326	0.09
	2	3.069	0.98/1.96	0.356	0.093
	3	3.076	0.98/1.959	0.361	0.093
2-Pentyl	4	3.124	0.994/2.037	0.361	0.067
	5	3.115	0.996/2.032	0.385	0.067
	6	3.12	0.995/2.027	0.388	0.068
	DPA	3.14	0.995/2.053	0.376	0.072

9th and 10th positions increases the oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ optical transitions, whereas the modifications at 2, 3, 6 and 7 positions mainly affect the $S_0 \rightarrow S_2$ transition. Table 1 displays calculated oscillator strengths and energies of the lowest singlet and triplet transitions of the DPA derivatives 1–6 and of the unsubstituted DPA. The $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy of the DPA is estimated to be 3.14 eV. The energy reduces down to 3.115–3.124 eV with the introduction of the 2-pentyl substituent (compounds 4–6) and slightly more down to 3.069–3.091 eV with the introduction of the more conjugated 2-phenyl substituent (compounds 1–3). Calculated energies of the two lowest triplet states T_1 and T_2 of the DPA derivatives correlated well with the first singlet transition energies and were found to depend on the substitution at the 2nd position. For the compounds 4–6 possessing the 2-pentyl substituent the triplet energies were rather similar to those of the unsubstituted DPA (0.995/2.05 eV for T_1/T_2), whereas for the compounds 1–3 the T_1/T_2 energies were somewhat lower (0.98/1.9605 eV for T_1/T_2) due to the more conjugated 2-phenyl group. Although the differences in singlet and triplet energies of the compounds 1–3 and 4–6 are not significant, they can notably affect the rate of intersystem crossing thereby severely impacting photophysical and photoelectrical properties of the compounds. The oscillator strength of the dominating singlet transitions $S_0 \rightarrow S_1$ was found to be at least 4 times as large as that of the nearest $S_0 \rightarrow S_2$ transitions. The oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition of the DPA derivatives 1–6 showed variations depending on the nature of substituents. The highest oscillator strength was obtained for the unsubstituted DPA (0.376) and for 2-pentyl-substituted compounds (0.361–0.388), meanwhile 2-phenyl-substituted DPA derivatives exhibited a slightly lower oscillator strength (0.326–0.361). The oscillator strength was slightly larger for the DPA compounds with longer alkyl groups attached at the *para* position of 9,10-phenyls due to the increased dipole moment of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition. In contrast, the largest oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_2$ transition (having the dipole moment oriented along the longer molecular axis) was found for the 2-phenyl-substituted derivatives as compared to 2-pentyl-substituted analogues.

Fig. 4 illustrates the optimized geometry as well as the total energy and oscillator strength of the compounds 3 and 6. The total energy and oscillator strength as a function of the dihedral

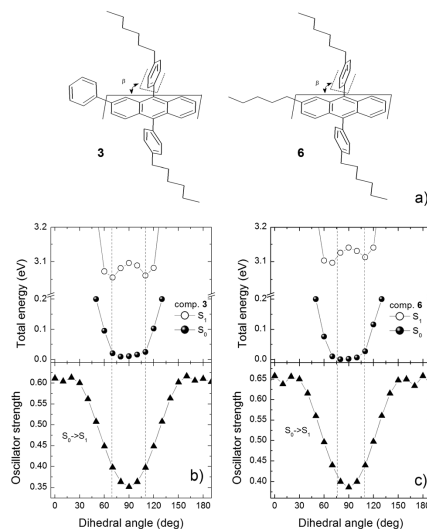


Fig. 4 (a) Molecular structures of the compounds **3** and **6**. β , the dihedral angle between the planes of anthracene and 4-hexylphenyl substituents. Bottom graphs: the calculated total energy of the ground state S_0 and the first excited state S_1 (upper picture) and oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition (lower picture) as a function of the dihedral angle β for the compound **3** (b) and compound **6** (c). Vertical dashed lines mark energy minima of the S_1 state.

angle β (between the anthracene core and the phenyl substituents at 9th and 10th positions) are shown in Fig. 4(b). Since the twist angle of the labile phenyl group at the 2nd position of anthracene was previously shown to have a small effect on the transition energies and oscillator strengths,³⁹ the angle β served as the main reaction coordinate in the geometry optimization of the DPA compounds. The optimization of the total energies indicated flat energy minima of the S_0 state with respect to the angle β persisting from about 70° to 110°, whereas the S_1 state exhibited two slightly non-symmetrical energy minima at the angles β of 70° and 110°. The barrier height between the minima was about 40 meV, which is close to the thermal energy (25 meV) at room temperature. The asymmetry in energy minima is obviously caused by the non-symmetrical substitution of the DPA compounds. The oscillator strengths had minima at the right angles β , though a rapid increase in the strengths was clearly observed with a larger deviation from this angle.

Thus theoretical calculations show that substitution at the 2nd position of DPA by phenyl or pentyl moieties weakly perturbs electronic transitions, while the 2,9,10-substitution ensures a complex geometry of the molecules, which can significantly influence film-forming and thereby charge transport properties.

Table 2 Thermal properties of DPA derivatives 1–6

Comp.	T_m^a (°C)	T_g^b (°C)
1	209	71
2	213	92
3	101	7
4	86	-1
5	63	-10
6	60	-24

^a The melting temperature. ^b The glass transition temperature.

Thermal properties

Thermal properties of the non-symmetric DPA derivatives were assessed by utilizing DSC. Melting (T_m) and glass transition (T_g) temperatures of the derivatives are summarized in Table 2. The typical DSC curves for the compounds 2 and 5 are presented in Fig. 5 and the rest of the thermograms are presented in Fig. S1 in the ESI†

All the DPA compounds 1–6 exhibited similar DSC thermograms by demonstrating a melting signal only in the first heating scan with peaks centered at 101–209 °C and 60–86 °C for compounds 1–3 and 4–6, respectively. The additional low intensity melting signals at 174 °C and 106 °C were observed for compounds 2 and 3, respectively, which are possibly due to the presence of a different crystalline phase. An absence of crystallization peaks during the cooling indicated that the compounds were transformed into an amorphous phase. The second heating scan revealed glass transition temperatures of 7–92 °C for compounds 1–3 and -24(-1) °C for compounds 4–6. The introduction of the 2-pentyl substituent remarkably lowered the T_m and T_g . The continuous decrease of T_m and T_g was also observed with the increasing length of the alkyl groups attached at the 9,10-phenyls. It should be noted, that fluorescence measurements above the T_g temperature for samples 3–6 had just a minor impact on its properties (see Fig. S2 in the ESI†).

Absorption and fluorescence spectra

Absorption and emission spectra of the dilute solutions and neat films of the DPA derivatives 1–6 are displayed in Fig. 6. The detailed optical properties of all the derivatives and also of the

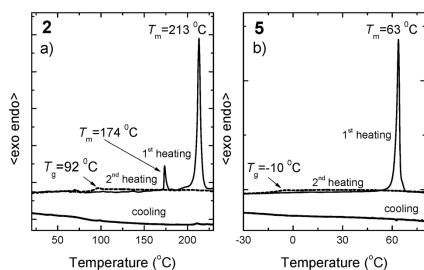


Fig. 5 DSC curves of the DPA compounds 2 (a) and 5 (b).

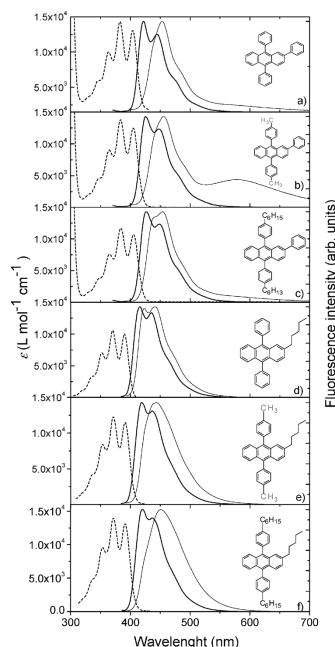


Fig. 6 Absorption (dashed line) and fluorescence (solid line) spectra of the DPA derivatives 1 (a), 2 (b), 3 (c), 4 (d), 5 (e) and 6 (f) in dilute 10^{-6} M THF solutions and neat films (thin solid lines).

unsubstituted DPA, which served as the reference compound, are summarized in Table 3. Note that for the compounds 3–6 optical measurements were performed at temperatures exceeding their glass transition temperatures. Absorption spectra of the DPA compounds 1–6 contain clearly resolved vibronic structures with the dominant 1st vibronic replica similarly to that observed in the spectra of unsubstituted DPA (see Fig. S3 in the ESI†) or

Table 3 Absorption and fluorescence data of the DPA derivatives 1–6 and unsubstituted DPA in dilute ($\sim 10^{-6}$ M) THF solutions and neat films

Comp.	Dilute solution			Neat film	
	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max a}}$ (nm)	ϵ^b ($\text{l mol}^{-1} \text{cm}^{-1}$)	$\lambda_{\text{FL}}^{\text{max c}}$ (nm)	$\lambda_{\text{FL}}^{\text{max d}}$ (nm)	
1	363, 383, 404	13 000	422	453	
2	365, 384, 405	12 500	425	456	
3	365, 384, 405	10 700	426	454	
4	352, 370, 390	10 050	416	441	
5	353, 371, 391	11 500	419	444	
6	353, 372, 391	13 100	421	450	
DPA	355, 374, 394	13 430	410	441	

^a Absorption band maximum. ^b Molar absorption coefficient of the 0th vibronic transition maximum. ^c Fluorescence band maximum of dilute THF solution. ^d Fluorescence band maximum of the neat film.

Table 4 Fluorescence decay time constants, quantum yields, radiative and non-radiative decay time constants of the DPA derivatives **1–6** in 10^{-6} M THF solutions, neat films and 0.1 wt% in PS films

Comp.	Dilute solution				Neat film		PS matrix (0.1 wt% in PS)				
	τ_F^a (ns)	τ_r^b (ns)	τ_{nr}^c (ns)	Φ_F^d	τ_F^e (ns)	Φ_F^d	τ_F^a (ns)	τ_r^b (ns)	τ_{nr}^c (ns)	Φ_F^d	
2-Phenyl	1	5.2	11.6	9.5	0.45	0.45 [70%]	0.06	8	14.5	17.8	0.55
						0.95 [26%]					
						4.09 [4%]					
2	5.1	10.6	9.7	0.48	0.24 [57%]	0.03	6.45	10.9	15.3	0.59	
					1.07 [30%]						
					3.48 [14%]						
3	5	10.2	9.8	0.49	0.83 [55%]	0.06	6.96	10.7	19.9	0.65	
					3.41 [45%]						
2-Pentyl	4	6.2	9.1	19.4	0.68	2.98 [82%]	0.27	9.69	11	80.8	0.88
						1.03 [13%]					
						12.48 [6%]					
5	5.8	8.5	18	0.68	0.66 [9%]	0.3	8.75	11.1	41.7	0.79	
					3.05 [76%]						
					8.55 [15%]						
6	5.6	7.9	19.3	0.71	1.15 [7%]	0.43	8.36	10	51.3	0.84	
					5.86 [76%]						
					16.56 [18%]						
DPA	6	6.4	100	0.94	0.64 [17%]	0.26	8.1	8.3	405	0.98	
					2.66 [44%]						
					7.62 [39%]						

^a Fluorescence decay time. ^b Radiative decay time. ^c Non-radiative decay time. ^d Fluorescence quantum yield. ^e Fluorescence decay time of neat films.

other various DPA derivatives due to the presence of the rigid anthracene core.^{40–42} Non-symmetric substitution at the 2nd position obviously increases lability of the anthracene structure thus making vibronic replica less pronounced.⁴⁰ The lowest energy vibronic bands in the absorption spectrum of the 2-phenyl substituted DPA compounds **1–3** peak at 405 nm, whereas the bands of the 2-pentyl substituted counterparts **4–6** are shifted more in the UV (at about 391 nm) due to the worse π -conjugation of the substituent. The molar extinction coefficient of the derivatives does not exceed that of the unsubstituted DPA ($\epsilon = 13\,400\text{ L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$) and varies between 10 000 and 13 000 $\text{L mol}^{-1}\text{ cm}^{-1}$.

Emission spectra of the DPA compounds **1–6** in the dilute solution also express vibronic bands; however a lack of mirror images between absorption and emission implies flexibility of the molecules and geometrical transformations occurring in the excited state in agreement with DFT calculation results. In accordance with the absorption spectra, fluorescence bands of more conjugated 2-phenyl-substituted DPA derivatives **1–3** are located at 422–426 nm, and thus are slightly redshifted as compared to those of the less conjugated 2-pentyl-substituted DPA counterparts **4–6** peaking at 416–421 nm. To compare, the 0th vibronic replica of the unsubstituted DPA in a solution was observed at 409 nm.

Fluorescence spectra of the neat films of the DPA derivatives **1–6** are slightly redshifted as compared to the spectra of their dilute solutions, which is due to the enhanced intermolecular interactions in the solid state. The films of the compounds **1–3** and **4–6** emit in the deep blue region with maxima positioned at 453–456 nm and 441–450 nm, respectively. CIE color coordinates of the emitters are displayed in Fig. S4 in the ESI.† A noticeable vibronic structure in the fluorescence bandshapes

of the DPA derivatives **1–4** points out dense molecular packing in the films, whereas nearly structureless shapes observed for the compounds **5–6** imply more random molecular arrangement, which is typical for amorphous films. A weak long-wavelength tail observed in the fluorescence spectra of compounds **1–3**, which is especially well pronounced in the compound **2** showing a small shoulder at 580 nm, is likely caused by excimer states formed as a result of denser molecule packing of the 2-phenyl-substituted DPA. Excimer bands typically lower the fluorescence quantum yield (Φ_F), which is exactly the case of compounds **1–3**, yielding 5 to 10 times lower Φ_F values as compared to that of **4–6** compounds bearing 2-pentyl substituents (see Table 4). This also adversely affects color purity of the films by shifting color coordinates closer to the white point of the chromaticity diagram.

Thus, in spite of enhanced electron–vibronic interaction, introduction of poorly-conjugated substituents at the 2nd position weakly affects electronic transition energies ensuring deep-blue emission in both non-interacting molecules and aggregate states. The small differences in transition energies, however might result in dramatic changes of excited state relaxation pathways, as discussed below.

Excited state relaxation

Estimated fluorescence quantum yields (Φ_F) of the DPA derivatives in dilute solutions were found to range from 0.45 to 0.49 for the compounds **1–3** and from 0.68 to 0.71 for the compounds **4–6** (see Table 3). As compared to Φ_F of the unsubstituted DPA, which is close to 1.0, significantly lower quantum yields of the DPA derivatives indicate a moderately high rate of the non-radiative recombination processes. It is known that in planar and rigid molecules like anthracene,

the non-radiative decay is caused entirely by the intersystem crossing to triplet states.^{21,43} Efficient intersystem crossing results from the proximity of higher-lying triplet states (T_2 or higher) and the singlet state S_1 . For example, in the case of crystalline anthracene, the S_1 is located below the T_1 level, and thus Φ_F is increased to almost 1.0. Simple alteration of the anthracene core, like introduction of phenyl groups at 9th and 10th positions, as in 9,10-diphenylanthracene, can easily realign singlet and triplet energies resulting in close to unity quantum yields.³⁰ However, conversion of the symmetric DPA structure to non-symmetric, for instance, by additional substitution at the 2nd position with the phenyl group (compounds 1-3) might not only affect energy alignment, but also enhance the electron-vibronic coupling, which can efficiently deactivate the excited state *via* non-radiative intramolecular torsions.^{44,45} Indeed, 2-phenyl-substituted DPA compounds 1-3, exhibit somewhat lower fluorescence efficiencies as compared to those of 2-pentyl-substituted analogues suggesting the presence of the torsional motions. To discriminate between the two effects additional experiments, where one of the effects is fully eliminated, are needed. The results of these experiments will be discussed below.

Φ_F values of the neat films of the DPA derivatives were found to be considerably lower as those of their dilute solutions. Φ_F values of only 0.03–0.06 were obtained in 2-phenyl-substituted DPA compounds 1-3, whereas 0.27–0.42 values were estimated for the 4-6 compounds with 2-pentyl groups. Intermolecular interactions in the films, which are known to promote exciton migration, and thus enhance the possibility for the excitons to be captured by the quenching sites (lattice distortions, impurity traps or other defects) are responsible for this Φ_F lowering and depend on intermolecular separation. Obviously, only a 2-fold drop in Φ_F observed for the neat films of compounds 4-6 as compared to their solution in contrast to a roughly 10-fold drop observed for the compound 1-3 neat films indicates that the 2-pentyl moieties more effectively suppress aggregate formation as the 2-phenyl groups. This result is well supported by the long-wavelength tails observed in the fluorescence spectra of the neat films of compounds 1-3 being attributed to the excimer emission (see Fig. 6) and signifying a reduced average intermolecular distance.

Excited state relaxations dynamics of the DPA derivatives was assessed by measuring fluorescence decay transients. The transients of the compound dilute solutions and neat films are shown in Fig. 7, whereas extracted fluorescence lifetimes (τ_F) are listed in Table 4. Fluorescence transients of the DPA derivatives 1-6 in dilute solutions follow a single-exponential decay profile with τ_F of 5.0–6.2 ns similar to that of the unsubstituted DPA ($\tau_F = 6.0$ ns). In contrast, fluorescence transients of the neat DPA films exhibit highly non-exponential decay profiles. The non-exponential temporal profile accompanied by the redshifted fluorescence bands of the solid films is a clear signature of energy transfer occurring *via* exciton hopping through the localized states in disordered or partly disordered media.^{46,47} The fluorescence decay profiles were fitted by using the three-component exponential decay model to reveal the major component (see Table 4).

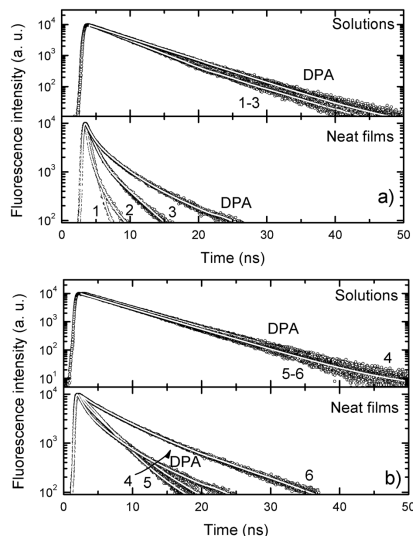


Fig. 7 Fluorescence transients of DPA derivatives in THF solutions and neat films. Lines indicate single or double exponential fits to the experimental data. (a) Compounds 1-3. (b) Compounds 4-6. The excitation wavelength is 375 nm (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps).

The fractional intensity of each component, which signifies the actual contribution of the component to the overall excited-state decay, is indicated in the brackets next to the τ_F value. A considerably faster excited state decay of the compound neat films as compared to that of solutions indicated enhanced excitation migration and migration-assisted non-radiative relaxation at the quenching sites.

To evaluate the contribution of radiative and non-radiative relaxation rates and to reveal the dominant mechanisms determining differences in the optical properties of the compounds 1-3 and 4-6, radiative (τ_r) and non-radiative (τ_{nr}) decay time constants were calculated (see Table 4). The time constants were calculated using the following relations:

$$\tau_r = \tau_F / \Phi_F, \quad \tau_{nr} = \tau_F / (1 - \Phi_F), \quad (1)$$

where the term τ_{nr} takes into account all the possible non-radiative decay pathways including intersystem crossing to triplet states, which is considered to be very important in the anthracene-based compounds.^{1,48}

Alteration of the intersystem crossing rate

Despite the similar fluorescence lifetimes of the two series of DPA derivatives 1-3 and 4-6 in solution, the series show different behavior of the radiative and non-radiative relaxation processes. Radiative decay times of the compounds are

rather similar, *i.e.* the average τ_r is 10.8 ns and 8.5 ns for the compound series 1–3 and 4–6, respectively, whereas non-radiative time constants of these series differ by a factor of 2. τ_{nr} is found to be significantly shorter, and so the non-radiative relaxation rates are faster, for the 2-phenyl-substituted DPA compounds 1–3 ($\tau_{nr} \approx 9.7$ ns) as compared to those bearing the 2-pentyl moiety, compounds 4–6 ($\tau_{nr} \approx 18.9$ ns). The 2-fold enhancement of non-radiative decay rates in the compounds 1–3 can be associated with the intensified intramolecular torsions induced by the twisted phenyl group attached at the 2nd position of the DPA core, although τ_{nr} enhancement may also be promoted by the enhanced intersystem crossing rate due to the 2-phenyl substituent, which can invoke better triplet and singlet energy alignment. To differentiate between the two possible mechanisms, the DPA compounds were dispersed in a rigid polystyrene (PS) matrix at a low mass percentage (0.1 wt%). Such low molecular concentration in the matrix prevented the DPA molecules from interacting while simultaneously inhibiting their intramolecular motions. Estimated fluorescence lifetimes, quantum yields, radiative and non-radiative decay time constants for the DPA derivatives 1–6 as well as for the unsubstituted DPA in PS matrices are summarized in Table 3 for comparison. Fluorescence decay transients of the DPA derivatives 1–6 dispersed in the polystyrene (PS) matrix are provided in Fig. S5 in the ESI.†

It is worth noting that the fluorescence quantum yield of the unsubstituted DPA in solution and the rigid PS matrix is nearly the same and approaches 100%. This unambiguously indicates that phenyl moieties at the 9,10-positions of the DPA core are not involved in torsional motions, and thus, do not contribute to the non-radiative deactivation of the excited state. This is explained by the perpendicular orientation of the 9,10-phenyls with respect to the core, which ensures their stiffness and resistance to twisting. Consequently, only the phenyl group linked to the DPA core at the 2nd position could invoke non-radiative deactivation *via* the intramolecular torsions. A comparison of the Φ_F of the compounds 1–3 with the 2-phenyl moieties in dilute solution and the PS matrix shows a slight increase of the Φ_F in the rigid matrix (from ~ 0.47 in solution to ~ 0.60 in the PS matrix) mainly due to the decreased non-radiative decay time. However a similar increase of Φ_F is also observed for 4–6 derivatives without these moieties (from ~ 0.69 in solution to ~ 0.84 in the PS matrix), where torsional motions are absent. This result clearly rules out the intramolecular torsions as the key-mechanism responsible for enhanced non-radiative relaxation of the compounds 1–3 and suggests enhanced intersystem crossing to triplet states to play the decisive role. As in the case of solutions, τ_r values of the DPA derivatives 1–3 and 4–6 in the PS matrix are estimated to be rather similar, 12 ns and 10.7 ns, respectively, whereas τ_{nr} values of the compounds 1–3 are found to be up to 4 times shorter than those of the compounds 4–6. Similarly to the compound solutions, enhanced non-radiative relaxation in PS matrices for compounds 1–3 can be attributed to the 2-phenyl moieties induced enhanced intersystem crossing to triplet states. In the case of 2-pentyl groups, most likely the misalignment of

the first singlet and higher-lying triplet states is larger making the intersystem crossing rate not so efficient. This results in longer τ_{nr} and thus higher Φ_F .

The importance of the non-symmetric substitution at the 2nd position of the DPA derivatives to the optical properties can be confirmed by comparing their radiative and non-radiative decay rates (or time constants) with those of the reference compound, the unsubstituted DPA. The radiative decay time of the solutions of DPA derivatives bearing either 2-phenyl or 2-pentyl moieties differs by less than twice as compared to that of the reference DPA. Meanwhile the difference in the non-radiative decay time of all the derivatives with respect to the reference is dramatic, *i.e.* τ_{nr} is one order of magnitude shorter for the compounds with 2-phenyl moieties (1–3) and 5 times shorter for those with 2-pentyl moieties (4–6). An analogous behavior of τ_r and τ_{nr} with respect to those of the reference DPA is also observed for the DPA derivatives in the PS matrix. This result again verifies the importance of the type of substituent linked to the 2nd position of the DPA in governing the non-radiative relaxation processes *via* the intersystem crossing to triplet states.

The influence of the alkyl group length attached at the *para* position of 9,10-phenyls on the optical properties of the DPA derivatives in a dilute solution or the polymer matrix is insignificant. The alkyl groups become by far important in the film formation, fluorescence concentration quenching and carrier transport properties as will be discussed below.

Fluorescence concentration quenching

Fluorescence concentration quenching is a key factor, which determines the applicability of a compound for OLED application.^{49,50} Utilization of an emissive material at high concentrations (typically of more than a few percent) in a host material is limited by the enhanced molecule interaction, and in severe cases, physical molecule agglomeration activating exciton migration and migration-induced exciton quenching, and therefore is detrimental to the device performance.^{51,52} Concentration quenching in the DPA derivatives was evaluated by dispersing DPA molecules in a rigid and transparent polystyrene (PS) host while measuring fluorescence quantum yield changes *vs.* concentration in the broad range of concentrations 0.1–100 wt% (see Fig. 8). All the DPA derivatives 1–6 demonstrated negligible fluorescence concentration quenching up to 8 wt% in PS. The rate of concentration quenching for the compounds 1–3 featuring the 2-phenyl substituent is very similar (Fig. 8a). Φ_F quenches just slightly faster as compared to that of the unsubstituted DPA. Conversely, concentration quenching of the compounds 4–6 possessing the 2-pentyl substituent is found to be dependent on the alkyl group length (Fig. 8b). The shorter alkyl groups attached at the 9,10-phenyls of the DPA result in more rapid quenching as compared to the longer groups. This is evidently caused by the reduced intermolecular separation, and thus enhanced intermolecular interaction, due to the smaller alkyl spacers. Importantly, the quenching with increasing the concentration of 2-pentyl-substituted DPA compounds 4–6 in the PS matrix is slower as compared to that of the

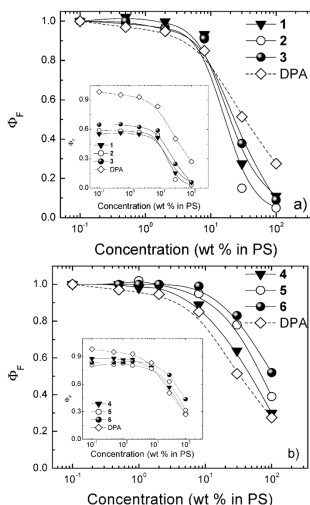


Fig. 8 The normalized fluorescence quantum yield of the DPA compounds 1–3 (a) and 4–6 (b) as a function of their concentration in the PS matrix. Lines are guides to the eye. Absolute values of fluorescence quantum yields are displayed in insets.

reference DPA, and moreover, lower than that of the 2-phenyl substituted DPA 1–3. The obtained results highlight a significance of the 2-pentyl moieties in more effective suppression of intermolecular interaction resulting from looser molecular packing than that caused by the 2-phenyl groups.

Electrochemical properties

Cyclic voltammetry was employed to elucidate the energies of HOMO and LUMO of the DPA derivatives 1–6 (see Fig. 9 and Table 5). All the compounds demonstrated non-reversible oxidation–reduction processes by applying a low scan rate (50 mV s^{-1}) in the range of positive potentials. For the compounds 2 and 3,

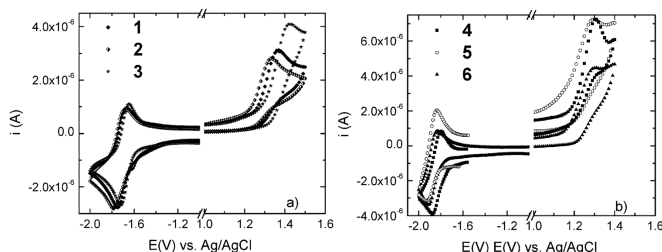


Fig. 9 Cyclic voltammograms of the dilute solutions of compounds 1–3 (a) and 4–6 (b) in *N,N*-dimethylformamide at 50 mV s^{-1} scan rate. Compound concentration was 0.002 M with tetrabutylammonium perchlorate (0.1 M) used as the electrolyte.

Table 5 Electrochemical properties (oxidation and reduction potentials, energies of HOMO and LUMO levels, electrochemical and optical bandgaps) of the DPA derivatives 1–6

Comp.	$E_{\text{TC}}^{1/2 a}$ (eV)	$E_{\text{ox onset}}^b$ (eV)	E_{red}^c (eV)	E_{HOMO}^d (eV)	E_{LUMO}^e (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{el}f}$ (eV)	$E_{\text{g}}^{\text{opt},g}$ (eV)
1	0.52	1.03	-1.71	-5.31	-2.58	2.72	2.94
2	0.98	-1.73	-5.26	-2.55	2.74	2.94	
3	0.99	-1.73	-5.27	-2.56	2.72	2.93	
4	1.11	-1.84	-5.39	-2.45	2.94	3.07	
5	1	-1.88	-5.28	-2.4	2.88	3.04	
6	1.03	-1.88	-5.31	-2.41	2.91	3.04	

^a Half-wave potential vs. Ag/AgCl for reversible oxidation reduction of ferrocene. ^b Onset of oxidation potential for the HOMO level. ^c Half-wave potential vs. Ag/AgCl for the LUMO level. ^d HOMO and LUMO energy, $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}}^{1/2}/E_{\text{TC}}^{1/2} - E_{\text{TC}}^{1/2})$. ^e HOMO and LUMO energy, $E_{\text{HOMO}}/E_{\text{LUMO}} = -(4.8 + E_{\text{ox}}^{1/2}/E_{\text{TC}}^{1/2} - E_{\text{TC}}^{1/2})$. ^f Electrochemical bandgap, $|E_{\text{TC}}^{\text{el}}| = |E_{\text{LUMO}}| - |E_{\text{HOMO}}|$. ^g Optical bandgap, estimated from the onset of the absorption band.

a quasi-reversible oxidation–reduction potential was observed after the scan rate was increased to 200 mV s^{-1} , whereas in the range of negative potentials quasi-reversible oxidation–reduction potentials were observed for all the DPA compounds independent of the scan rate.

1–3 and 4–6 series of the derivatives exhibited rather similar HOMO energies, $\sim 5.28 \text{ eV}$ and $\sim 5.32 \text{ eV}$, respectively, whereas somewhat greater variation in LUMO energies between the series was obtained. The compounds 1–3 showed lower LUMO levels ($\sim 2.56 \text{ eV}$) as compared to the levels ($\sim 2.42 \text{ eV}$) estimated for the compounds 4–6 (see Table 5). The decreased LUMO energy observed for the compounds bearing the more conjugated 2-phenyl substituent is likely a cause of the lower Φ_F due to the enhanced intersystem crossing rate.

Charge transport properties and ionization potential

Achieving high carrier mobility in the amorphous films requires a good balance of the film forming properties and charge carrier transfer rate. The impact of alkyl group length (C0, C1 and C6) on the charge transport properties of the two non-symmetrically-substituted DPA compound series bearing 2-phenyl (compounds 1, 2, 3) and 2-pentyl moieties (compounds 4, 5, 6) was investigated. The wet-casted amorphous films of the DPA derivatives

were investigated by using the XTOF method. The reference DPA was found to form polycrystalline neat films with low photosensitivity, which made XTOF measurements practically impossible. Introduction of the additional phenyl or pentyl moieties at the 2nd position and the methyl groups at the *para* positions of 9,10-phenyls (compounds 1, 2, 4, 5) completely suppressed DPA crystallization and ensured formation of amorphous neat films. It is worth emphasizing that these modified non-symmetric DPA derivatives expressed very high hole drift mobilities (μ_h) well exceeding $10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at 1 MV cm^{-1} electric field. The obtained drift mobility values varied from $4.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the compound 1 up to almost $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in the compound 4 at an electric field of 1 MV cm^{-1} (see Fig. 10 and Table 6). XTOF transients measured at different voltages are displayed in Fig. S6 in the ESI.† Although alkyl groups at the *para* positions of 9,10-phenyls negligibly affected optical properties of the DPA compounds, their length severely altered the molecular packing, and thus charge carrier transport properties. Introduction of the methyl group (compound 2) slightly enhanced the hole drift mobility and increased the glass transition temperature, whereas analogous substitution for the compounds possessing the 2-pentyl moiety, worsened the drift mobility and the glass transition temperature. This can be attributed to the better steric hindrance effect of the twisted 2-phenyl substituent. Further extension of the alkyl group length up to C6 atoms (compounds 3 and 6) strongly impaired film forming properties and made XTOF

measurements impossible. Samples 3 and 6 were not suitable for XTOF measurements because of high plasticity of their neat film. The injected carriers were found to distribute unevenly causing film deformation by electrostatic forces in the sites with high carrier density, and thus making carrier drift mobility unattainable. The continuous increase of μ_h with the applied electric field for all the DPA derivatives implies the governing role of energetic disorder⁵³ in the charge carrier transport of the wet-casted amorphous films. The high drift mobilities obtained for the non-symmetric DPA derivatives 1, 2, 4, 5 are well above usually reported values estimated in other DPA compounds.^{26,27} However remarkably high μ_h values (up to $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) have also been achieved by introducing electron donating 9,10-arylamino units into the anthracene core.²⁹ However, the arylamino substitution enlarged conjugation of the DPA compound resulted in an undesirable shift of the emission color to longer wavelengths ($> 450 \text{ nm}$).

Ionization potentials (I_p) of the DPA derivatives 1–6 showed very similar values 5.74–5.9 eV comparable to those reported for 2-phenyl-substituted anthracene.³⁹

Conclusions

Realization of anthracene-based deep-blue emitters exhibiting fluorescence efficiency close to that of 9,10-diphenylanthracene (DPA), though, in contrast to DPA, demonstrating good film forming properties and high carrier drift mobilities was attempted. To this end, a series of structurally modified non-symmetric DPA derivatives with the phenyl and pentyl moieties at the 2nd position and the alkyl groups at the 9,10-phenyls were synthesized and investigated. Relatively small and poorly conjugated phenyl and pentyl substituents enabled to improve film forming properties by resulting in glass transition temperatures of up to $92 \text{ }^\circ\text{C}$ (for the 2-phenyl moiety), meanwhile only up to $-1 \text{ }^\circ\text{C}$ (the for 2-pentyl moiety). The poorly conjugated 2-phenyl and 2-pentyl substituents weakly impacted the transition energy with respect to the unsubstituted DPA resulting in the deep-blue emission with emission maxima below 450 nm . Absorption and fluorescence measurements supported by DFT calculations revealed relatively small shifts in singlet and triplet transition energies ($< 100 \text{ meV}$), which however, caused drastic changes in the intersystem crossing rate. Fluorescence measurements in dilute solution and the rigid polymer matrix enabled to distinguish between the two possible pathways of non-radiative recombination, *i.e.* intramolecular torsions and intersystem crossing, and demonstrated the dominant role of the latter process. Roughly a 10-fold and 5-fold increase in the intersystem crossing rate was obtained in the 2-phenyl- and 2-pentyl-substituted DPA compounds, respectively. Despite the large enhancement of the intersystem crossing rate the DPA compounds showed relatively high fluorescence quantum yields, up to 0.7 in a solution and up to 0.9 in a polymer host. The DPA derivatives exhibited almost no concentration quenching of fluorescence up to 8 wt% in the PS matrix. Substitution at the 2nd position by the pentyl moiety resulted in less pronounced concentration

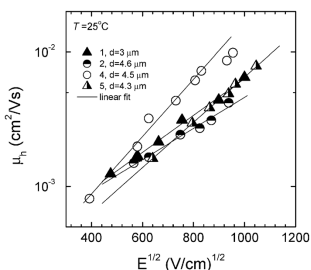


Fig. 10 Hole drift mobility as a function of the applied electric field in the neat films of the DPA compounds 1–6. Lines are guides to the eye. The average film thickness is indicated.

Table 6 Hole drift mobilities and ionization potentials of the amorphous neat films of DPA derivatives 1–6

Comp.	μ_h^a ($\text{cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) @ 1 MV cm^{-1}	I_p^b (eV)
1	4.6×10^{-3}	5.82
2	6.5×10^{-3}	5.74
3	—	5.77
4	9.9×10^{-3}	5.9
5	6.5×10^{-3}	5.83
6	—	5.81

^a Hole drift mobility of ambient atmosphere processed neat films.

^b Ionization potential of ambient atmosphere processed neat films.

quenching as compared to the substitution by the 2-phenyl group and also with respect to the unsubstituted DPA. The influence of the alkyl groups attached at the *para* position of 9,10-phenyls on the optical properties was found to be insignificant, whereas they strongly affected film forming and charge transport properties. It is worth noting that the non-symmetric DPA derivatives expressed very high hole drift mobilities of up to $4.6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 2-phenyl-substituted compounds and up to almost $1 \times 10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ for 2-pentyl-substituted analogues at an electric field of 1 MV cm^{-1} .

Further optimization of the DPA at the 2nd position by introducing non-conjugated and more branched or bulky substituents should enable to achieve an even higher glass transition temperature and carrier drift mobility while preserving the high fluorescence efficiency.

Acknowledgements

The research was funded by a grant (No. 31V-28) from the Science, Innovation and Technology Agency. The public access supercomputer from the High Performance Computing Center (HPCC) of the Lithuanian National Center of Physical and Technology Studies (NCPTS) at Physics Faculty of Vilnius University (HPC Saulėtekis) was used for DFT calculations.

References

- H. D. Becker, *Chem. Rev.*, 1993, **93**, 145–172.
- M. Agbandje, T. C. Jenkins, R. McKenna, A. P. Reszka and S. Neidle, *J. Med. Chem.*, 1992, **35**, 1418–1429.
- S. Miyata, *Organic Electroluminescent Materials and Devices*, CRC Press, Florida, 1997.
- Y. Inoue, S. Tokito, K. Ito and T. Suzuki, *J. Appl. Phys.*, 2004, **95**, 5795–5799.
- H. Meng, F. P. Sun, M. B. Goldfinger, G. D. Jaycox, Z. G. Li, W. J. Marshall and G. S. Blackman, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 2406–2407.
- D. S. Chung, J. W. Park, J.-H. Park, D. Moon, G. H. Kim, H.-S. Lee, D. H. Lee, H.-K. Shim, S.-K. Kwon and C. E. Park, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 524–530.
- L. Valentini, D. Bagnis, A. Marrocchi, M. Seri, A. Taticchi and J. M. Kenny, *Chem. Mater.*, 2008, **20**, 32–34.
- C. Teng, X. Yang, C. Yang, S. Li, M. Cheng, A. Hagfeldt and L. Sun, *J. Phys. Chem. C*, 2010, **114**, 9101–9110.
- J. Shi and C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 2002, **80**, 3201.
- R. Kim, S. Lee, K.-H. Kim, Y.-J. Lee, S.-K. Kwon, J.-J. Kim and Y.-H. Kim, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 4664.
- S.-K. Kim, B. Yang, Y. Ma, J.-H. Lee and J.-W. Park, *J. Mater. Chem.*, 2008, **18**, 3376.
- D. Y. Kondakov, *J. Appl. Phys.*, 2007, **102**, 114504.
- H. Fukagawa, T. Shimizu, N. Ohbe, S. Tokito, K. Tokumaru and H. Fujikake, *Org. Electron.*, 2012, **13**, 1197–1203.
- C.-J. Chiang, A. Kimyonok, M. K. Etherington, G. C. Griffiths, V. Jankus, F. Turksy and A. P. Monkman, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 739–746.
- K. Nasu, T. Nakagawa, H. Nomura, C.-J. Lin, C.-H. Cheng, M.-R. Tseng, T. Yasuda and C. Adachi, *Chem. Commun.*, 2013, **49**, 10385–10387.
- S. S. Babu, M. J. Hollamby, J. Aimi, H. Ozawa, A. Saeki, S. Seki, K. Kobayashi, K. Hagiwara, M. Yoshizawa, H. Mohwald and T. Nakanishi, *Nat. Commun.*, 2013, **4**, 1969.
- S. H. Lee, J. R. Lott, Y. C. Simon and Ch. Weder, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 5142.
- P. Duan, N. Yanai and N. Kimizuka, *J. Am. Chem. Soc.*, 2013, **135**, 19056–19059.
- I. Cho, S. H. Kim, J. H. Kim, S. Park and S. Y. Park, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 123–129.
- B. Valeur, *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*, Wiley-VCH, Weinheim, New York, 2002.
- N. Nijegorodov, P. V. C. Luhanga, J. S. Nkoma and D. P. Winkoun, *Spectrochim. Acta, Part A*, 2006, **64**, 1–5.
- J. V. Morris, M. A. Mahaney and J. R. Huber, *J. Phys. Chem.*, 1976, **80**, 969–974.
- C. Adachi, T. Tsutsui and S. Saito, *Appl. Phys. Lett.*, 1990, **56**, 799.
- J.-K. Bin and J.-I. Hong, *Org. Electron.*, 2011, **12**, 802–808.
- W. J. Jo, K.-H. Kim, H. C. No, D.-Y. Shin, S.-J. Oh, J.-H. Son, Y.-H. Kim, Y.-K. Cho, Q.-H. Zhao, K.-H. Lee, H.-Y. Oh and S.-K. Kwon, *Synth. Met.*, 2009, **159**, 1359–1364.
- S. C. Tse, S. K. So, M. Y. Yeung, C. F. Lo, S. W. Wen and C. H. Chen, *Chem. Phys. Lett.*, 2006, **422**, 354–357.
- M.-H. Ho, Y.-S. Wu, S.-W. Wen, M.-T. Lee, T.-M. Chen, C. H. Chen, K.-C. Kwok, S.-K. So, K.-T. Yeung, Y.-K. Cheng and Z.-Q. Gao, *Appl. Phys. Lett.*, 2006, **89**, 252903.
- M.-H. Ho, B. Balaganesan and C. H. F. Chen, *Isr. J. Chem.*, 2012, **52**, 484–495.
- Y.-J. Pu, A. Kamiya, K. Nakayama and J. Kido, *Org. Electron.*, 2010, **11**, 479–485.
- Y. Sun, L. Duan, D. Zhang, J. Qiao, G. Dong, L. Wang and Y. Qiu, *Adv. Funct. Mater.*, 2011, **21**, 1881–1886.
- J. C. de Mello, H. F. Wittmann and R. H. Friend, *Adv. Mater.*, 1997, **9**, 230–232.
- P. M. Borsenberger, *Organic Photoreceptors for Xerography*, Marcel Dekker, New York, 1998.
- E. Montrimas, V. Gaidelis and A. Pazera, *Lith. J. Phys.*, 1966, **6**, 569–576.
- S. M. Vaezi-Nejad, *Int. J. Electron.*, 1987, **62**, 361–384.
- V. Sivamurugan, R. Lygaitis, J. V. Gražulevičius, V. Gaidelis, V. Jankauskas and S. Valiyaveetil, *J. Mater. Chem.*, 2009, **19**, 4268.
- M. Kirkus, R. Lygaitis, M.-H. Tsai, J. V. Gražulevičius and C.-C. Wu, *Synth. Met.*, 2008, **158**, 226–232.
- M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria and M. A. Robb, *et al.*, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford, CT, 2013.
- A. V. Kukhta, I. N. Kukhta, N. A. Kukhta, O. L. Neyra and E. Meza, *J. Phys. B: At., Mol. Opt. Phys.*, 2008, **41**, 205701.
- R. Serevičius, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, R. Rimkus, V. Jankauskas, A. Gruodis, K. Kazlauskas and S. Juršėnas, *Dyes Pigm.*, 2013, **98**, 304–315.

- 40 I. B. Berlman, *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, Academic Press, New York, 2nd edn, 1971.
- 41 Z.-Q. Wang, C. Xu, W.-Z. Wang, L.-M. Duan, Z. Li, B.-T. Zhao and B.-M. Ji, *New J. Chem.*, 2012, **36**, 662.
- 42 M.-G. Shin, S. O. Kim, H. T. Park, S. J. Park, H. S. Yu, Y.-H. Kim and S.-K. Kwon, *Dyes Pigm.*, 2012, **92**, 1075–1082.
- 43 R. E. Kellogg, *J. Chem. Phys.*, 1966, **44**, 411.
- 44 D. Oelkrug, A. Tompert, H. Egelhaaf, M. Hanack, E. Steinhuber, M. Hohloch, H. Meier and U. Stalmach, *Synth. Met.*, 1996, **83**, 231–237.
- 45 K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, D. Dobrovolskas, E. Arbačiauskienė, V. Getautis, A. Šačkus and S. Juršėnas, *J. Nanopart. Res.*, 2012, **14**, 877–890.
- 46 R. Kersting, B. Mollay, M. Rusch, J. Wenisch, G. Leising and H. F. Kauffmann, *J. Chem. Phys.*, 1997, **106**, 2850.
- 47 R. Karpicz, S. Puzinas, S. Krotkus, K. Kazlauskas, S. Jursenas, J. V. Grazulevicius, S. Grigalevicius and V. Gulbinas, *J. Chem. Phys.*, 2011, **134**, 204508.
- 48 K. N. Solov'ev and E. A. Borisevich, *Phys.-Usp.*, 2005, **48**, 231–253.
- 49 J. Qu, J. Zhang, A. C. Grimsdale, K. Müllen, F. Jaiser, X. Yang and D. Neher, *Macromolecules*, 2004, **37**, 8297–8306.
- 50 J. C. Ribierre, A. Ruseckas, H. Cavaye, H. S. Barcena, P. L. Burn and I. D. W. Samuel, *J. Phys. Chem. A*, 2011, **115**, 7401–7405.
- 51 A. Miasojedovas, K. Kazlauskas, G. Armonaitė, V. Sivamurugan, S. Valiyaveetil, J. V. Grazulevicius and S. Jursenas, *Dyes Pigm.*, 2012, **92**, 1285–1291.
- 52 S. Krotkus, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, A. Gruodis, A. Tomkeviciene, J. V. Grazulevicius and S. Jursenas, *J. Phys. Chem. C*, 2012, **116**, 7561–7572.
- 53 H. Bässler, *Phys. Status Solidi B*, 1993, **175**, 15–56.

P2 publikacija/P2 publication

**Triplet–Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives:
The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion**

T. Serevičius, **R. Komskis**, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, G. Kreiza,
V. Jankauskas, K. Kazlauskas, A. Miasojedovas, V. Jankus, A. Monkman,
S. Juršėnas

J. Phys. Chem. C, 121 (15), 8515–8524 (2017)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01336

Reprinted with permission from

Journal of Physical Chemistry C, 121 (15), 8515–8524 (2017)

Copyright 2017, American Chemical Society.

Perspausdinta su *Amerikos Chemikų draugijos* leidyklos leidimu

Triplet–Triplet Annihilation in 9,10-Diphenylanthracene Derivatives: The Role of Intersystem Crossing and Exciton Diffusion

Tomas Serevičius,^{*,†} Regimantas Komskis,[†] Povilas Adomėnas,[†] Ona Adomėnienė,[†] Gediminas Kreiza,[†] Vygintas Jankauskas,[‡] Karolis Kazlauskas,[‡] Arūnas Miasojedovas,^{‡,§} Vygintas Jankus,[§] Andy Monkman,^{§,||} and Saulius Juršėnas[†]

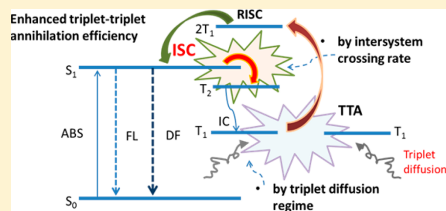
[†]Institute of Applied Research, Vilnius University, Saulėtekio 3, 10257, Vilnius, Lithuania

[‡]Department of Solid State Electronics, Vilnius University, Saulėtekio 9, 10222, Vilnius, Lithuania

[§]Department of Physics, Durham University, South Road, Durham, DH1 3LE, U.K.

Supporting Information

ABSTRACT: Triplet–triplet annihilation (TTA) is an attractive way to boost the efficiency of conventional fluorescent organic light-emitting diodes (OLEDs). TTA-active anthracene derivatives are often considered as state-of-the-art emitters due to the proper energy level alignment. In this work, TTA properties of a series of highly fluorescent nonsymmetrical anthracene compounds bearing 9-(4-arylphenyl) moiety and 10-(4-hexylphenyl) fragments were assessed. Two different methods to enhance the TTA efficiency are demonstrated. First, the intensity of TTA-based delayed fluorescence directly depended on the intersystem crossing (ISC) rate. This ISC rate can be significantly enhanced in more conjugated compounds due to the resonant alignment of S_1 and T_2 energy levels. While enhanced ISC rate slightly quenches the intensity of prompt fluorescence, the rise of the triplet population boosts the intensity of resultant delayed fluorescence. Second, the triplet annihilation rate can be significantly enhanced by optimization of triplet exciton diffusion regime in the films of anthracene derivatives. We show that the proper layer preparation technology has a crucial influence on uniformity and energetic disorder of the film. This enhances the nondispersive triplet diffusion and increases the resulting delayed fluorescence intensity.



INTRODUCTION

These days organic light-emitting diodes (OLEDs) have become a dominating technology in the small-display market and begin to wade into the large-diameter display world, constantly lowering the device price. Such a breakthrough was achieved due to the constant progress of molecular functional layers, enabling the enhancement of device performance and the reduction of processing costs. The most advanced OLEDs are capable to utilize triplet excitons, which are “dark states” in conventional fluorescent OLEDs. There are two ways to convert triplet excitons to emissive singlet states without involving complex phosphorescent molecules: by triplet–triplet annihilation¹ and thermally activated delayed fluorescence² (TADF). Though TADF has been extensively studied for the last several years, TTA emitters still are highly desirable. In contrast to TADF, which mostly can be observed in materials with charge-transfer character,³ showing low energy gap between the lowest singlet and triplet states, TTA can be observed in simple fused polycyclic aromatic cores such as anthracene⁴ or rubrene,⁵ where the double energy of the first triplet state (T_1) is larger than that of the first singlet state (S_1), $2T_1 > S_1$. Briefly, the mechanism of TTA involves the annihilation of two triplet excitons, when an intermediate

triplet pair state is formed, having singlet, triplet, or quintuplet character, resulting in singlet yield of 0.2.⁶ In a special case, when the double energy of T_1 is lower than the second triplet state, a triplet pair state cannot be formed; thus, the total singlet yield is enhanced up to 0.5,⁷ boosting the internal quantum efficiency of the OLED up to 62.5% and leading to the total possible external quantum efficiency (EQE) up to about 12.5%.⁸ Anthracene and its derivatives are model materials for triplet annihilation, often used for TTA-enhanced OLEDs, especially in the blue spectral range due to a relatively small conjugation length.¹ Nearly maximal values of EQE, peaking at 12%,^{7–9} were achieved in anthracene-based OLEDs. Additionally, TTA-exhibiting anthracenes are also widely used in low-power light upconversion, where low-energy photons are converted to high energy by TTA.^{10–12} This phenomenon may help to enhance the efficiency of solar cells.¹³

Highly efficient TTA in molecular films requires efficient intermolecular triplet diffusion,¹⁴ which can be attained by increasing molecular concentration and by tuning the molecular

Received: February 10, 2017

Revised: March 28, 2017

Published: March 29, 2017

architecture. However, in the case of anthracene, the modification of the molecular core is known to alter its fluorescence output.¹⁵ Anthracene, despite a flat and rigid backbone, has low fluorescence quantum yield in solutions ($\Phi_F = 0.3$) due efficient intersystem crossing (ISC) involving higher energy triplet states.^{14,16} The rate of ISC can be easily tuned by the modification of the molecular backbone at the C-9 and C-10 positions, which results in the rearrangement of energy levels such that S_1 is pushed below T_2 , resulting in the decrease of the ISC rate and Φ_F enhancement up to unity.¹⁷ Unfortunately, small 9,10-aryl substituents usually cannot prevent crystallization in thin films; thus, more bulky nonsymmetric fragments, reducing intermolecular interactions, must be used.^{18,19} However, sometimes it is observed that the introduction of bulkier fragments tends to decrease the fluorescence efficiency,^{20–22} though no profound analysis of processes behind and their relation to the triplet diffusion and TTA processes and the resulting delayed fluorescence (DF) efficiency has been made.

In this work we present two pathways to enhance the performance of triplet–triplet annihilation based delayed fluorescence in a series of 9,10-diphenylanthracene compounds modified at C-9 and C-10 para positions. The intensity of delayed fluorescence was related with the rate of intersystem crossing, which was enhanced in more conjugated compounds. Like the rate of intersystem crossing, thin-film preparation conditions were also shown to affect TTA properties through different triplet migration regimes and diffusion rates. Lower energetic disorder and more efficient triplet migration were achieved in the films with lower crystallinity.

EXPERIMENTAL METHODS

Solvents were purified using standard procedure. Reactions were carried out under dry argon atmosphere using magnetic stirring. All reactions and the purity of the synthesized compounds were monitored by gas chromatography using a 7890A GC system with a triple-axis detector 5975C inert XL MSD (Agilent Technologies) and 6890N network GC system (Agilent Technologies) together with thin-layer chromatography using silica gel 60 F₂₅₄ aluminum plates (Merck). Purification of synthesized materials was performed by preparative column chromatography using silica gel Kieselgel 60 0.06–0.2 mm. ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded with an INOVA spectrometer (Varian Unity) (300 MHz) or ASCEND 400 (Bruker) (400 MHz) in chloroform-*d*₃ or benzene-*d*₆, using the residual solvent signal as an internal standard. High-resolution mass spectrometry (HRMS) spectra were obtained on a mass spectrometer dual-ESI Q-TOF 6520 (Agilent Technologies). All melting points were determined using a digital melting point apparatus IA9000 series. Differential scanning calorimetry (DSC) measurements were carried out using a DSC 8500 (PerkinElmer) thermal analysis system at a heating/cooling rate of 10 °C/min under nitrogen flow. Absorption and fluorescence spectra of the DPA derivatives were assessed in dilute 10⁻⁶ M tetrahydrofuran (THF) solutions, and wet-cast thin films were prepared from 5 × 10⁻³ M THF solutions. Absorption spectra were recorded on a UV–vis–NIR spectrophotometer Lambda 950 (PerkinElmer). Fluorescence spectra of all materials were collected using excitation at 365 nm from a Xe lamp (FWHM <10 meV) and measured using a back-thinned CCD spectrometer PMA-11 (Hamamatsu). Fluorescence transients were measured using a time-correlated single-photon counting (TCSPC) system

PicoHarp 300 (PicoQuant) utilizing a semiconductor laser diode (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps, emission wavelength 375 nm) as an excitation source. Time-resolved gated luminescence measurements of 50 wt % Zeonex (polyolefin) films, prepared by drop-casting Zeonex and compound mixture in toluene on a glass substrate at room temperature and 80 °C, were performed using a nanosecond YAG:Nd³⁺ laser NT 242 (Ekspla, $\lambda = 350$ nm, $\tau = 7$ ns, pulse energy 200 μ J) and iCCD camera New iStar DH340T (Andor) at 5 × 10⁻⁵ mbar pressure by exponentially increasing delay and integration time as described in ref 23. This allows one to record up to 10 orders of magnitude in time and intensity of the fluorescence decay.²⁴ Fluorescence quantum yields (Φ_F) of the solutions and films in air ambient, excluding the impact of TTA, were estimated using the integrated sphere method.²⁵ The 0.1 wt % polystyrene (PS) films of DPA derivatives were prepared by dissolving each material and polystyrene at appropriate ratios in THF solutions and then wet-casting the solutions on quartz substrates. Radiative (k_r) and nonradiative (k_{nr}) decay rates were calculated using the following relations: $k_r = \tau_F^{-1}\Phi_F$, $k_{nr} = \tau_F^{-1}(1 - \Phi_F)$, where the term k_{nr} takes into account all the possible nonradiative decay pathways. Carrier drift mobility of the wet-cast films was measured by the xerographic time-of-flight (XTOF) method^{26–28} in air. The samples for the charge carrier mobility measurements were prepared as described elsewhere.²⁹ The thickness of drop-cast films was in the range of 3–5 μ m and was estimated by calculating interference band shift observed by a micro-interferometer MII-4. The ionization potentials (I_p) of the compound films were measured by the electron photoemission spectroscopy in air method.³⁰ OLED devices were fabricated using precleaned indium–tin oxide (ITO)-coated glass substrates purchased from Visiontek with a sheet resistance of 15 Ω/cm^2 and ITO thickness of 150 nm. They were patterned so that the OLED devices had a pixel size of 4 mm by 5 mm. The standard cleaning process was then applied to the substrates: 10 min of acetone followed by 10 min of isopropyl alcohol wash in an ultrasonic bath, and finally cleaned with the oxygen plasma. The small-molecule and cathode layers were thermally evaporated using the Spectros II apparatus (Kurt J. Lesker) at 5 × 10⁻⁶ mbar. All materials were deposited at a rate of 1 Å s^{-1} . Device current–voltage (I – V) characteristics and the emission intensities were measured in a calibrated integrating sphere with 6632B power supply (Agilent Technologies). The data acquisition was carried out using a home-written NI LabView program. The electroluminescence spectra were measured using an USB 4000 CCD spectrometer (Ocean Optics) supplied with 400 μ m UV–vis fiber optics. Electroluminescence transients where recorded employing HP 8114A pulse generator (9 V, length 1 ms) and a Jobin Yvon spectrograph coupled to the gated iCCD camera (Stanford Computer Optics) as described in ref 23.

RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. The studied nonsymmetric DPA derivatives with different 9-aryl substituents are shown in Figure 1.

The synthesis was carried out according the scheme presented in Figure 2. Preparation of 9-aryl-10-bromoanthracenes, where “aryl” was phenyl and 4-methylphenyl, has been reported elsewhere.^{31–33} Other compounds, where “aryl” is 4-biphenyl and 9,9-dimethylfluoren-2-yl, were prepared by the same scheme.

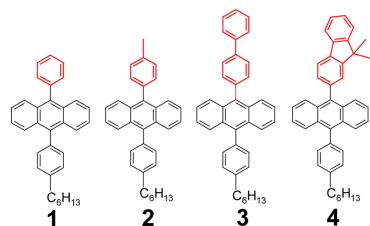


Figure 1. Chemical structures of nonsymmetric DPA derivatives.

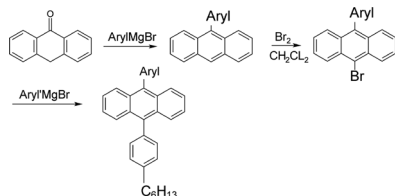


Figure 2. Synthetic scheme of the DPA derivatives 1–4.

Synthetic details, structural identification by NMR, and thermal and photoelectrical properties are enclosed in the Supporting Information sections S1, S2, and S3.

Quantum Chemical Calculations. Quantum chemical calculations of the DPA derivatives were performed using density functional theory (DFT) and the B3LYP method as implemented in the Gaussian09 software package.³⁴ Ground-state geometries of molecular structures were optimized in a 6-31G(d) basis set including solvent (THF) effects by using polarizable continuum model (PCM). Electronic excitation energies, oscillator strengths of the singlet and triplet transitions, and spatial distributions of electron density for highest occupied molecular orbital (HOMO) and lowest unoccupied molecular orbital (LUMO) for “frozen” structures were calculated using time-dependent density functional theory (TD DFT) (for singlets only and for triplets only).

Optimized molecular geometry and spatial electron density distribution in the HOMO and LUMO of Franck–Condon states of the DPA derivatives 1–4 are shown in Figure S1 in the Supporting Information. Phenyl moieties at C-9 and C-10 positions are known to form an almost 90° angle with the anthracene core in bare DPA, whereas in the DPA compounds 1–4 the angles of fragments at C-9 and C-10 gradually decrease when more bulky substituents are introduced: the angle at the ninth position reduces from 89.9° (1) to 80.19° (4), and the angle of the C-10 fragment reduces from 88.96° (compound 1) to 79.24° (compound 4). Such evident structural changes are expected to alter fluorescence properties, e.g., size of π -conjugated electron system and the rates of fluorescence deactivation. The electron density in HOMO and LUMO is evenly distributed over the anthracene core, where the distribution resembles that of unsubstituted DPA³⁵ and only a small fraction is extended over the 9,10-substituents.

Table 1 represents the calculated oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition and energies of the lowest singlet and triplet states in DPA derivatives 1–4. Decreasing twist angles of C-9 and C-10 aryls increases the conjugation length and gradually

Table 1. Calculated Transition Energies of DPA Derivatives 1–4 for $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow T_1/T_2$ and Oscillator Strengths for the $S_0 \rightarrow S_1$ Transition for the THF Surrounding

compd	$E^{S_0 \rightarrow S_1}$ (eV) ^a	$f^{S_0 \rightarrow S_1}$ ^b	$E^{S_0 \rightarrow T_1}$ (eV) ^c	$E^{S_0 \rightarrow T_2}$ (eV) ^c
1	3.127	0.207	1.738	3.271
2	3.127	0.214	1.74	3.276
3	3.121	0.275	1.731	3.242
4	3.114	0.293	1.73	3.027

^aEnergies of $S_0 \rightarrow S_1$ transitions. ^bOscillator strengths of $S_0 \rightarrow S_1$ transitions. ^cEnergies of $S_0 \rightarrow T_1$ and $S_0 \rightarrow T_2$ transitions.

lowers the $S_0 \rightarrow S_1$ transition energy from 3.127 eV (1) to 3.114 eV (4). The calculated oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition was consistently increasing from 0.207 (1) to 0.293 (4) following the conjugation extension at the shorter molecular axis of anthracene (see Figure S1).¹⁵ The energy of the first triplet state decreased in a similar way: from 1.738 eV (1) to 1.73 eV (4). The estimated T_1 energies were very similar to those of other anthracene derivatives, calculated or estimated experimentally.^{7,36} Similarly, the energy of the T_2 level decreased from 3.271 eV (1) to 3.242 eV for compound 3; however, for the most conjugated compound 4 the second triplet energy decreased dramatically, down to 3.027 eV, becoming lower than that of S_1 by 87 meV. Such negative energy gap between S_1 and T_2 may lead to very efficient intersystem crossing, where T_2 would act as an intermediate crossing state followed by decay to T_1 .^{17,37} The intersystem crossing rate is almost suppressed¹⁷ if there are no higher triplet levels above the S_1 ; thus, ISC is expected to be significant only for compound 4.

Absorption and Fluorescence Spectra. Absorption and emission spectra of the dilute solutions and neat films of DPA derivatives 1–4 are presented in Figure 3. The main spectral properties are summarized in Table 2. Absorption spectra of all the derivatives contain clearly resolved vibronic structure

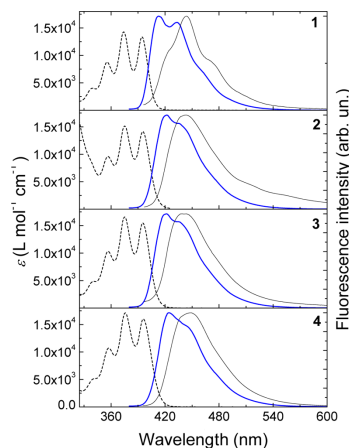


Figure 3. Absorption (dashed line) and fluorescence spectra of DPA derivatives 1–4 in dilute solutions (blue thick solid line) and neat films (black thin solid lines).

Table 2. Absorption and Fluorescence Properties of DPA Derivatives 1–4 in Dilute ($\sim 10^{-6}$ M) THF Solutions and Neat Films

compd	dilute solution			neat film
	λ_{abs} (nm) ^a	ϵ (L mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^b	λ_{FL} (nm) ^c	λ_{FL} (nm) ^d
1	394	13350	413	444
2	395	14100	422	444
3	395	15500	422	444
4	396	16000	424	449

^aPeak position of the 0th vibronic replica of the absorption band. ^bMolar absorption coefficient at the zeroth vibronic replica. ^cPeak position of the fluorescence spectra of the dilute solution. ^dPeak position of the fluorescence spectra of the neat film.

similar to the unsubstituted DPA due to that of the rigid anthracene core.³⁸ This indicates that the electron wave function density is located predominantly over the anthracene core, in agreement with the results of DFT calculations. The lowest energy vibronic bands in the absorption spectrum are observed at 394–396 nm with a very slight red-shift due to extended conjugation. The molar absorption coefficient at the zeroth vibronic replica increases from 13 350 (1) to 16 000 L mol⁻¹ cm⁻¹ (4) due to the enhanced transition dipole moment.

Fluorescence spectra of dilute solutions of 1–4 are red-shifted by about 145–207 meV in respect to their absorption spectra. The lack of clear mirror images between absorption and emission indicates some geometry changes of the molecular core in the excited state. Fluorescence spectra peaking at 413–424 nm and exhibiting slight red-shift due to enhanced conjugation again are in agreement with the DFT calculations.

Fluorescence spectra of the neat films of derivatives 1–4 peaked at 444–449 nm with 160–210 meV red-shift in respect to their spectra in dilute solutions due to the presence of intermolecular interactions in the solid state. The line shape of the fluorescence spectra of compound 1 has noticeable vibronic progression, showing the dense molecular packing in neat films. Emission spectra become structureless with the introduction of more bulky C-9 substituents, denoting somewhat reduced intermolecular interactions and the amorphous-like nature of the solid films. Additionally a long-wavelength fluorescence tail, potentially due to excimer states, is noticeable in the fluorescence spectra of the compound 2, but not 3 and 4.

Table 3. Fluorescence Decay Time Constants, Quantum Yields, Excited-State Decay Rates of the DPA Derivatives 1–4 in Dilute THF Solutions and Neat and 0.1 wt % Films

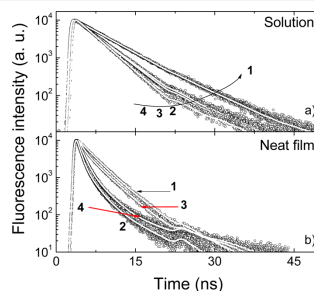
	dilute solution				neat film		0.1 wt % in PS			
	τ_{F} (ns) ^a	k_{r} ($\times 10^8$ s ⁻¹) ^b	k_{nr} ($\times 10^8$ s ⁻¹) ^c	Φ_{F} ^d	τ_{F} (ns) ^a	Φ_{F} ^d	τ_{F} (ns) ^a	k_{r} ($\times 10^8$ s ⁻¹) ^b	k_{nr} ($\times 10^8$ s ⁻¹) ^c	Φ_{F} ^d
1	5.6	1.2	0.59	0.67	2.58 (77%)	0.27	7.2	1	0.35	0.75
					4.75 (23%)					
2	4	1.9	0.54	0.78	0.58 (48%)	0.15	5.2	1.3	0.6	0.69
					1.9 (40%)					
					6.53 (12%)					
					0.91 (21%)					
3	4.2	1.7	0.66	0.72	3.22 (75%)	0.15	5.3	1.2	0.58	0.67
					14.22 (4%)					
					0.87 (52%)					
4	3.5	1.6	1.2	0.58	2.55 (39%)	0.2	4.8	1.3	0.82	0.61
					12.62 (9%)					
					0.87 (52%)					

^aFluorescence decay time. ^bRadiative decay rate. ^cNonradiative decay rate. ^dFluorescence quantum yield.

The fluorescence quantum yields of the dilute solutions of 1–3 were high, of about 0.7–0.8 (see Table 3), comparable to other C-9 and C-10 modified anthracenes.^{22,39–41} Interestingly, the fluorescence yield decreases by about 20% to 0.58 for compound 4, which has the substituent with the most extended π -conjugated electron system. Since the conjugation enhancement was followed by structural modifications at the C-9 position, the promotion of nonradiative recombination could be due to enhanced electron–vibron coupling through enhanced molecular torsions at the meridional position or enhanced intersystem crossing via the T₂ triplet state. Structural modifications may cause the rearrangements of singlet and triplet energy levels resulting in T_n below S₁ and, thus, efficient ISC and low Φ_{F} .^{17,37,42,43} These effects will be discussed in depth in the following sections.

An obvious decrease of Φ_{F} to 0.15–0.27 was observed for the neat films. Drastically reduced intermolecular distances in the solid state enable intermolecular excitation migration and enhance the possibility of quenching at various defect-like sites, causing the decrease of Φ_{F} . However, the obtained Φ_{F} values of neat films are comparable to those reported for other DPA compounds.^{44,45}

Excited-State Relaxation. Fluorescence decay transients of the DPA derivatives 1–4 are shown in Figure 4, whereas

**Figure 4.** Fluorescence transients of DPA compounds in dilute THF solution (a) and neat film (b).

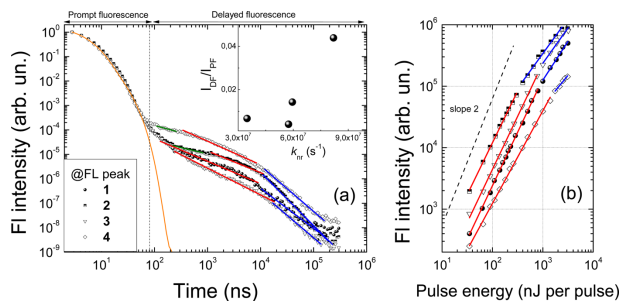


Figure 5. (a) Log–log scale fluorescence transients of DPA compounds 1–4 in 50 wt % Zeonex films. The orange solid line is the biexponential fit of prompt fluorescence; solid green, red, and blue lines are power law fits of delayed fluorescence. The inset shows the dependence of the prompt and delayed fluorescence intensity ratio on the nonradiative recombination rate in PS films. (b) Fluorescence intensity dependence on pulse energy of DPA compounds 1–4 in 50 wt % Zeonex films. Color lines are linear fits. Fluorescence spectra were measured with 300 ns delay and 200 μ s optical width. Experimental data points were vertically shifted for clarity.

estimated fluorescence decay constants are listed in Table 3. Fluorescence intensity of dilute solutions of 1–4 decayed exponentially with time constants (τ_F) of 3.5–5.6 ns, which are nearly twice as short as that of unsubstituted DPA (6 ns).⁴⁶ The most rapid fluorescence decay was estimated for compound 4 with the most conjugated substituent at the C-9 position.

Fluorescence decay transients of the neat films of 1–4 showed nonexponential decay profiles with fast initial decays due to the efficient excitation migration and migration-induced quenching at the nonradiative decay centers. Slower decay at a later stage had time constants comparable to those of single molecules.

Radiative versus Nonradiative Relaxation. More insight on excited state relaxation can be revealed from the analysis of radiative (k_r) and nonradiative (k_{nr}) decay rates (see Table 3). Conjugation extension at C-9 position increased the oscillator strength and the radiative decay rate up to 30% (from 1.2×10^8 s⁻¹ for compound 1 to 1.7 – 1.9×10^8 s⁻¹ for compounds 2–4). Such strategy may look promising in order to enhance fluorescence efficiency of anthracenes; however, a different trend was observed for the nonradiative recombination: conjugation extension at C-9 had a minor impact for k_{nr} for compounds 1–3 (k_{nr} was of about 0.6×10^8 s⁻¹), though for the most-conjugated compound 4, k_{nr} was enhanced for about 2 times up to 1.2×10^8 s⁻¹, resulting in the decrease of Φ_F by 20–25%.

Nonradiative Relaxation: Vibrational Relaxation versus Intersystem Crossing. To verify the dominant nonradiative recombination pathway, DPA compounds were dispersed in a rigid polystyrene matrix at low mass percentage (0.1 wt %). Fluorescence decay transients and Φ_F were measured, and radiative and nonradiative recombination rates were estimated (see Table 3). Intramolecular torsions should be suppressed in this case; thus, the impact of the intersystem crossing should be evident. A few recent DFT calculation based reports, providing more insight into nonradiative recombination in C-9 and C-10 modified anthracenes, suggested that vibrational relaxation (internal conversion) is the dominant pathway for nonradiative relaxation.^{47,48} If this was true, a decrease of k_{nr} resulting in remarkably enhanced Φ_F , should be observed in rigid polymer matrix. Those changes should be more evident for molecules with small and labile fragments, like

compounds 1 and 2. Otherwise, if the dominant nonradiative recombination pathway was ISC, no dramatic changes of k_{nr} should be observed. No changes of k_{nr} were estimated for compounds 2 and 3, indicating the minor role of vibrational relaxation, though slightly lower k_{nr} was observed for compounds 1 and 4. Compound 1 bears the smallest and the most labile C-9 fragment; thus, the rate of nonradiative recombination through vibrational relaxation may be noticeable. It was shown that even more bulky 4-*n*-hexylphenyl fragments at the C-9 and C-10 positions in anthracene can deviate from the optimized perpendicular orientation⁴⁶ and somewhat promote the nonradiative decay through torsional motions of side groups. However, the enhancement of Φ_F for compound 1 in the rigid polymer film was only for about 10%, indicating low k_{nr} of vibrational relaxation, similarly as for DPA.⁴⁶ Compound 4 has a different energy level scheme, where the energy of the T₂ level is lower than of S₁, resulting in the efficient ISC, which rate depends on the S₁–T₂ energy splitting. The DFT calculations (see Figure S3 in the Supporting Information) revealed that the S₁–T₂ energy gap for compound 4 depends on the polarity of surrounding and is about 2.5 times larger in vacuum (nonpolar ambient) than in polar THF, that is in line with the changes of ISC rate. The decrease of the radiative decay rate for all DPA compounds in rigid polymer film probably was due to changes of transition dipole moment, when molecules were confined with different twist configurations of C-9 and C-10 aryls resulting in different oscillator strength.

Delayed Fluorescence via Triplet–Triplet Annihilation. Triplet–triplet annihilation was investigated by measuring fluorescence decay transients of 50 wt % Zeonex films of compounds 1–4 on an extended time scale (see Figure 5a). A 50 wt % concentration was chosen in order to maintain high enough molecular concentration to ensure high triplet concentration and efficient migration and to prevent crystallization. Both prompt and delayed fluorescence were observed for all compounds. Prompt fluorescence decay was biexponential (due to the presence of excimer states, see discussion below) up to about 100 ns with similar decay time constants of about 3 and 11 ns, consistent with TCSPC results. After the first 100 ns the delayed fluorescence emerged and was observed up to about 300 μ s. The nature of delayed fluorescence is TTA.

Interestingly, no triplet sensitizers were used to boost the delayed fluorescence, though anthracene derivatives were reported to show low triplet yield without sensitizers.⁴⁹

Evidences confirming that the nature of the delayed fluorescence is TTA are strong: (i) the fluorescence spectra of the prompt and delayed fluorescence were almost identical (see Figure 6); (ii) no delayed fluorescence was observed in

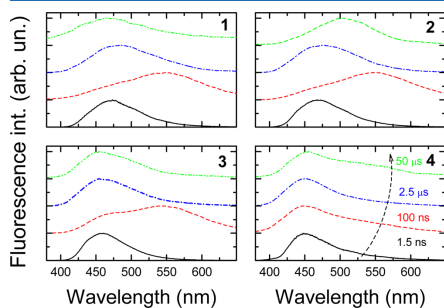


Figure 6. Fluorescence spectra of DPA compounds 1–4 in 50 wt % Zeonex films measured after 1.5 ns (black solid line), 100 ns (red dashed line), 2.5 μ s (blue dash-dotted line), and 50 μ s (green dash-dotted dotted line) delay. Spectra were normalized and vertically shifted for clarity.

oxygen-saturated ambient, where triplet states were quenched by singlet oxygen, proposing a triplet-based nature (see Figure S4 in the Supporting Information); (iii) the intensity of delayed fluorescence decreased with decreasing temperature, on the contrary to geminate pair recombination (see Figure S5, parts a and b, in the Supporting Information); (iv) the delayed fluorescence intensity dependence on laser fluence was quadratic, clearly not TADF (see Figure 5b).

For the TTA-based bimolecular recombination, the slope n of $I_{DF} \sim I_{ex}^n$ is 2, which later turns to 1 at very high triplet densities. For the monomolecular recombination, the slopes are 1 and 0.5, respectively.^{14,24} Our estimated slopes were 1.74 and 1.18 (1), 1.7 and 1.13 (2), 1.77 and 1.14 (3), and 1.53 and 1 (4), indicating that the delayed emission originates from TTA. However, a small contribution of monomolecular recombination from excimer fluorescence was observed, which caused the deviation from the expected $2 \rightarrow 1$ slopes. Excimer fluorescence was clearly seen in the delayed fluorescence spectra (see Figure 6), when it dominated at 100 ns delay time. At later delays, the intensity of excimer fluorescence was greatly reduced. Some red-shift of the delayed fluorescence was observed at very late delays (e.g., for compound 2), probably due to geometrical transformations of the molecular core in the excited state, sometimes also observed in the delayed fluorescence of TADF emitters.⁵⁰

Typical profiles of TTA-based delayed fluorescence decay were estimated for all DPA compounds, when the decay followed the power law $I_{DF} \sim t^m$, with slopes m of -0.92 and -1.64 (1), -0.89 and -2.17 (2), -1.1 and -1.84 (3), -0.97 and -1.87 (4) (see Figure 5a). Briefly, the decay profile of delayed fluorescence directly depends on the dominating triplet diffusion regime (see refs 14 and 24 and references therein for the detailed analysis). In materials with no disorder, the

diffusion coefficient (D) is time-independent; thus, D can be directly related with TTA rate (k_{TTA}) by

$$k_{TTA} = 8\pi fRD \quad (1)$$

where f is the fraction of annihilated triplets and R is the interaction radius. The temporal evolution of delayed fluorescence through TTA then can be expressed by

$$I_{DF}(t) = k_{TTA}[T_0]^2 \frac{1}{(1 + k_{TTA}[T_0]t)^2} \quad (2)$$

where T_0 is the initial concentration of triplets. Initially, TTA intensity should be constant, then I_{DF} asymptotically approaches $I_{DF} \sim t^{-2}$ decay. In disordered materials the triplet diffusion coefficient is time-dependent; thus, eqs 1 and 2 are no longer valid. Here triplet diffusion consist of two regimes, when initially in nonequilibrium dispersive regime triplet excitons relax toward lower energy levels in the Gaussian density of states. In this case TTA emission intensity is proportional to $t^{-\alpha}$ with α close to -1 . Later, after a certain time, triplet diffusion regime turns to the equilibrium nondispersive when D approaches a constant value, and $I_{DF}(t)$ can be expressed by eq 2. This transit time between the two regimes is larger in materials with higher disorder; therefore, in highly disordered compounds with inefficient triplet migration the transition may not occur and triplet diffusion would remain dispersive. In our case, DF decay was typical for disordered materials. Initially DF decayed with a -1 slope, then after about 10 μ s the equilibrium triplet migration regime was reached, DF started to decay following a -2 slope. Additionally, in the range of 100–1000 ns a slower decay part in TTA transients of compounds 2 and 4 was observed with slope of about -0.6 .²⁴

Enhancement of Delayed Fluorescence Intensity by ISC. Since TTA is a nonlinear process, the intensity of the resultant delayed fluorescence can be evidently boosted at the cost of more rapid nonradiative decay through ISC. The ratio of integrals of delayed (I_D) and prompt (I_P) fluorescence (see inset in Figure 5a) showed an obvious increase with the increasing nonradiative recombination rate. More efficient ISC resulted in larger triplet concentration and more intense delayed fluorescence. The I_D/I_P ratio obviously was the largest for compound 4 with the most rapid ISC. However, only moderate ISC enhancement should yield the more intense delayed fluorescence (also without the notable prompt fluorescence quenching). Very rapid intersystem crossing should lead to the quenching of both prompt and delayed fluorescence, like in the case of benzophenone or quinoxaline.⁵¹ The majority of singlets in S_1 would be immediately converted to triplets via ISC and then upconverted back to S_1 via TTA for many times leading to low fluorescence efficiency. In the case of compound 4, ISC and radiative recombination rates are comparable; thus, ISC cannot efficiently quench the delayed fluorescence. Here, more rapid ISC only enhances the triplet concentration mostly via direct and repeated ISC and the probability of triplet encounters and, thus, the intensity of delayed fluorescence. The observed TTA enhancement should be observed only in case of photoexcitation, when triplets are generated only through intersystem crossing. In case of electrical pumping, TTA yield would be higher for compounds where $E_{T2} > 2E_{T1} > E_{S1}$.⁴⁹ In other words, the double energy of the excited triplet should be higher than of the singlet, but lower than the second excited triplet; thus, only singlet states can be formed with efficiency up to 50%.^{7,49} When the second triplet state is below $2E_{T1}$, the result of triplet fusion should be

more complex.⁶ In this case triplet fusion would form an intermediate triplet state, which would have 1 of 9 possible spin configurations: 1/9 singlet character, 3/9 triplet, and 5/9 quintuplet character. Since quintuplets are energetically improbable in case of acenes,⁷ the total singlet production from fusion should yield only 0.2.

Alteration of the Exciton Diffusion Regime by the Adjustment of Film Morphology. The efficiency of delayed fluorescence was found to greatly depend on the film preparation conditions. The intensity of prompt and delayed fluorescence was at least several times higher in 50 wt % Zeonex films prepared by drop-casting on a heated glass substrate rather than on a room-temperature substrate. Additionally, substrate temperature had a direct impact on the triplet diffusion mechanism for more disordered compounds. The delayed fluorescence of compound 2 (see Figure 7) prepared by drop-casting on the unheated substrate decayed

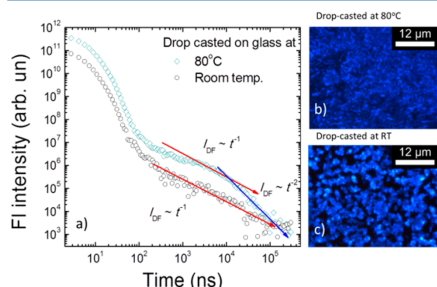


Figure 7. (a) Log–log scale decay transients of 50 wt % Zeonex films of DPA compound 2 prepared by drop-casting on glass at room temperature (circles) and 80 °C (squares). (b and c) Fluorescence microscopy images of 50 wt % Zeonex films of DPA compound 2 drop-cast at room temperature and 80 °C, respectively.

following a -1 slope, showing the domination of a non-equilibrium triplet diffusion regime and high energetic disorder in the thin film. In contrast, drop-casting on the hot substrate lowered energetic disorder and allowed the equilibrium triplet diffusion regime with -2 decay slope to be reached at late delays. For the rest of the compounds, only an increase of the delayed fluorescence was observed. Some insight in the differences in the thin-film morphology can be seen in fluorescence microscopy images (see Figure 7, parts b and c) of both kinds of thin films. In general, drop-casting on the hot substrate enhances the solvent evaporation speed and reduces the probability of molecular agglomeration; thus, the molecules are more evenly distributed (see Figure 7b). In contrast, drop-casting at room temperature reduces the solvent evaporation speed; thus, the molecules have more time for diffusion and agglomeration. This can be clearly seen from the fluorescence microscopy image (see Figure 7c), where molecular clusters of a larger size can be clearly seen. Further, the observed molecular aggregates may be composed of smaller aggregates (even of several molecules), which are way beyond of our resolution. Different thin-film preparation conditions have a direct impact on the TTA efficiency and the delayed fluorescence intensity. TTA should be more efficient in large and uniform molecular aggregates, since two triplets can more

easily annihilate there; however, less efficient triplet diffusion between the aggregates results in lower total TTA output, being the limiting factor. More even molecular distribution in films, prepared by drop-casting on hot substrate, should reduce the number and size of molecular aggregates, thus the enhanced triplet diffusion length boosts the probability of triplet encounters and leads to more efficient TTA. This finding clearly shows the importance of thin-film preparation conditions on the TTA efficiency.

Electroluminescence Properties. Several nonsymmetric DPA derivatives were utilized in OLED devices as blue light-emitting dopants and hole transport materials. The structure of the device was the following: ITO (150 nm)/x (10 nm)/50 wt % doped x in TPBi (40 nm)/BCP (30 nm)/LiF (1 nm)/Al (100 nm), where ITO is indium–tin oxide, x is the DPA compound, TPBi is 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriyl)-tris(1-phenyl-1-H-benzimidazole), BCP is 2,9-dimethyl-4,7-diphenyl-1,10-phenanthroline, and LiF is lithium fluoride. The best performance of the nonoptimized OLED was for the device with compound 3 in emitting and hole transport layers (OLED1, see Figure 8). The OLED showed good I – V

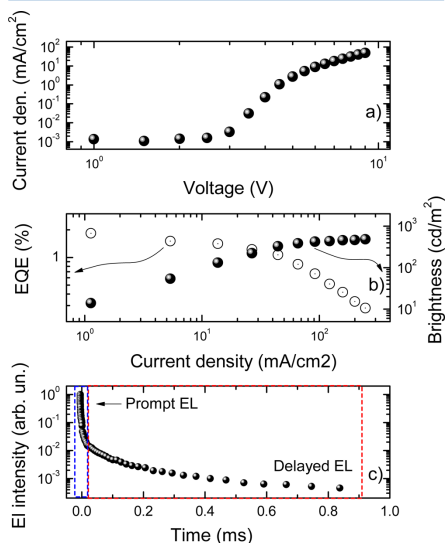


Figure 8. Device parameters of OLED1: (a) current density–voltage characteristics; (b) external quantum efficiency and brightness as a function of current density; (c) electroluminescence transient.

characteristics with the I – V onset of about 2.6 V due to the good carrier balance. Electroluminescence (EL) peaked at about 440 nm, and the spectrum was identical to its fluorescence spectra (see Figure S8 in the Supporting Information). The estimated peak EQE reached 1.84% at low current densities (around 1 mA/cm²); however, large roll-off was observed at higher current densities probably due to singlet–triplet annihilation.^{52–54} The maximum estimated brightness reached 483 cd/m² at the highest current densities.

More pronounced EQE enhancement is expected after the optimization of the device structure.

The analysis of the EL transient revealed the existence of delayed EL lasting for up to 1 ms and exhibiting a spectrum similar to that of prompt EL (see Figure S8 in the Supporting Information). The different time scales of the delayed fluorescence and electroluminescence decay can be attributed to different triplet exciton densities and film preparation conditions. Although there is no direct evidence showing that delayed EL is due to TTA and contribution from slower charge transport due to defect-trapped carriers can be expected,⁵⁵ influence of TTA is very likely in anthracene derivatives as reported by others.^{1,56}

CONCLUSIONS

In summary, we presented a triplet–triplet annihilation analysis in a series of 9,10-diphenylanthracene derivatives having different substituents at the C-9 position. We showed how the alteration of molecular geometry and the conjugation length enhancement affects the TTA efficiency. TTA efficiency was found to be controlled by two different pathways—by adjusting the intersystem crossing rate and triplet migration regime. The most intense delayed fluorescence was observed in the most conjugated compound with the most rapid intersystem crossing. ISC was found to boost the triplet concentration and, thus, the TTA intensity, without the significant quenching of prompt fluorescence. The enhancement of the ISC rate was achieved by the precise alignment of S₁ and T₂ energy levels in anthracene compounds with slightly different conjugation lengths. Second, TTA efficiency was also shown to depend on the thin-film morphology. Inefficient triplet migration due to the high energetic disorder and low triplet diffusion rate was found in thin films with large molecular aggregates resulting in lower output of delayed fluorescence. Conversely, TTA efficiency was remarkably enhanced in the films with enhanced homogeneity, showing efficient triplet diffusion due to the lower energetic disorder.

Although the more rapid ISC enhances the intensity of delayed fluorescence, in order to achieve efficient delayed electroluminescence, the low rate of ISC should be preserved. In case of electrical pumping, the formation of triplet states is almost independent of the ISC rate; thus, the triplet migration properties would have the crucial importance on the TTA efficiency. As we have shown, efficient triplet migration can be achieved in low-crystallinity films that can be controlled by the precise selection of the C-9 and C-10 fragments of the anthracene core. Further optimization of the DPA core with small conjugated or nonconjugated (e.g., short branched aryl chains) substituents should help to reduce the crystallization and ensure efficient TTA.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.7b01336.

Synthetic details, detailed quantum chemical calculations, differential scanning calorimetry data, delayed fluorescence transients in different ambients, XTOF transients, electroluminescence spectra, and the complete Gaussian 09 reference (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*Phone: +37052234051. E-mail: tomas.serevicius@ff.stud.vu.lt.

ORCID

Tomas Serevičius: 0000-0003-1319-7669

Andy Monkman: 0000-0002-0784-8640

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

Denisas Sokolas is acknowledged for assistance in synthesis. Sandra Mačiulytė is acknowledged for the DSC measurements. Arūnas Miasojedovas acknowledges support by project "Promotion of Student Scientific Activities" (VP1-3.1-SMM-01-V-02-003) from the Research Council of Lithuania. This project is funded by the Republic of Lithuania and European Social Fund under the 2007-2013 Human Resources Development Operational Programme's priority 3.

REFERENCES

- (1) Luo, Y.-J.; Lu, Z.-Y.; Huang, Y. Triplet Fusion Delayed Fluorescence Materials for OLEDs. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 1223–1230.
- (2) Uoyama, H.; Goushi, K.; Shizu, K.; Nomura, H.; Adachi, C. Highly Efficient Organic Light-Emitting Diodes from Delayed Fluorescence. *Nature* **2012**, *492*, 234–238.
- (3) Tao, Y.; Yuan, K.; Chen, T.; Xu, P.; Li, H.; Chen, R.; Zheng, C.; Zhang, L.; Huang, W. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Adv. Mater.* **2014**, *26*, 7931–7958.
- (4) Parker, C. A.; Hatchard, C. G. Delayed Fluorescence from Solutions of Anthracene and Phenanthrene. *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **1962**, *269*, 574–584.
- (5) Zhang, Y.; Forrest, S. Triplets Contribute to Both an Increase and Loss in Fluorescent Yield in Organic Light Emitting Diodes. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *108*, 267404.
- (6) Jortner, J.; Rice, S. A.; Katz, J. L.; Choi, S.-I. Triplet Excitons in Crystals of Aromatic Molecules. *J. Chem. Phys.* **1965**, *42*, 309–323.
- (7) Chiang, C.-J.; Kimyonok, A.; Etherington, M. K.; Griffiths, G. C.; Jankus, V.; Turksyov, F.; Monkman, A. P. Ultrahigh Efficiency Fluorescent Single and Bi-Layer Organic Light Emitting Diodes: The Key Role of Triplet Fusion. *Adv. Funct. Mater.* **2013**, *23*, 739–746.
- (8) Kondakov, D. Y.; Pawlik, T. D.; Hatwar, T. K.; Spindler, J. P. Triplet Annihilation Exceeding Spin Statistical Limit in Highly Efficient Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *J. Appl. Phys.* **2009**, *106*, 124510.
- (9) Hu, J.-Y.; Pu, Y.-J.; Satoh, F.; Kawata, S.; Katagiri, H.; Sasabe, H.; Kido, J. Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-Type Light-Emitting Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2064–2071.
- (10) Singh-Rachford, T. N.; Castellano, F. N. Photon Upconversion Based on Sensitized Triplet–triplet Annihilation. *Coord. Chem. Rev.* **2010**, *254*, 2560–2573.
- (11) Vadrucchi, R.; Weder, C.; Simon, Y. C. Organogels for Low-Power Light Upconversion. *Mater. Horiz.* **2015**, *2*, 120–124.
- (12) Raišys, S.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S.; Simon, Y. C. The Role of Triplet Exciton Diffusion in Light-Upconverting Polymer Glasses. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 15732–15740.
- (13) Gray, V.; Dzebo, D.; Abrahamsson, M.; Albinsson, B.; Moth-Poulsen, K. Triplet–triplet Annihilation Photon-Upconversion: Towards Solar Energy Applications. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 10345–10352.
- (14) Köhler, A.; Bässler, H. Triplet States in Organic Semiconductors. *Mater. Sci. Eng., R* **2009**, *66*, 71–109.
- (15) Valeur, B. *Molecular Fluorescence: Principles and Applications*; Wiley-VCH: Weinheim, Germany, 2002.

- (16) Kellogg, R. E. Second Triplet State of Anthracene. *J. Chem. Phys.* **1966**, *44*, 411–412.
- (17) Nijegorodov, N.; Zvolinsky, V.; Luhanga, P. V. C. Photonics and Photochemical Stability of Aromatic Molecules, Family Related in π -Structure but Different in Planarity, Rigidity and Molecule Symmetry. *J. Photochem. Photobiol. A* **2008**, *196*, 219–226.
- (18) Zheng, C.-J.; Zhao, W.-M.; Wang, Z.-Q.; Huang, D.; Ye, J.; Ou, X.-M.; Zhang, X.-H.; Lee, C.-S.; Lee, S.-T. Highly Efficient Non-Doped Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Anthracene Derivatives. *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 1560–1566.
- (19) Kim, B.; Park, Y.; Lee, J.; Yokoyama, D.; Lee, J.-H.; Kido, J.; Park, J. Synthesis and Electroluminescence Properties of Highly Efficient Blue Fluorescence Emitters Using Dual Core Chromophores. *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 432–440.
- (20) Huang, Y.; Du, X.; Tao, S.; Yang, X.; Zheng, C.-J.; Zhang, X.; Lee, C.-S. High Efficiency Non-Doped Deep-Blue and Fluorescent/Phosphorescent White Organic Light-Emitting Diodes Based on an Anthracene Derivative. *Synth. Met.* **2015**, *203*, 49–53.
- (21) Mu, G.; Zhuang, S.; Zhang, W.; Wang, Y.; Wang, B.; Wang, L.; Zhu, X. Efficient Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Triphenylimidazole Substituted Anthracene Derivatives. *Org. Electron.* **2015**, *21*, 9–18.
- (22) Park, J. K.; Lee, K. H.; Kang, S.; Lee, J. Y.; Park, J. S.; Seo, J. H.; Kim, Y. K.; Yoon, S. S. Highly Efficient Blue-Emitting Materials Based on 10-Naphthylanthracene Derivatives for OLEDs. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 905–915.
- (23) Rothe, C.; Monkman, A. P. Triplet Exciton Migration in a Conjugated Polyfluorene. *Phys. Rev. B: Condens. Matter Mater. Phys.* **2003**, *68*, 075208.
- (24) Jankus, V.; Winscom, C.; Monkman, A. P. Dynamics of Triplet Migration in Films of *N, N'*-Diphenyl-*N, N'*-bis(1-Naphthyl)-1,1'-Biphenyl-4,4'-Diamine. *J. Phys.: Condens. Matter* **2010**, *22*, 185802.
- (25) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230–232.
- (26) Borsenberger, P. M. *Organic Photoreceptors for Xerography; Optical Engineering Series*; Marcel Dekker: New York, 1998.
- (27) Montimas, E.; Gaidelis, V.; Pazera, A. The Discharge Kinetics of Negatively Charged Se Electrophotographic Layers. *Lith. J. Phys.* **1966**, *6*, 569–576.
- (28) Vaezi-Nejad, S. M. Xerographic Time of Flight Experiment for the Determination of Drift Mobility in High Resistivity Semiconductors. *Int. J. Electron.* **1987**, *62*, 361–384.
- (29) Vajiravelu, S.; Ramunas, L.; Juozas Vidas, G.; Valentas, G.; Vyngintas, J.; Valiyaveetil, S. Effect of Substituents on the Electron Transport Properties of Bay Substituted Perylene Diimide Derivatives. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 4268–4275.
- (30) Kirkus, M.; Lygaitis, R.; Tsai, M.-H.; Grazulevicius, J. V.; Wu, C.-C. Triindolylmethane-Based High Triplet Energy Gas-Forming Electroactive Molecular Materials. *Synth. Met.* **2008**, *158*, 226–232.
- (31) Cook, J. W. The Reactivity of Meso-Substituted Anthracenes. Part III. *J. Chem. Soc.* **1926**, *129*, 2160–2171.
- (32) Zhang, X. M.; Bordwell, F. G.; Bares, J. E.; Cheng, J. P.; Petrie, B. C. Homolytic Bond Dissociation Energies of the Acidic Carbon-Hydrogen Bonds in α -Substituted and 10-Substituted 9-Methylanthracenes and Their Related Radical Anions. *J. Org. Chem.* **1993**, *58*, 3051–3059.
- (33) Mosnaim, D.; Nonhebel, D. C.; Russell, J. A. Reactions of Cupric Halides with Organic compounds—III. *Tetrahedron* **1969**, *25*, 3485–3492.
- (34) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al. *Gaussian 09*, revision C01; Gaussian Inc.: Wallingford, CT, 2010.
- (35) Kukhta, A. V.; Kukhta, I. N.; Kukhta, N. A.; Neyra, O. L.; Meza, E. DFT Study of the Electronic Structure of Anthracene Derivatives in Their Neutral, Anion and Cation Forms. *J. Phys. B: At, Mol. Opt. Phys.* **2008**, *41*, 205701.
- (36) Serevičius, T.; Adomėnas, P.; Adomėnienė, O.; Karpavičius, K.; Bucevičius, J.; Komskis, R.; Kreiza, G.; Jankauskas, V.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S. Impact of Non-Symmetric 2,9,10-Aryl Substitution on Charge Transport and Optical Properties of Anthracene Derivatives. *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 147–159.
- (37) Nijegorodov, N.; Luhanga, P. V. C.; Nkoma, J. S.; Winkoun, D. P. The Influence of Planarity, Rigidity and Internal Heavy Atom upon Fluorescence Parameters and the Intersystem Crossing Rate Constant in Molecules with the Biphenyl Basis. *Spectrochim. Acta, Part A* **2006**, *64*, 1–5.
- (38) Berlman, I. B. *Handbook of Fluorescence Spectra of Aromatic Molecules*, 2nd ed.; Academic Press: New York, 1971.
- (39) Wan, W.; Du, H.; Wang, J.; Le, Y.; Jiang, H.; Chen, H.; Zhu, S.; Hao, J. Novel Blue Luminescent Materials for Organic Light-Emitting Diodes Based on C9-Fluorenyl Anthracenes. *Dyes Pigm.* **2013**, *96*, 642–652.
- (40) Wang, Z.-Q.; Xu, C.; Wang, W.-Z.; Duan, L.-M.; Li, Z.; Zhao, B.-T.; Ji, B.-M. High-Color-Purity and High-Efficiency Non-Doped Deep-Blue Electroluminescent Devices Based on Novel Anthracene Derivatives. *New J. Chem.* **2012**, *36*, 662–667.
- (41) Wee, K.-R.; Han, W.-S.; Kim, J.-E.; Kim, A.-L.; Kwon, S.; Kang, S. O. Asymmetric Anthracene-Based Blue Host Materials: Synthesis and Electroluminescence Properties of 9-(2-Naphthyl)-10-Arylanthracenes. *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 1115–1123.
- (42) Hunter, T. F.; Wyatt, R. F. Intersystem Crossing in Anthracene. *Chem. Phys. Lett.* **1970**, *6*, 221–224.
- (43) Padhye, M. R.; McGlynn, S. P.; Kasha, M. Lowest Triplet State of Anthracene. *J. Chem. Phys.* **1956**, *24*, 588–594.
- (44) Pu, Y.-J.; Kamiya, A.; Nakayama, K.; Kido, J. Arylamino-9,10-Diphenylanthracenes for Organic Light Emitting Devices. *Org. Electron.* **2010**, *11*, 479–485.
- (45) Chang, Y.-C.; Yeh, S.-C.; Chen, Y.-H.; Chen, C.-T.; Lee, R.-H.; Jeng, R.-J. New Carbazole-Substituted Anthracene Derivatives Based Non-Doped Blue Light-Emitting Devices with High Brightness and Efficiency. *Dyes Pigm.* **2013**, *99*, 577–587.
- (46) Serevičius, T.; Komskis, R.; Adomėnienė, P.; Adomėnienė, O.; Jankauskas, V.; Gruodis, A.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S. Nonsymmetric 9,10-Diphenylanthracene-Based Deep-Blue Emitters with Enhanced Charge Transport Properties. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 7089–7101.
- (47) Uejima, M.; Sato, T.; Yokoyama, D.; Tanaka, K.; Park, J.-W. Quantum Yield in Blue-Emitting Anthracene Derivatives: Vibronic Coupling Density and Transition Dipole Moment Density. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14244–14256.
- (48) Uejima, M.; Sato, T.; Tanaka, K.; Kaji, H. Enhancement of Fluorescence in Anthracene by Chlorination: Vibronic Coupling and Transition Dipole Moment Density Analysis. *Chem. Phys.* **2014**, *430*, 47–55.
- (49) Aydemir, M.; Haykır, G.; Battal, A.; Jankus, V.; Sugunan, S. K.; Dias, F. B.; Al-Attar, H.; Türksoy, F.; Tavaslı, M.; Monkman, A. P. High Efficiency OLEDs Based on Anthracene Derivatives: The Impact of Electron Donating and Withdrawing Group on the Performance of OLED. *Org. Electron.* **2016**, *30*, 149–157.
- (50) Goushi, K.; Yoshida, K.; Sato, K.; Adachi, C. Organic Light-Emitting Diodes Employing Efficient Reverse Intersystem Crossing for Triplet-to-Singlet State Conversion. *Nat. Photonics* **2012**, *6*, 253–258.
- (51) Reineke, S.; Baldo, M. A. Room Temperature Triplet State Spectroscopy of Organic Semiconductors. *Sci. Rep.* **2014**, *4*, 03797.
- (52) Murawski, C.; Leo, K.; Guther, M. C. Efficiency Roll-Off in Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.* **2013**, *25* (47), 6801–6827.
- (53) Zhang, Y.; Sloatsky, M.; Forrest, S. R. Enhanced Efficiency in High-Brightness Fluorescent Organic Light Emitting Diodes through Triplet Management. *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 223303.
- (54) Zhang, Y.; Whited, M.; Thompson, M. E.; Forrest, S. R. Singlet-triplet Quenching in High Intensity Fluorescent Organic Light Emitting Diodes. *Chem. Phys. Lett.* **2010**, *495* (4–6), 161–165.

(55) Sinha, S.; Monkman, A. P.; Güntner, R.; Scherf, U. Space-Charge-Mediated Delayed Electroluminescence from Polyfluorene Thin Films. *Appl. Phys. Lett.* **2003**, *82*, 4693–4695.

(56) Kondakov, D. Y. Characterization of Triplet-Triplet Annihilation in Organic Light-Emitting Diodes Based on Anthracene Derivatives. *J. Appl. Phys.* **2007**, *102*, 114504.

P3 publikacija/P3 publication

Suppression of charge transfer states in aryl substituted 9,9' – bianthryl derivatives

R. Komskis, P. Adomėnas, O. Adomėnienė, P. Baronas, T. Serevičius,
S. Juršėnas

J. Phys. Chem. C 123, (45), 27344-27354 (2019)

DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07625

Reprinted with permission from

Journal of Physical Chemistry C 123, (45), 27344-27354 (2019)

Copyright 2019, American Chemical Society.

Perspausdinta su *Amerikos Chemikų draugijos* leidyklos leidimu

Suppression of Charge Transfer States in Aryl-Substituted 9,9'-Bianthryl Derivatives

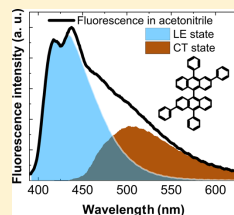
Regimantas Komskis,^{*,†} Povilas Adomėnas,[‡] Ona Adomėnienė,[‡] Paulius Baronas,[†] Tomas Serevičius,[†] and Saulius Juršėnas[†]

[†]Institute of Photonics and Nanotechnology, Vilnius University, Saulėtekio al. 3, 10257 Vilnius, Lithuania

[‡]Fine Synthesis Ltd., Kalvarijų g. 201E, LT-08311 Vilnius, Lithuania

Supporting Information

ABSTRACT: Recently, various 9,9'-bianthryl (BA) compounds demonstrated promising performances in blue OLEDs as charge transport and emissive materials. However, the emission of 9,9'-bianthryl is of dual character where the highly emissive excitonic locally excited state (LE) is accompanied by the internal charge transfer process (ICT), which induces a significant reduction of the radiative decay rate as well as low emission quantum yield. In this work, we address the possibility to control the ICT process in 9,9'-bianthryl compounds as well as the proportion of LE state emission by introducing conjugated aromatic substitutions parallel and perpendicular to the short axis of the molecular backbone. By employing time-resolved fluorescence and ultrafast pump-probe spectroscopy techniques, we analyze the impact of aromatic substituents on solvation reactions. Results on the initial charge transfer (CT) state formation time and selective excitation in the vicinity of the lowest absorption band reveal evidence of an enhanced number of conformers with no ICT reaction for 10,10',2,2'-aryl-substituted BAs, which enabled a pronounced LE state emission even in highly polar environments.



INTRODUCTION

Anthracenes are well established materials in organic optoelectronic applications such as organic light emitting diodes (OLEDs)¹ and organic field effect transistors.² 9,9'-Bianthryl (BA) is a special type of anthracene modification, engineered to enhance charge transporting properties of the device layers as well as emission efficiency via the triplet exciton annihilation process. Thus, a promising device performance with EQE as high as 12% has been achieved in blue OLEDs.^{3–7} However, fluorescence spectra of BA derivatives are composed of two emission bands, deteriorating their properties.⁸ Next to a highly emissive excitonic locally excited state (LE), internal charge transfer states are formed as a consequence of asymmetry in the environment induced charge separation.⁹ Unfortunately, ICT vastly deteriorates emission photoluminescence quantum yield (PLQY) and fluorescence spectra characteristics and thus is detrimental for aforementioned OLED applications.

The origins and dynamics of ICT in 9,9'-bianthryl and its derivatives have been extensively investigated.^{10–23} The majority of the studies accept the idea that dynamics of charge separation is controlled by asymmetry of the environment induced solvation reaction.^{10–15} On the other hand, the ICT process is also associated with a twisted internal charge transfer.^{13–15} However, a perpendicular molecular geometry for both LE and CT states is suggested by the density functional theory (DFT),^{16,17} and an ultrafast (10 fs) transient absorption study provides experimental evidence that the twist of the molecular backbone is of secondary importance.¹⁸ Alternatively, a significant number of studies suggest a

solvation-controlled energetic barrier for a charge separation process in 9,9'-bianthryl molecular systems.^{19,20} A solvation-controlled energetic barrier for charge separation is responsible for the rate of the ICT process,^{19–21} while the energetic barrier itself is small and can be neglected in a highly polar environment. Unfortunately, the observations of ICT properties mainly rely on the modification of a short axis in the 9,9'-bianthryl molecular backbone, and only the enhanced ICT is identified.^{12,19,22} However, substantial changes in dynamics of ICT were observed in asymmetrically 2,2',6,6'-alkyl-substituted 9,9'-bianthryl compounds.^{23,24} This phenomenon was attributed to an enhanced Onsager cavity radius around the chromophore by alkyl substitutions and to a decreased transition dipole moment as the reaction field between solvent and solute is proportional to the molecular dipole moment and inversely proportional to the third power of the radius of the solute cavity.²⁵

In this paper, we analyze photophysics of 9,9'-bianthryl molecular structures with conjugated aryl substitutions along the short axis of the molecular backbone (at 9th and 10th positions) as well as perpendicular to the short axis of the structure (at 2nd and 2'nd positions) and compare to a reference unmodified 9,9'-bianthryl compound. We thoroughly investigated the influence of aromatic substitutions to the ICT process by time-resolved and ultrafast pump-probe spectroscopy techniques in various polarity environments. The results

Received: August 9, 2019

Revised: October 1, 2019

Published: October 3, 2019

are also supported by DFT modeling and electrochemical data. We observe unusual suppression of charge transfer states and prominent LE state emission in the 2,2'-aryl-substituted 9,9'-bianthryl compound even in a highly polar environment. The analysis of LE and CT state population and ultrafast formation dynamics of ICT accompanied by selective excitation on the vicinity of lowest absorption band points to the enhanced number of conformers with the suppressed ICT reaction.

EXPERIMENTAL SECTION

Solvents were purified using the standard procedure. Reactions were carried out under a dry argon atmosphere at magnetic stirring. All reactions and the purity of the synthesized compounds were monitored by gas chromatography using a 7890A GC System with a triple axis detector 5975C inert XL MSD (Agilent Technologies) and 6890 N Network GC System (Agilent Technologies) together with thin layer chromatography using silica gel 60 F254 aluminum plates (Merck). Purification of synthesized compounds was performed by preparative column chromatography using silica gel Kieselgel 60 (0.06–0.2 mm). ¹H and ¹³C NMR spectra were recorded with an INOVA spectrometer (Varian Unity) (300 MHz) or ASCEND 400 (Bruker) (400 MHz) in DMSO-*d*₆ using the residual solvent signal as an internal standard. HRMS spectra were obtained on a mass spectrometer Dual-ESI Q-TOF 6520 (Agilent Technologies).

Optical properties of the 9,9'-bianthryl derivatives were assessed in dilute (10⁻⁶ M) toluene, dioxane, chloroform, tetrahydrofuran (THF), acetone, acetonitrile, dimethyl sulfoxide (DMSO), and propylene carbonate (PC) solvents. Absorption spectra were recorded on a UV–vis–NIR spectrophotometer Lambda 950 (PerkinElmer). Fluorescence of the investigated compounds was excited by light of 375, 385, and 407 nm wavelengths from a Xe lamp (FWHM < 10 meV) and measured using a back-thinned CCD spectrometer PMA-11 (Hamamatsu). Fluorescence transients were measured using a time-correlated single photon counting system PicoHarp 300 (PicoQuant) utilizing a semiconductor diode laser (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps, emission wavelength 375 nm, 405 nm as an excitation source. Fluorescence decay is recorded at 420 and 500 nm wavelengths. Fluorescence quantum yields (PLQYs) of the solutions were estimated using the integrated sphere method.²⁶ An integrating sphere (Sphere Optics) coupled to the CCD spectrometer via optical fiber was also employed to measure PLQY of the dilute solutions. Radiative (τ_r) and nonradiative (τ_{nr}) lifetime constants were calculated using the following relations: $\tau_r = \tau_f/QY$ and $\tau_{nr} = \tau_f/(1 - QY)$, where the term τ_{nr} takes into account all the possible nonradiative decay pathways. Femtosecond time-resolved differential absorption measurements were carried out using a Harpia pump-probe spectrometer (Light Conversion) pumped with a 10 kHz pulsed laser Pharos-SP (Light Conversion). The probe source was white light continuum generated by 190 fs 1030 nm laser pulses in purified water flowing inside the quartz cuvette coupled to a homemade flow system. Pump wavelengths were set to 385 and 407 nm using an optical parametric amplifier Orpheus (Light Conversion). For ICT rates, global analysis of excited state population dynamics was carried out.^{27,28} We analyze 9,9'-bianthryl molecules in characteristic aprotic solvent environments up to 1500 ps. Our choice consists of toluene (as a typical low polarity and nonviscous environ-

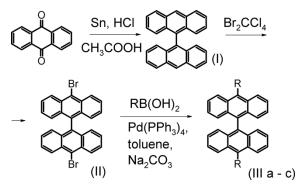
ment), while acetonitrile and propylene carbonate (PC) serve as highly polar nonviscous and polar viscous surroundings.

The density functional theory (DFT) and time dependent DFT (TD-DFT) were used to optimized geometry and energy calculations with the Gaussian software package. DFT was carried out by employing the B3LYP functional with the 6-31G(d,p) basis set with the polarizable continuum model (PCM) for solvation in acetonitrile and toluene environments.²⁹

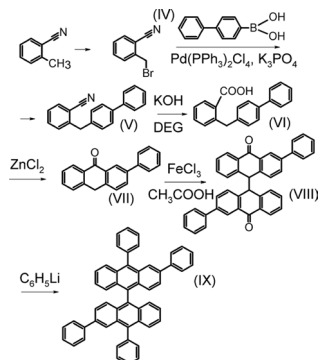
RESULTS AND DISCUSSION

Synthesis. 10,10'-Diaryl-9,9'-9,9'-bianthryls (III) were synthesized from parent 9,9'-9,9'-bianthryl (I) (BA). The

Scheme 1. Preparation of 10,10'-Diaryl-9,9'-9,9'-bianthryls (R = Phenyl (IIIa), 3,5-Diphenylphenyl (IIIb))



Scheme 2. Preparation of 2,2',10,10'-Tetraphenyl-9,9'-9,9'-bianthryl BA2ph (IX)



latter was prepared according a known prescription by a reductive dimerization of anthraquinone followed by bromination and cross-coupling reactions (Scheme 1).

The synthesis of 2,2',10,10'-tetraphenyl-9,9'-9,9'-bianthryl (IX) required a more complicated multistep scheme, the key step being a reductive dimerization of 2-phenylanthracen-9(10H)-one³⁰ (Scheme 2).

10,10'-Dibromo-9,9'-9,9'-bianthryl (II) was prepared by bromination of 9,9'-9,9'-bianthryl (I) with molecular bromine in carbon tetrachloride solution³¹ (yellow crystals, m.p. 343–345 °C. Lit. m.p. 345–346 °C). The synthesis of arylboronic acids is reported elsewhere, and they were prepared by a reaction between arylmagnesium bromide and trimethylborate and purified by crystallization from toluene.

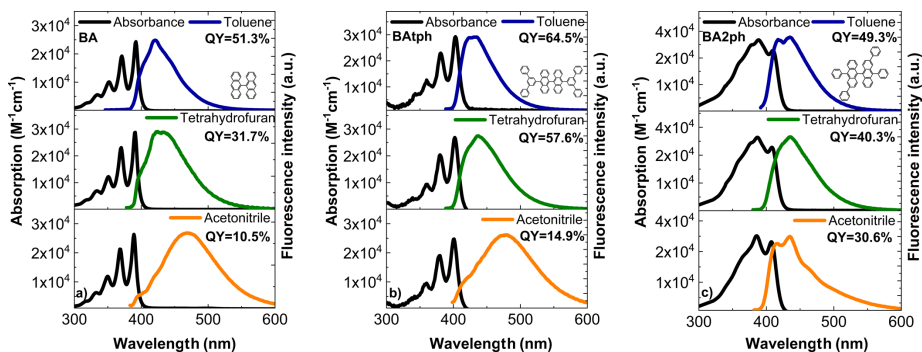


Figure 1. Absorbance and emission spectra of 9,9'-bianthryl BA (a) and 2,6,9,10-aryl-substituted 9,9'-bianthryl derivatives BA2ph (b) and BA2ph (c) in different polarity environments. Black line – absorption in toluene (TOL), tetrahydrofuran (THF), and acetonitrile (ACN) (10^{-6} M^{-1}) solution, blue line – fluorescence in TOL, green in THF, and orange in ACN solutions.

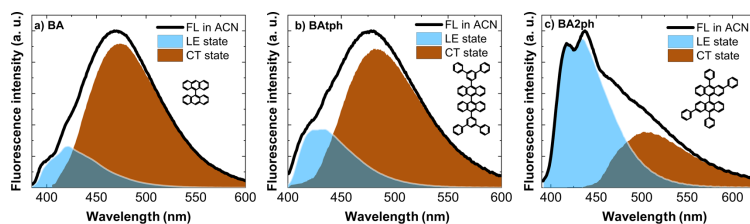


Figure 2. Contribution of LE and CT states in fluorescence spectra, obtained in high polarity acetonitrile environment.

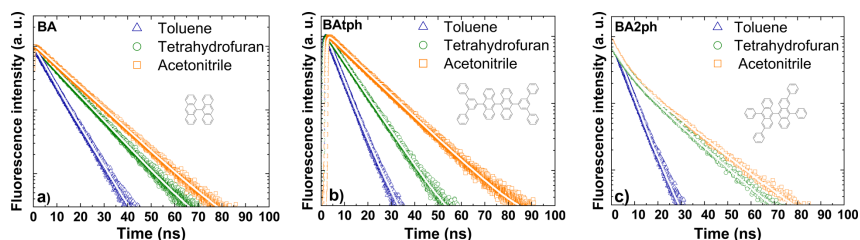


Figure 3. Fluorescence decay in 9,9'-bianthryl BA (a) and 2,6,9,10-aryl-substituted 9,9'-bianthryl derivatives BA2ph (b) and BA2ph (c) in different polarity environments. Fluorescence transient decay: blue triangle point line – in toluene (TOL) (10^{-6} M^{-1}), green circle point line – in tetrahydrofuran (THF) (10^{-6} M^{-1}), orange square point line – in acetonitrile (ACN) (10^{-6} M^{-1}) solution. White lines in panels (a–c) represent exponential fits. Excitation – 375 nm, detection – 475 nm.

10,10'-Diphenyl-9,9'-9,9'-bianthryl (IIIa) was prepared by a reaction between phenylboronic acid and 10,10'-dibromo-9,9'-9,9'-bianthryl (II), catalyzed by tetrakis(triphenylphosphino)palladium, similar to the method reported in an article³² (yellow crystals, m.p. > 350 °C, single spot on TLC).

10,10'-Di([1,1':3',1''-terphenyl]-5'-yl)-9,9'-9,9'-bianthryl (IIIb) (BA2ph) was synthesized. 10,10'-Dibromo-9,9'-9,9'-bianthryl (3.5 g, 6.8 mmol), (3,5-diphenylphenyl)boronic acid (4.0 g, 14.6 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (0.14 g, 0.21 mmol), triphenylphosphine (0.11 g, 0.41 mmol), sodium carbonate (5.8 g, 55 mmol), dissolved in 27 mL of water, and toluene (60

mL) were mixed and refluxed under argon flow for 5 h. After cooling, the mixture was diluted by water, the solid product was filtered off and washed with water and 2-propanol. The product was dissolved in hot toluene (330 mL), and the hot solution was filtered. On cooling to room temperature, the yellow solid crystallized, and it was filtered off and dried. The product was purified by column chromatography (silica gel, 1:7). A light yellow crystalline solid (1.7 g) was obtained, with a yield of 32% (m.p. > 300 °C). The ¹H NMR spectrum (400 MHz, THF-*d*₆) coincides with figures reported in a recent publication.³³

Table 1. Fluorescence PLQY and Lifetimes in Low Polarity Toluene and Highly Polar Acetonitrile Environments^{4f}

comp.	low polarity toluene (LE state)				high polarity acetonitrile (LE + CT states)							
	QY _{LE} %	τ_r LE (ns)	τ_{nr} LE (ns)	τ_{nr} LE (ns)	QY _{LE} %	LE/PL	QY _{CT} %	CT/PL	τ_r CT (ns)	τ_{nr} CT (ns)	τ_{nr} CT (ns)	QY _{LE+CT} (%)
BA	51.3	6.6	13.0	13.7	51.3	0.2	8.8	0.8	12.7	145.6	13.9	10.8
BATph	64.5	4.8	7.5	13.7	64.5	0.3	11.0	0.7	13.0	118.8	14.6	14.9
BA2ph	49.3	4.6	9.5	9.2	49.3	0.7	9.3	0.3	13.6	147.7	15.0	30.6

^{4f}Fluorescence PLQY for LE (QY_{LE}) and CT states (QY_{CT}), fluorescence lifetime (τ_r), radiative (τ_r) and nonradiative (τ_{nr}) lifetime constants. Total quantum yields in the polar environment (QY_{LE+CT}) as well as ratios of LE and CT states are also displayed. PLQYs of LE and CT states in acetonitrile are obtained by comparing areas of LE and CT state emission in overall fluorescence spectra in acetonitrile, taking into account that the CT formation rate is very fast (see below). LE/PL and CT/PL are the ratios of LE and CT state emission area compared to the area of overall emission spectra.

Table 2. Excited States of 9,9'-Bianthryl BA, BATph and BA2ph Derivatives in Optimized S₁ Geometry

Nr.	BA		BATph		BA2ph	
	energy (eV)	oscillator strength	energy (eV)	oscillator strength	energy (eV)	oscillator strength
CT ₁	2.60	0.04	2.53	0.09	2.47	0.07
CT ₂	2.63	0.00	2.55	0.00	2.49	0.00
LE ₁	2.89	0.22	2.76	0.50	2.70	0.30
LE ₂	2.99	0.00	2.90	0.00	2.77	0.04

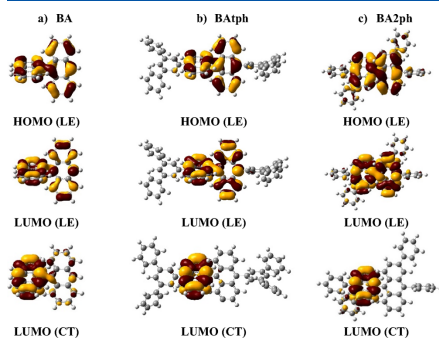


Figure 4. Optimized geometries and spatial HOMO–LUMO orbital distributions in excited states of 9,9'-bianthryl BA (a), BATph (b), and BA2ph (c). TD-DFT approximation (QM model for chromophore and acetonitrile) was employed with B3LYP and 6-31G (d,p) basis sets with the PCM solvation model.

2-(Bromomethyl)benzonitrile (IV) was prepared by an reaction of bromine with 2-methylbenzonitrile in dichloromethane.³⁴

2-(Biphenyl-4-ylmethyl)benzonitrile (V) was prepared. A glass bulb, provided with a mechanical stirrer, temperature regulator, and reflux condenser, was charged with 29.7 g (0.15 mol) of 4-biphenylboronic acid, 84.8 g (0.40 mol) of tripropyl phosphite, 1.4 g (2 mmol) of palladium bis(triphenylphosphine)dichloride, 1.05 g (4 mmol) of triphenylphosphine, and 200 mL of toluene. Upon stirring, to this mixture, 19.6 g (0.10 mol) of 2-bromomethylbenzonitrile solution in 100 mL of toluene was added, and the resultant reaction mixture was stirred and heated to 90 °C for 12 h. The mixture was cooled down, diluted with water, and extracted with dichloromethane (200 mL). The organic layer was washed twice by water and concentrated. The product

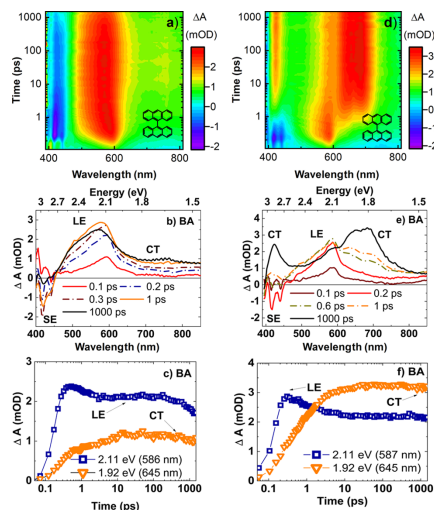


Figure 5. Transient absorption maps (a,d), transient absorption spectra (b,e), and transient absorption decay (c,f) of 9,9'-bianthryl BA in low polarity, nonviscous toluene (a-c) and polar and viscous propylene carbonate (d-f) environments (10^{-3} M). Pump pulse – at 385 nm (200 fs). SE – stimulated emission, LE – locally excited state, CT – charge transfer state.

(m.p. 110–112 °C) was used in the next step without additional purification.

2-(Biphenyl-4-yl-methyl)benzoic acid (VI) was synthesized. A three-neck glass bulb, provided with a stirrer and reflux condenser, was charged with 20 g (0.5 mol) of sodium hydroxide, dissolved in 300 mL of diethyleneglycol, then with 1.8 g (0.10 mol) of water and 26.9 g (0.10 mol) of nitrile (V). The mixture was heated up to 12 h at 160 °C; the end of the hydrolysis reaction was determined by TLC on silica gel. For analysis, a sample was acidified and extracted with dichloromethane (eluent – mixture of ethyl acetate and toluene (1:1)). The reaction is over when the spot of intermediate amide disappears. The reaction mixture was cooled down and poured into 15% hydrochloric acid solution. The solid acid (VI) was filtered off, dried, and crystallized from 2-propanol (1:3). 20 g of 2-(biphenyl-4-yl-methyl)benzoic acid was obtained (yield 69.4%, melting point 184–186 °C).

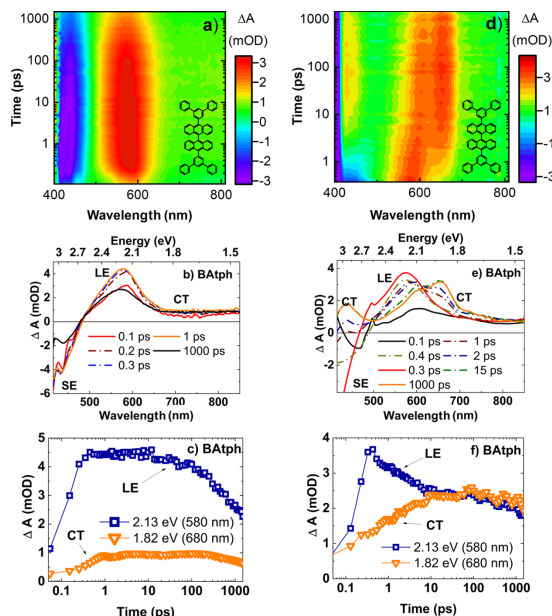


Figure 6. Transient absorption maps (a,d), transient absorption spectra (b,e), and transient absorption decay (c,f) of 9,9'-bianthryl **BATph** in low polarity, nonviscous toluene (a–c) and polar and viscous propylene carbonate (d–f) environments (10^{-3} M). Pump pulse – at 385 nm (200 fs). SE – stimulated emission, LE – locally excited state, CT – charge transfer state.

2-Phenylanthracen-9(10H)-one (VII) was prepared. 12 g (41.6 mmol) of 2-(biphenyl-4-yl-methyl)benzoic acid under argon was thoroughly mixed with 36 g (0.264 mol) of freshly heated and pulverized zinc chloride. The mixture was heated on a silicon oil bath at 170 °C for 20 min. It is very important that the bath temperature is exactly maintained, and zinc chloride does not contain traces of metallic zinc. After 20 min, the mixture was poured into a ceramic pestle, cooled down, and pulverized. The fine yellow powder was refluxed under stirring with 100 mL of 20% hydrochloric acid. The mixture was filtered off. The solids on filter were washed by water, refluxed for 0.5 h with concentrated aqueous ammonia solution, then filtered again, washed by water, and dried. 10 g of product was obtained. It may be crystallized from 2-propanol; however, the solubility is very low (1:30). The obtained product was used in the next step without additional purification (143–145 °C, purity (by GC) ~95%).

2,2'-Diphenyl-10,10'-bi[anthracen-9(10H)-one] (VIII) was prepared. 8 g of 2-phenylanthracen-9(10H)-one was dissolved in 100 mL of acetic acid, and to it, 7.2 g (26.6 mmol) of iron(III) chloride hexahydrate solution in 65 mL of water was added. If the solution was not homogeneous, some amount of acetic acid was added until the warm solution became clear. The obtained solution was refluxed for 1 h, and then solid light-yellow diphenyl bianthrone (VIII) started to separate from the solution. The reaction mixture was cooled down and diluted with water. The solid substance was filtered off, refluxed under stirring for 15 min with 50 mL of water, and

filtered. The solid was refluxed for 30 min with 50 mL of 2 N sodium hydroxide (for removal of phenylanthracenol), filtered, washed by water, and dried. 6 g of product was obtained. TLC analysis (eluent dichloromethane) clearly showed 2 spots. The higher spot corresponded to the remainder of 2-phenylanthracenol, while the lower corresponded to the target product. The solid was purified by column chromatography (eluent dichloromethane) and crystallized from toluene (10 mL). 1.05 g of pure product was obtained (m.p. 222 °C (with decomposition)).

2,2',10,10'-Tetraphenyl-9,9',9',9'-bianthryl (IX) (**BA2ph**) was prepared. Bromobenzene (1.57 g, 10 mmol) was dissolved in 20 mL of dry tetrahydrofuran (THF) under argon and cooled down to –70 °C. To this solution, 3.7 mL of 23% butyllithium solution in hexane was slowly introduced. The mixture was stirred for 0.5 h, and then it was left for a night and warmed up to room temperature. It was decomposed by a careful addition of 40 mL of 20% aqueous hydrochloric acid and refluxed for 20 min. The mixture was cooled down, additionally diluted with water, extracted with toluene, and concentrated. The remainder was passed through a silica gel filled chromatographic column; toluene was used as an eluent. 0.25 g of product was obtained, and it was crystallized from 4 mL of acetone. 0.18 g of pure product (IX) was obtained (m.p. 185 °C).

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO-}d_6$): δ 8.054–8.050 (d, 2H), 7.872–7.850 (d, 2H), 7.721–7.222 (m, 3H).

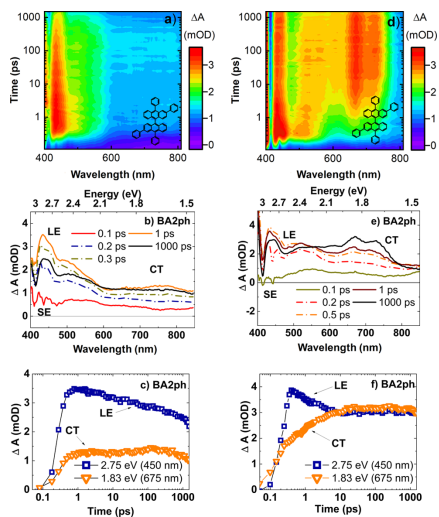


Figure 7. Transient absorption maps (a,d), transient absorption spectra (b,e), and transient absorption decay (c,f) of 9,9'-bianthryl BA2ph in low polarity, nonviscous toluene (a–c) and polar and viscous propylene carbonate (d–f) environments (10^{-3} M). Pump pulse – at 385 nm (200 fs). SE – stimulated emission, LE – locally excited state, CT – charge transfer state.

Steady State Absorption and Emission Properties of Aryl-Substituted 9,9'-Bianthryl Derivatives.

The properties of steady state absorption and emission of a reference 9,9'-bianthryl BA molecule are well documented in the previous studies.^{15,19,22} Consistent with previous results, BA demonstrates a polarity independent near UV absorption band in a dilute solution environment, with well-expressed vibronic series (Figure 1a).³⁵ As a consequence of resonance interaction between each anthracene monomer, the absorption band is somewhat redshifted, compared to anthracene, while the dominance of the 0–0 transition is apparent. Consistent with previous reports, a reference BA compound exhibits excitonic LE type emission only in low polarity toluene surroundings, while a dual band fluorescence is observed in a higher polarity environment as a consequence of the ICT process.^{15,19,35} The

properties of the CT state depend on the polarity of the environment, and the most intense CT state emission is observed in the highly polar acetonitrile solvent. With the increasing CT state population in a higher polarity environment, a typical drop in emission PLQY is also observed from 51.3% in toluene to 31.7% in tetrahydrofuran (THF) and 10.5% in acetonitrile surroundings.

Meanwhile, aromatic substitutions in BA2ph lead to extended conjugation along the short axis of the molecule; thus, the lowest absorption band is somewhat redshifted, accompanied with enhanced oscillator strength (Figure 1b). The BA2ph compound also exhibits vibronic progression in steady state absorption spectra. A similarly positioned LE state emission in toluene is observed, while a dual band emission, followed by a dominant CT state relaxation character in a highly polar acetonitrile environment, is identified. A decrease in emission PLQY, followed by enhanced CT state population, is also observed (see Figure 1) in acetonitrile, while somewhat higher emission efficiency can be attributed to the enhanced transition dipole moment by 10,10' aromatic substitutions. Although bulky aromatic substitutions at 10,10' positions efficiently enhance Onsager cavity radii, the BA2ph CT state emission band is similar to BA, and the same trend in the decrease of PLQY in higher polarity media is observed.

Surprisingly, 2,2'-aryl-substitutions in BA2ph vastly redistribute optical transition properties (Figure 1c). First of all, BA2ph demonstrates a differently shaped lowest absorption band, with some redshift and distinct peaks at 385 and 407 nm, while the absorption band is substantially broadened. In addition to this, the ICT is effectively suppressed even in high polarity acetonitrile, followed by the dominance of LE state emission. The dominance of LE state emission enables a smaller decrease of PLQY, and even in the highly polar acetonitrile environment, the PLQY is 3 times higher (30.6%) than a reference BA. On the other hand, even with extended transition dipole moment by additional 10,10'-phenyl substitutions, the BA2ph compound demonstrates somewhat lower PLQY (49.3%) in the toluene environment than BA2ph, which indicates the enhancement of nonradiative decay pathways.

Since the photoluminescence (PL) spectra in high polarity acetonitrile contain both LE and CT spectral features, the PLQY of LE emission is solvent-polarity-independent, and also the nanosecond timescale spectral proportions of LE and CT bands are almost unchanged, the proportion ratio of LE and CT state populations in overall PL spectra can be evaluated (Figure 2). As expected, deconvolution of LE and CT state emission spectra in the highly polar acetonitrile environment

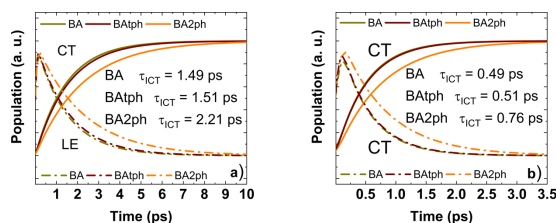


Figure 8. Decay of LE and the growth of CT states for 9,9'-bianthryl BA, BA2ph, and BA2ph derivatives, revealed by global analysis in polar and viscous propylene carbonate (a) and polar, nonviscous acetonitrile (b) environments.

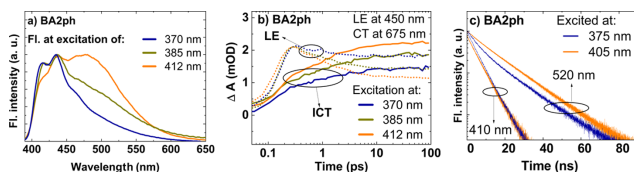


Figure 9. (a) Site selective excitation of BA2ph compound in polar environment at 370, 385, and 412 nm, (b) TA curves in polar medium of BA2ph with different excitation wavelengths (370, 385, and 412 nm) at LE and CT states, (c) fluorescence decay of BA2ph in a polar environment with different excitation wavelengths (375 and 405 nm).

reveals the dominance of the CT state band for a reference BA unit: 0.2 for LE and 0.8 for CT states. Similar population ratios, 0.3 for LE and 0.7 for CT states, are also observed for the 9,9'-bianthryl BAtp molecule. The peak position of the CT state for a reference BA unit is situated at 474 nm, while for BAtp the peak is somewhat redshifted (at 484 nm) in accordance to the redshifted absorption band. Drastically different LE and CT state proportions of emission spectra are observed for the 2,2'-aryl-substituted BA2ph compound. The LE state emission dominates the overall fluorescence spectra, as the ratios for LE and CT state populations are 0.7 and 0.3, respectively. Meanwhile, the extension of electronic π conjugation by 2,2'-aryl substitutions in the BA2ph molecule somewhat redshifts the peak position of the CT state to 506 nm.

To sum up, we see that spectral features of LE states are sustained even in highly polar environments while the population proportions of LE and CT states strongly depend on solvent polarity. However, the ratio of LE and CT states can be dramatically altered by 2,2'-aryl substitutions.

Radiative vs Nonradiative Excited State Relaxation.

Further insights of LE and CT state population dynamics can be revealed by analyzing time-resolved fluorescence in various polarity environments. Figure 3 represents fluorescence transients in different polarity environments for 9,9'-bianthryl derivatives at peak positions of emission spectra. A reference BA compound demonstrates the fastest single exponential fluorescence decay in the low polarity toluene environment, with a decay constant of 6.6 ns (Figure 3a). The fluorescence lifetime is typically enhanced to 12.7 ns in acetonitrile (see Table 1), while a single exponential fluorescence decay in highly polar acetonitrile represents the dominance of CT state relaxation. A similar trend is observed for 10,10'-aryl-substituted 9,9'-bianthryl BAtp (Figure 3b). The enhancement of transition dipole momentum is evident, as a single exponential fluorescence transient in the low polarity toluene environment is substantially faster (4.8 ns). On the other hand, the CT state relaxation lifetime is almost the same in high polarity acetonitrile (13.0 ns), which is in line with a similar CT population ratio. Meanwhile, the 2,2'-aryl-substituted BA2ph compound (Figure 3c) also demonstrates faster fluorescence transient in low polarity toluene (4.6 ns), similar to a BAtp molecule, which also indicates extended transition dipole momentum. However, double exponential excited state transients in higher polarity environments demonstrate evidence on LE state domination followed by a highly overlapped CT state emission. On the other hand, the CT state decay (13.6 ns) is similar to a reference BA as well as BAtp compounds, which indicates a similar solvation reaction for the 9,9'-bianthryl BA2ph chromophore.

The LE and CT state relaxation dynamics is well described by the direct comparison of radiative (τ_r) and nonradiative (τ_{nr}) lifetimes, which are associated with the PLQY and a lifetime of excited state (τ_f) (see the Experimental Section). PLQY in low polarity toluene is dominated by LE states and can be obtained directly. Meanwhile, in the highly polar acetonitrile environment, PLQYs of LE and CT states are obtained by comparing the LE and CT population ratios to overall emission PLQY, while the ICT process is assumed to be instantaneous¹⁸ and serves as an additional nonradiative decay pathway for the LE state. Typically for the CT state, PLQY in higher polarity surroundings is diminished by a vastly enhanced radiative lifetime while nonradiative lifetime remains almost constant (Table 1). To start with, a reference BA compound exhibits the decrease of the radiative lifetime from 13.0 ns in low polarity toluene, dominated by the LE state, to 145.6 ns in highly polar acetonitrile, dominated by the CT state, while the nonradiative decay rate remains almost the same (see Table 2). The enhancement of transition dipole momentum is observed for BAtp, as radiative decay rates for both LE and CT states are somewhat higher: 7.5 ns for the LE state in toluene and 118.8 ns for the CT state. The enhancement of radiative decay rates for both LE and CT states is in line with somewhat higher emission PLQYs of 64.5 and 11.0%, respectively, while the nonradiative decay rate remains similar (see Table 1). The same trend for radiative and nonradiative rates as well as PLQYs of LE and CT states is observed for the BA2ph compound: 9.5 ns (49.3%) and 147.7 ns (9.3%); meanwhile, the enhancement of nonradiative decay of the LE state (9.2 ns) is previously observed for 2-phenylanthracenes.^{36,37} However, a pronounced emission from LE states enables much higher overall PLQY even in highly polar acetonitrile (see Table 1).

To sum up, the main reason for the PLQY reduction in the polar environment is the dramatically (over 20 times) enhanced radiative lifetime due to a reduced oscillator strength of CT transition since the nonradiative decay lifetime is found to be almost unchanged (of 14 ns). The late stage of LE and CT state relaxation dynamics is rather similar for all studied BAs. Thus, the origin of remarkably different solvation dynamics in 2,2'-aryl-substituted BAs is attributed to an initial stage of CT state formation.

DFT Modeling of 9,9'-Bianthryl Derivatives. The peculiarities of LE and CT states in ground state geometry of the molecule as well as for the excited S_1 states can be revealed by DFT modeling. The ground state and excited state geometry modeling was carried out by DFT and TD-DFT methodology, using the polarizable continuum model (PCM) for LE states as well as QM:QM approximation with the chromophore and acetonitrile molecular system for CT states.

An almost perpendicularly twisted S_1 as well as S_0 molecular geometry between anthracene monomers in 9,9'-bianthryl molecular structures is typically observed (Figure 4a),^{16,17,55} while additional 10,10'-aryl substitutions do not influence the twist of the molecular backbone (see Figure S1 and Table S1 for S_0 geometry optimization data). The DFT analysis of the BA2ph compound also reveals an 87° twisted *tert*-phenyl substituents with respect to each anthracene branch, whereas the aromatic *tert*-phenyl group itself consists of a phenyl ring system, twisted at a 30° angle (Figure 4b). Thus, the solvent molecules should be repulsed effectively parallel to a charge transfer direction in the presence of bulky aromatic substituents. On the other hand, the BA2ph compound contains additional 2,2'-phenyl substitutions, twisted at a 30° angle in ground as well as in excited state geometry, which further enhances Onsager cavity radius (Figure 4c).

Meanwhile, a spatial distribution of HOMO and LUMO orbitals in the optimized S_0 ground state as well as S_1 excited state geometry is highly characteristic to anthracene. A DFT modeling reveals the double occupied excitonic LE state, as the position of conjugation for anthracene monomers is favorable for so-called J-type dimer interaction^{38,39} (Figure 4a–c), which is in line with previous studies. Thus, dipole moments, responsible for lowest absorption and emission spectra, are situated along the short axis of each anthracene monomer. Additional aryl substitutions at 10,10' positions do not influence HOMO and LUMO distribution, as the one electron wave function is primarily localized at the 9,9'-bianthryl core and only a small portion of electronic π conjugation is localized at 10,10' substitutions. Meanwhile, a higher portion of charge is localized at 30° twisted aromatic substituents, introduced at 2nd and 2'nd positions in BA2ph. More importantly, 2,2' aryl substitutions in the 9,9'-bianthryl BA2ph core induce a somewhat shifted dipole momentum at the expense of extended electronic π conjugation at 2nd and 2'th positions, toward the long axis of each anthracene monomer. This explains restructuring of absorption spectra, with a dominating peak at 385 nm and perturbed J-type dimer interaction. In addition to the excitonic LE state, asymmetry of the polarity of surroundings fully localizes the LUMO energy level on one of the anthracene units (Figure 4), which can be attributed to the ICT process and the formation of CT states, which do not depend on aromatic substitutions.

The analysis of excited state energy levels in S_1 as well as S_0 geometry (see Table S1 for ground state optimization data) confirms resonance interaction in the 9,9'-bianthryl dimer, as energetic splitting of excited states is observed. Two occupied excited states can be identified in S_1 geometry: LE and CT states. The lower energy pair can be attributed to a CT state, as the approximated energy level is similarly positioned to a peak of a CT emission spectra for all 9,9'-bianthryl BA, BA2ph, and BA2ph derivatives (see Table 2). The approximated transition exhibits low oscillator strengths, which is also in line with low radiative decay rates due to a weak coupling between HOMO and LUMO orbitals. In addition to this, the values of CT state oscillator strength are in line with CT state PLQYs: for a reference BA $f = 0.04$ with PLQY (CT) = 8.8%; for BA2ph $f = 0.09$ with PLQY (CT) = 11.0%; for BA2ph $f = 0.07$ with PLQY (CT) = 9.3%. Thus, it is clear that the transition dipole momentum for the CT state is even enhanced by 10,10' aromatic substitutions in the 9,9'-bianthryl core, while the wave function distribution is almost identical for all 9,9'-bianthryl derivatives.

The higher energy pair of excited states for 9,9'-bianthryl BA, BA2ph, and BA2ph (see Table 2) compounds can be attributed to the LE state, as the oscillator strength is substantially higher than CT states and approximated energy levels match the peak position of LE state emission. Similar to CT states, the extension of the dipole with additional aromatic substituents at 10th and 10'th positions of the 9,9'-bianthryl core substantially enhances the oscillator strength (up to $f = 0.50$ for BA2ph, compared to a reference 9,9'-bianthryl BA, see Table 2), which is accompanied by a higher emission PLQY of LE states in low polarity toluene. The transition to a higher order energy level of the LE state pair is dipole-forbidden in reference BA and BA2ph compounds as a consequence of J-type resonance interaction. However, the 2,2'-aryl substitutions introduce substantial changes to the LE state in the BA2ph derivative. The second counterpart of the LE state pair is partially dipole-allowed, with an oscillator strength f of 0.04, which confirms the disrupted resonance interaction in a dimer. Moreover, low oscillator strength points to a mixing of lower and higher order LE states, introduced with a small shift of the dipole as a consequence of 2,2'-aryl substituents. A different distribution of LE states in 2,2'-aryl-substituted BA2ph is also confirmed by differential pulse voltammetry (DPV) (see Figure S2 and Table S2).

Initial Stages of CT State Formation Observed by Transient Absorption Measurement. To evaluate the initial stages of ICT formation and the influence of aromatic substitutions in the 9,9'-bianthryl core to the rate of CT state population, we compare transient absorption (TA) spectra of 9,9'-bianthryl derivatives in low and high polarity dilute solution environments. As 9,9'-bianthryl exhibits ultrafast ICT, associated with the fast component of solvent relaxation,^{12,13,20,21,40–42} we compare the properties of TA in nonviscous, low polarity toluene with a highly polar and viscous propylene carbonate environment. Thus, the growth of CT state population was efficiently prolonged to highlight the differences in ICT dynamics, while TA absorption data in polar and nonviscous acetonitrile is also represented in Figures S3–S5.

In the low polarity toluene environment for a reference BA, two distinct bands of transient absorption (TA) spectra are observed (Figure 5a,b). The photoinduced absorption (PIA) at 586 nm (2.11 eV) is identified as transitions to a higher LE states, while the negative band, situated at somewhat higher energy levels (420 nm, 2.95 eV), is characteristic of spontaneous emission (SE).^{13,40–42} The SE signal exhibits a clear vibronic structure with a negative TA intensity and highly resembles emission spectra of LE states. Thus, a well expressed isosbestic point situated at 459 nm (2.7 eV) confirms that the same LE state population is responsible for both TA bands. Moreover, the decay of LE state population (Figure 5c) is similar to a fluorescence lifetime as the recombination is the dominating LE state relaxation pathway.

In the higher polarity environment, the emergence of the additional induced absorption bands is identified at 600–800 nm (2.06–1.54 eV), with another well expressed isosbestic point at 605 nm (2.05 eV), which is attributed to the population of the CT states^{13,41,42} (Figure 5d,e). Moreover, the growth of CT state population is accompanied by LE state decay, which confirms the CT state formation process (Figure 5f). The population of CT states altogether with the ICT rate is a fully solvation-controlled process, as CT state growth dynamics resembles a typical solvation time correlation

function ($C(t)$).^{43,44} The ICT highly depends on the viscosity of the solvent environment, as a substantially faster ICT process is observed in the nonviscous and polar acetonitrile environment, which is also in good agreement with the previous studies.^{10,12}

Similar properties of LE and CT state population dynamics are also observed in the 10,10'-aryl-substituted 9,9'-bianthryl **BA2ph** molecule. The similar position and lineshape of photoinduced absorption (PIA) to a higher LE state are observed in low polarity toluene (Figure 6a,b) followed by a somewhat redshifted isosbestic point at 476 nm (2.65 eV) as well as the SE band of LE states. The decay of LE states is also reminiscent of a fluorescence lifetime, with a somewhat faster decay rate, compared to **BA** as a consequence of enhanced oscillator strength (Figure 6c). Although the induced absorption band of CT states in high polarity surroundings is blueshifted, with the isosbestic point being positioned at 2.00 eV (617 nm), the lineshape of TA spectra highly resembles a PIA feature of CT states in a reference **BA** unit (Figure 6d,e). The LE state population decay, accompanied by the growth of CT state population, is also observed (Figure 6f).

Meanwhile, TA of 2,2'-aryl-substituted 9,9'-bianthryl **BA2ph** reveals a differently distributed LE state, which was identified in the low polarity toluene environment. First of all, the induced absorption to a higher LE state is blueshifted to the 400 nm (3.1 eV)–550 nm (2.25 eV) spectral range (Figure 7a,b). Moreover, the lineshape of induced absorption consists of two closely coupled bands, with a dominating peak at 450 nm (2.75 eV), followed by a well suppressed stimulated emission. These results are supported by DFT and electrochemical analysis, which also point to LE state splitting. The LE state population decays similar to a fluorescence emission; thus, the identity of induced absorption to a higher LE state is confirmed (Figure 7c). It is worth noting that induced absorption to a higher LE state highly overlaps the ground state bleach (GSB), as the minimum of induced absorption matches the peak position of steady state absorption spectra (407 nm, 3.04 eV).

Interestingly, aromatic substitutions at 2nd and 2nd positions do not influence the population of CT states. The induced absorption band to a higher CT state is similarly positioned, while the lineshape and intensity of TA spectra are almost identical to a TA spectrum of a reference **BA** unit (Figure 7d,e). The isosbestic point, situated at 550 nm (2.25 eV), is blueshifted as a consequence of higher energy induced absorption of LE states. Similar to a reference **BA** compound, the growth of CT states is also accompanied by the decay of LE states, indicating charge transfer from LE to CT states (Figure 7f).

To directly evaluate the rate of the ICT process in 9,9'-bianthryl derivatives, we employed time-resolved global analysis of the LE and CT state populations (Figure 8). The detailed data of global analysis can be found in Figures S6 and S7. It is clear that the growth of CT state population does not depend on 10,10'-aromatic substitutions in the 9,9'-bianthryl core, as **BA2ph** exhibits almost identical ICT growth time constant, compared to a reference **BA** unit in polar and viscous propylene carbonate (1.51 and 1.49 ps, respectively) (Figure 8a). The same trend, followed by substantially faster ICT, is observed in the polar but nonviscous acetonitrile environment (0.51 ps for **BA2ph** and 0.49 ps for a reference **BA**) (Figure 8b), which is associated with a faster solvent environment reorganization. Meanwhile, 2,2'-aryl substitutions in the 9,9'-

bianthryl **BA2ph** core substantially slow down the ICT in both viscous (2.21 ps) and nonviscous (0.76 ps) polar environments. Thus, a slower ICT for 9,9'-bianthryl **BA2ph** is a good indication of an energetic barrier for a charge separation, induced by 2,2'-aryl substitutions.

Site Selective Excitation of 9,9'-Bianthryl Derivatives.

It is tempting to relate the slower ICT rate as well as different LE and CT state population ratios in the **BA2ph** compound to an energetic barrier reaction. The excitation with different wavelengths in polar solutions for **BA** and **BA2ph** shows no significant difference in emission spectra, while increasing population of CT states is observed in **BA2ph** (Figure 9a). However, careful analysis of TA decays shows a similar CT population growth time, and only the CT state population is enhanced with a lower excitation wavelength (Figure 9b). PL transients show a similar decay time, while the pre-exponential factor as well as LE and CT state population ratios depends on the excitation wavelength (Figure 9c). This points out the existence of different conformers (note that absorption spectrum of **BA2ph** is broadened, see Figure 1), which predominantly determines the LE and CT state population ratios. It is clear that a larger number of conformers that do not demonstrate ICT at all are associated with labile 2-phenyl substitution, which efficiently enhances the number of vibronic states of the molecule and disrupts the optimal geometry for efficient ICT reactions. Meanwhile, a shift of the dipole moment and disrupted resonance interaction between anthracene monomers could be responsible for a slower ICT process.

CONCLUSIONS

9,9'-Bianthryl derivatives represent a unique class of materials where intramolecular charge transfer occurs in the absence of polar fragments as a consequence of asymmetry induced by the surrounding. In this study, we address the possibility to control the properties of dual fluorescence in **BA** derivatives by introduction of aromatic substitutions along and perpendicular to the direction of the ICT reaction.

Aromatic substitutions along the ICT reaction direction result in the extension of electronic π conjugation, which enabled the enhanced oscillator strength as well as somewhat enhanced LE state emission, while the ICT process in the polar environment was found to be similar to a reference **BA**. The initial stage of ICT was shown to occur within 0.5–1.5 ps and corresponds to the initial component of the solvation process in accordance to the correlation function $C(t)$ of the solvent. It should be stressed that CT state formation time does not depend on aromatic substitutions along the short axis of **BA** while the formal Onsager sphere was significantly enhanced. However, the ICT process was highly sensitive to substitutions, perpendicular to the ICT reaction direction. The emission intensity of the CT state was strongly suppressed in the polar environment, although the radiative and nonradiative time constants of CT state emission were found to be very similar to those of reference **BA**. This pointed out the differences in a number of conformers with the suppressed ICT process. We found a significantly enhanced number of species, emitting from LE states at a higher energy excitation, which was confirmed by TA and PL decay results. Meanwhile, a significantly enhanced population of locally excited species is directly associated with labile 2-aryl substitutions in the **BA** molecular backbone. A slower ICT reaction, induced by 2-aryl

substitutions, indicates a disrupted resonance interaction between anthracene monomers.

Our findings demonstrate the possibility of control of ICT by introduction of nonsymmetric conjugated fragments perpendicular to the charge transfer direction in the BA molecule, which enables efficient LE state emission even in the polar environment. This can be beneficial for development of BA-based deep-blue emitters.

■ ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b07625.

Optimized geometry and HOMO and LUMO distribution of compounds; energies and oscillator strengths of excited states of compounds; differential pulse voltammograms of compounds; band gap energy levels; transient absorption studies; amplitudes of LE and CT states and global analysis of transient absorption of the compounds (PDF)

■ AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: regimantas.komskis@gmail.com.

ORCID

Regimantas Komskis: 0000-0002-5362-2319

Tomas Serevičius: 0000-0003-1319-7669

Notes

The authors declare no competing financial interest.

■ ACKNOWLEDGMENTS

This project has received funding from the European Social Fund (project No. 09.3.3-LMT-K-718-01-0026) under grant agreement with the Research Council of Lithuania (LMTLT).

■ REFERENCES

- (1) Zhang, D.; Song, X.; Li, H.; Cai, M.; Bin, Z.; Huang, T.; Duan, L. High-Performance Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes Utilizing an Asymmetric Anthracene Derivative as an Electron-Transporting Material. *Adv. Mater.* **2018**, *30*, 1707590.
- (2) Chen, M.; Yan, L.; Zhao, Y.; Murtaza, I.; Meng, H.; Huang, W. Anthracene-Based Semiconductors for Organic Field-Effect Transistors. *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 7416–7444.
- (3) Pu, Y.-J.; Satake, R.; Koyama, Y.; Otomo, T.; Hayashi, R.; Haruta, N.; Katagiri, H.; Otsuki, D.; Kim, D.; Sato, T. Absence of Delayed Fluorescence and Triplet–Triplet Annihilation in Organic Light Emitting Diodes with Spatially Orthogonal BIANTRACENES. *J. Mater. Chem. C* **2019**, *7*, 2541–2547.
- (4) Li, Z.; Wang, X.; Lv, X.; Si, C.; Wei, B.; Wang, H.; Hao, Y. An Ambipolar 3,3'-Dimethyl-9,9'-Bianthracene Derivative as a Blue Host Material for High-Performance OLEDs. *RSC Adv.* **2017**, *7*, 49125–49132.
- (5) Yu, Y.; Jiao, B.; Wu, Z.; Li, Z.; Ma, L.; Zhou, G.; Yu, W.; So, S. K.; Hou, X. Fluorinated 9,9'-Bianthracene Derivatives with Twisted Intramolecular Charge-Transfer Excited States as Blue Host Materials for High-Performance Fluorescent Electroluminescence. *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9375–9384.
- (6) Jhulki, S.; Seth, S.; Rafiq, S.; Ghosh, A.; Chow, T. J.; Moorthy, J. N. Nitrogen-Free Bifunctional BIANTHRIL Leads to Stable White-Light Emission in Bilayer and Multilayer OLED Devices. *ACS Omega* **2018**, *3*, 1416–1424.
- (7) Hu, J.-Y.; Pu, Y.-J.; Satoh, F.; Kawata, S.; Katagiri, H.; Sasabe, H.; Kido, J. Bisanthracene-Based Donor-Acceptor-Type Light-Emitting

Dopants: Highly Efficient Deep-Blue Emission in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Funct. Mater.* **2014**, *24*, 2064–2071.

(8) Schneider, F.; Lippert, E. Molekülrechnungen zur Elektronenstruktur von 9,9'-Bianthryl. *Ber. Bunsenges. Phys. Chem.* **1970**, *74*, 624.

(9) Beens, H.; Weller, A. Solvent Dependence of the Emission from Species Consisting of Two Identical Moieties. *Chem. Phys. Lett.* **1969**, *3*, 666–668.

(10) Li, X.; Liang, M.; Chakraborty, A.; Kondo, M.; Maroncelli, M. Solvent-Controlled Intramolecular Electron Transfer in Ionic Liquids. *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 6592–6607.

(11) Nagasawa, Y.; Oishi, A.; Itoh, T.; Yasuda, M.; Muramatsu, M.; Ishibashi, Y.; Ito, S.; Miyasaka, H. Dynamic Stokes Shift of 9,9'-Bianthryl in Ionic Liquids: A Temperature Dependence Study. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 11868–11876.

(12) Takeuchi, E.; Muramatsu, M.; Katayama, T.; Yoneda, Y.; Ito, S.; Nagasawa, Y.; Miyasaka, H. Sub-100 fs Charge Separation and Subsequent Diffusive Solvation Observed for Asymmetric BIANTHRIL Derivative in Ionic Liquid. *J. Phys. Chem. C* **2016**, *120*, 14502–14512.

(13) Mataga, N.; Nishikawa, S.; Okada, T. Torsional Relaxations from Perpendicular to Tilted Configurations in the Intramolecular Charge Transfer of Excited 9,9'-Bianthryl as Studied by Femtosecond-Picosecond Time-Resolved Absorption Spectral Measurements in Solution. *Chem. Phys. Lett.* **1996**, *257*, 327–332.

(14) Lueck, H.; Windsor, M. W.; Rettig, W. Pressure Dependence of the Kinetics of Photoinduced Intramolecular Charge Separation in 9,9'-Bianthryl Monitored by Picosecond Transient Absorption: Comparison with Electron Transfer in Photosynthesis. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 4550–4559.

(15) Catalán, J.; Díaz, C.; López, V.; Pérez, P.; Claramunt, R. M. The TICT Mechanism in 9,9'-Biaryl Compounds: Solvatochromism of 9,9'-Bianthryl, N-(9-Anthryl)carbazole, and N,N'-Bicarbazyl. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 18392–18398.

(16) Grozema, F. C.; Swart, M.; Zijlstra, R. W. J.; Piet, J. J.; Siebbeles, L. D. A.; van Duijnen, P. T. QM/MM Study of the Role of the Solvent in the Formation of the Charge Separated Excited State in 9,9'-Bianthryl. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 11019–11028.

(17) Scholes, G. D.; Fournier, T.; Parker, A. W.; Phillips, D. Solvation and Intramolecular Reorganization in 9,9'-Bianthryl: Analysis of Resonance Raman Excitation Profiles and *Ab Initio* Molecular Orbital Calculations. *J. Chem. Phys.* **1999**, *111*, 5999–6010.

(18) Hashimoto, S.; Yabushita, A.; Kobayashi, T.; Okamura, K.; Iwakura, I. Direct Observation of the Change in Transient Molecular Structure of 9,9'-Bianthryl Using a 10 fs Pulse UV Laser. *Chem. Phys.* **2018**, *512*, 128–134.

(19) Kang, T. J.; Jarzaba, W.; Barbara, P. F.; Fonseca, T. A. Photodynamical Model for the Excited State Electron Transfer of BIANTHRIL and Related Molecules. *Chem. Phys.* **1990**, *149*, 81–95.

(20) Kovalenko, S. A.; Pérez Lustras, J. L.; Ermsing, N. P.; Rettig, W. Photoinduced Electron Transfer in BIANTHRIL and Cyanobianthryl in Solution: The Case for a High-Frequency Intramolecular Reaction Coordinate. *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 10228–10232.

(21) Grabner, G.; Rechthaler, K.; Köhler, G. Two-State Model for the Photophysics of 9,9'-Bianthryl. Fluorescence, Transient-Absorption, and Semiempirical Studies. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 689–696.

(22) Natarajan, P.; Schmittl, M. Photoluminescence, Redox Properties, and Electrogenerated Chemiluminescence of Twisted 9,9'-Bianthryls. *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 10383–10394.

(23) Piet, J. J.; Warman, J. M.; Baumgarten, M.; Müllen, K. Dipolar Excitonic States of Oligo-Anthrylenes. *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 2318–2321.

(24) Li, Z.; Gan, G.; Ling, Z.; Guo, K.; Si, C.; Lv, X.; Wang, H.; Wei, B.; Hao, Y. Easily Available, Low-Cost 9,9'-Bianthracene Derivatives as Efficient Blue Hosts and Deep-Blue Emitters in OLEDs. *Org. Electron.* **2019**, *66*, 24–31.

(25) Nishiyama, K.; Honda, T.; Reis, H.; Müller, U.; Müllen, K.; Baumann, W.; Okada, T. Electronic Structures of 9,10-Anthrylene Dimers and Trimers in Solution: Formation of Charge Separation

States Depending on Alkyl Substituent Groups. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102*, 2934–2943.

(26) de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Adv. Mater.* **1997**, *9*, 230–232.

(27) Ames, J.; Hoff, A. J. *Biophysical Techniques in Photosynthesis*; Kluwer Academic Publishers: Dordrecht, 2004.

(28) Kühn, O.; Wöste, L. *Analysis and Control of Ultrafast Photoinduced Reactions*; Springer: Berlin, 2007.

(29) Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B.; Scuseria, G. E.; Robb, M. A.; Cheeseman, J. R.; Montgomery, J. A., Jr.; Vreven, T.; Kudin, K. N.; Burant, J. C.; et al. *Gaussian 09*; Revision D01; Gaussian Inc: Wallingford, CT, 2016.

(30) Bell, F.; Waring, D. H. 63. The Symmetrical Dianthryls. Part I. *J. Chem. Soc.* **1949**, *63*, 267–269.

(31) Mac, M.; Danel, A.; Kizior, K.; Nowak, P.; Karocki, A.; Tokarczyk, B. Investigations of the Heavy Atom Effect Occurring in Bianthryl and 10,10'-Dibromobianthryl. Fluorescence, Cyclovoltamperometric and Actinometric Studies. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 988–997.

(32) Jang, H. S.; Lee, K. H.; Lee, S. J.; Kim, Y. K.; Yoon, S. S. Blue Organic Light-Emitting Diodes Containing Anthracene Derivatives With End-Capping Phenyl Group. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **2012**, *563*, 173–184.

(33) Lee, H.; Jo, M.; Yang, G.; Jung, H.; Kang, S.; Park, J. Highly Efficient Dual Anthracene Core Derivatives through Optimizing Side Groups for Blue Emission. *Dyes Pigm.* **2017**, *146*, 27–36.

(34) Hein, G. E.; Niemann, C. Steric Course and Specificity of α -Chymotrypsin-Catalyzed Reactions. I. *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 4487–4494.

(35) Piet, J. J.; Schuddeboom, W.; Wegewijs, B. R.; Grozema, F. C.; Warman, J. M. Symmetry Breaking in the Relaxed S₁ Excited State of Bianthryl Derivatives in Weakly Polar Solvents. *J. Am. Chem. Soc.* **2001**, *123*, 5337–5347.

(36) Serevičius, T.; Adomėnas, P.; Adomėnienė, O.; Karpavičius, K.; Bucevičius, J.; Komskis, R.; Kreiza, G.; Jankauskas, V.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S. Impact of Non-Symmetric 2,9,10-Aryl Substitution on Charge Transport and Optical Properties of Anthracene Derivatives. *Dyes Pigm.* **2015**, *122*, 147–159.

(37) Serevičius, T.; Adomėnas, P.; Adomėnienė, O.; Rimkus, R.; Jankauskas, V.; Gruodis, A.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S. Photophysical Properties of 2-Phenylanthracene and Its Conformationally-Stabilized Derivatives. *Dyes Pigm.* **2013**, *98*, 304–315.

(38) Spano, F. C. The Spectral Signatures of Frenkel Polarons in H- and J-Aggregates. *Acc. Chem. Res.* **2010**, *43*, 429–439.

(39) Wang, C.; Dong, H.; Jiang, L.; Hu, W. Organic Semiconductor Crystals. *Chem. Soc. Rev.* **2018**, *47*, 422–500.

(40) Mataga, N.; Yao, H.; Okada, T.; Rettig, W. Charge-Transfer Rates in Symmetric and Symmetry-Disturbed Derivatives of 9,9'-bianthryl. *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 3383–3386.

(41) Jurczok, M.; Plaza, P.; Rettig, W.; Martin, M. M. Ultrafast Electron Transfer in Acceptor Substituted Bianthryl Derivatives. *Chem. Phys.* **2000**, *256*, 137–148.

(42) Jurczok, M.; Plaza, P.; Martin, M. M.; Meyer, Y. H.; Rettig, W. Excited State Relaxation Paths in 9,9'-bianthryl and 9-carbazolyl-anthracene: A Sub-Ps Transient Absorption Study. *Chem. Phys.* **2000**, *253*, 339–349.

(43) Rosenthal, S. J.; Xie, X.; Du, M.; Fleming, G. R. Femtosecond Solvation Dynamics in Acetonitrile: Observation of the Inertial Contribution to the Solvent Response. *J. Chem. Phys.* **1991**, *95*, 4715–4718.

(44) You, X.; Chaudhari, M. I.; Rempe, S. B.; Pratt, L. R. Dielectric Relaxation of Ethylene Carbonate and Propylene Carbonate from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 1849–1853.

P4 publikacija/P4 publication

Heterocyclic heptacene analogs – 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles as charge transport materials

R. Rimkus, S. Tumkevicius, T. Serevicius, **R. Komskis**, P. Adomenas,
A. Gruodis, V. Jankauskas, K. Kazlauskas, S. Jursenas

Dyes and Pigments 124, 133 - 144 (2016)

DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.08.029

Reprinted with permission from the
Dyes and Pigments 124, 133 - 144 (2016)
Copyright 2015, Elsevier

Perspausdinta su Elsevier leidyklos leidimu



Heterocyclic heptacene analogs – 8*H*-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-g]carbazoles as charge transport materials



Renaldas Rimkus^a, Sigitas Tumkevicius^a, Tomas Serevicius^b, Regimantas Komskis^b, Povilas Adomėnas^b, Alytis Gruodis^c, Vygintas Jankauskas^b, Karolis Kazlauskas^b, Saulius Jursėnas^{b,*}

^a Department of Organic Chemistry, Vilnius University, Naugarduko 24, LT-03225 Vilnius, Lithuania

^b Institute of Applied Research, Vilnius University, Saulėtekio 9-III, LT-10222 Vilnius, Lithuania

^c Department of General Physics and Spectroscopy, Vilnius University, Saulėtekio 9-III, LT-10222 Vilnius, Lithuania

ARTICLE INFO

Article history:

Received 24 July 2015
Received in revised form
28 August 2015
Accepted 29 August 2015
Available online 16 September 2015

Keywords:

Dinaphthocarbazole
Heptacene analog
N-heterocycles
V-shape
Hole mobility
Optical properties

ABSTRACT

Owing to extended π -electron system higher polyacenes are promising materials for organic electronics, however realization of higher conjugation of acenes results in their instability under ambient conditions. We now report on synthesis, optical and electrical characterization of nitrogen heteroatom containing heptacene analogs – 8*H*-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-g]carbazoles – decorated with various alkyl and aryl side-groups. V-shape geometry, incorporation of nitrogen heteroatom and introduced epoxy bridge ensure higher oxidative stability of the compounds as compared to analogous polyacenes. Additionally, the alteration of the molecular structure with various side-groups, either conjugated or non-conjugated, enabled the tuning of ionization potential from 4.7 eV to 5.5 eV with further gain in compound stability. This ensures of hole drift mobility up to $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V s})$ at 1 MV/cm for thick wet-cast films under ambient conditions. Peculiarities of forbidden lowest excited states in the V-shaped N-heptacenes are revealed based on detailed optical characterization and density functional modeling.

© 2015 Elsevier Ltd. All rights reserved.

1. Introduction

Highly conjugated polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) are exceptionally desirable for organic electronics because of their unique properties, particularly, their pronounced charge-transport properties [1,2]. They have been comprehensively examined as active semiconducting materials in field effect transistors (OFETs) and other applications, like light emitting displays (OLEDs), solar cells, organic sensor devices and beyond [1,3]. One of the most popular and well-studied acenes with enhanced conjugation length is pentacene, demonstrating high hole drift mobilities reaching $5.5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$ [4,5]. With the further conjugation extension of acenes, carrier drift mobility tends to increase because of potentially enhanced electronic coupling and reduction of the reorganization energy in the solid state [6]. However, the higher acenes, suffer from reduced stability, due to low resonance stabilization, small bandgap and thus high reactivity [7,8], resulting in their oxidation [9] and photochemical dimerization [10] under

ambient conditions. Few design strategies were successfully introduced to increase stability of higher acenes: addition of side silylacetylene or other conjugated groups [11,12]; manipulation of polycyclic aromatic hydrocarbon core by changing some fused benzene rings with heterocyclic moiety [6,7,13,14]; variation of ring annulation [8,15] by synthesizing non-linear carbon based PAHs. The shift from linear acenes to the angular analogs seems to be very efficient strategy, leading to the stabilization of HOMO level and mitigating of the oxidative degradation processes [7,13,16]. This strategy is especially effective, if V-shaped acenes additionally possess various heterocycles and the sites where solubilizing groups or additional functional fragments are included [7]. Although nonlinear geometry and introduction of heteroatoms strongly perturb π -electron conjugation, leading generally to wider bandgaps as compared to linearly fused acenes, there are several successful demonstrations of air-stable semiconducting materials suitable for OFET technology [6,7,13,17,18]. Okamoto et al. reported on V-shaped dinaphthothiophene (DNT) showing extremely high hole mobility ($9.5 \text{ cm}^2/(\text{V s})$) [14]. Recently, stability of even higher V-shaped heptacenes, namely, dinaphthocarbazoles (DNC) [7] and dianthrathiophenes [13] was proved. DNC was also successfully

* Corresponding author.

E-mail address: saulius.jursenas@ff.vu.lt (S. Jursėnas).

tested as hole-transporting material exhibiting $0.055 \text{ cm}^2/(\text{Vs})$ hole mobility in OFET configuration. Decoration of V-shaped planar heptacene structure with electron withdrawing end-groups enables demonstration of electron transporting properties [19].

In this work, we report on the synthesis and characterization of N-heterocyclic heptacene analogs – 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles (EDNC) (Fig. 1). In contrast to their DNC analogs, EDNC compounds possess a more curved V-shape and stabilizing epoxy-bridge. Straightforward synthesis of N-heptacene enables uncomplicated modification of the compounds at the 6 and 10 positions at EDNC moiety by introducing conjugated or non-conjugated side-substituents leading to their better solubility and oxidative stability. We report on detailed optical and electrochemical characterization of the EDNC derivatives. Revealed peculiarities of the lowest excited states were in line with performed DFT modeling. Finally, we present results of photoelectrical characterization of the wet-casted films, proving pronounced stability and hole-transport properties of the EDNC compounds.

2. Experimental methods

2.1. General information

All reagents and solvents were purchased from commercial sources and dried by using standard procedures before use. Melting points were determined in open capillaries on a Gallenkamp melting point apparatus. ^1H and ^{13}C NMR spectra were recorded on a Bruker ASCEND 400 instrument (400 MHz and 100 MHz for ^1H and ^{13}C , respectively). ^1H NMR and ^{13}C NMR were referenced to residual solvent peaks. Infrared spectra (IR) were recorded on an FTIR spectrophotometer Spectrum BX II (Perkin Elmer). High Resolution Mass Spectrometry (HRMS) analyses were carried out on a quadrupole, time-of-flight mass spectrometer microTOF-Q II (Bruker Daltonik).

All reactions and purity of the synthesized compounds were monitored by TLC using Silica gel 60 F₂₅₄ aluminum sheets (Merck). Visualization was accomplished by UV light ($\lambda = 254$ or 366 nm) and/or staining with a phosphomolybdic acid, KMnO_4 or anisaldehyde solutions. Column chromatography was performed by using Silica gel 60 (0.040–0.063 mm) (Merck).

Optical properties of the EDNC derivatives were assessed in dilute 10^{-5} M tetrahydrofuran (THF) solutions and wet-casted films prepared from $5 \times 10^{-3} \text{ M}$ THF solutions. Solvatochromic properties were tested in 10^{-6} M toluene and dimethylformamide (DMF) solutions. Absorption spectra were recorded on UV–Vis–NIR spectrophotometer Lambda 950 (Perkin–Elmer) in THF. Fluorescence of the investigated compounds was excited by a 365 nm wavelength light from Xe lamp (FWHM < 10 meV) and measured by using a back-thinned CCD spectrometer PMA-11 (Hamamatsu). Fluorescence transients were measured by using a time-correlated

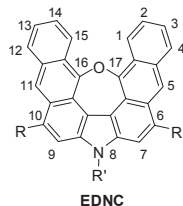


Fig. 1. General structure of 8-alkyl-6,10-disubstituted 8H-16,17-epoxydinaphto[2,3-c:2',3'-g]carbazoles (EDNC).

single photon counting system PicoHarp 300 (PicoQuant) utilizing a semiconductor diode laser (repetition rate 1 MHz, pulse duration 70 ps, emission wavelength 375 nm) as an excitation source. Fluorescence quantum yields (Φ_F) of the solutions were estimated by using the integrating sphere method [20]. An integrating sphere (Sphere Optics) coupled to the CCD spectrometer via optical fiber was also employed to measure Φ_F of the films. Cyclic voltammetry (CV) experiments were performed on the Integrated Potentiostat System (Edaq ER466). Platinum wire, glassy carbon disk [$\text{O} 1.6 \text{ mm}$, $\text{O} 3.0 \text{ mm}$], and Ag/AgCl were used as counter, working, and reference electrodes, respectively. In all cases, CV experiments were performed in DMF with tetrabutylammonium perchlorate – as supporting electrolyte (0.1 M) under Ar flow; concentrations of compounds were 0.002 M. The scan rate was 50 mV s^{-1} . Carrier drift mobility of the wet-casted neat films in air was measured by xerographic time-of-flight (XTOF) method [21–23]. The samples for the charge carrier mobility measurements were prepared as described elsewhere [24]. The film thickness was in the range of 2–6 μm and was estimated by calculating interference band shift observed by microinterferometer (MII-4). The ionization potentials (I_p) of the compound neat films were measured by electron photoemission in air method [25].

2.2. Computational methods

Quantum chemical calculations of the EDNC derivatives were performed by using density functional theory B3LYP method as implemented in the Gaussian 09 software package [26]. Ground-state geometries of molecular structures were optimized in a 6/31G basis set. Polarizable Continuum Model (PCM) was used to estimate the solvation behavior of tetrahydrofuran surrounding. Electronic excitation energies, oscillator strengths of the singlet and triplet transitions and spatial distributions of electron density for frontier orbitals of “frozen” structures were calculated using semiempirical TD procedure (for singlets only and for triplets only, respectively).

2.3. General procedure for the synthesis of 9-alkyl-2,7-disubstituted carbazoles (1a–f)

A mixture of the corresponding 2,7-disubstituted 9H-carbazole (for the synthesis see [Supplementary data](#)) (10 mmol), alkyl-bromide (10.5 mmol), BrEt_3NCl (0.227 g, 1 mmol), toluene (20 mL) and NaOH solution (0.42 g, 10.5 mol, in water 50%w/v) was stirred at 80°C for 14 h. Then the reaction mixture was cooled to rt., poured into 50 mL of water and acidified with 10% hydrochloric acid to pH ~ 2. Organic layer was separated and water phase additionally was extracted with toluene ($2 \times 10 \text{ mL}$). Combined extracts were washed with water ($2 \times 25 \text{ mL}$), dried over Na_2SO_4 , filtered and evaporated to dryness. The obtained crude products of the alkylation reaction were purified by column chromatography to give N-alkylcarbazoles **1a–f**.

2.3.1. 9-Hexyl-9H-carbazole (1a)

Compound **1a** was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether as an eluent. Yield 99%, white solid, mp $59–60^\circ\text{C}$. ^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ (ppm): 0.88 (t, $J = 7.1 \text{ Hz}$, 3H, CH_3); 1.24–1.46 (m, 6H, 3CH_2), 1.88 (quint., $J = 7.5 \text{ Hz}$, 2H, NCH_2CH_2), 4.31 (t, $J = 7.3 \text{ Hz}$, 2H, NCH_2), 7.24 (ddd, $J = 7.9, 7.0, 1.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.42 (d, $J = 8.1 \text{ Hz}$, 2H), 7.48 (ddd, $J = 8.2, 7.0, 1.2 \text{ Hz}$, 2H), 8.12 (d, $J = 7.7 \text{ Hz}$, 2H); in agreement with literature data [27].

2.3.2. 2,7-Diethyl-9-hexyl-9H-carbazole (1b)

Compound **1b** was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether as an eluent. Yield 99%, colorless oil. ^1H

NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃ of hexyl), 1.25–1.46 (m, 12H, 2CH₃, 3CH₂), 1.78–1.97 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.86 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.26 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 7.06 (dd, *J* = 7.9, 1.3 Hz, 2H, ArH^{3,6}), 7.18 (s, 2H, ArH^{1,8}), 7.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH^{4,5}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.0, 16.2, 22.5, 26.9, 28.9, 29.6, 31.5, 42.8, 107.4, 118.9, 119.7, 120.8, 140.9, 141.7; IR (neat) ν (cm⁻¹): 2960, 2929, 2869, 1606, 1459, 1437, 1325, 1235, 1180, 1140, 1057, 936, 848, 806, 730; HRMS–ESI *m/z* calcd. for M⁺ (C₂₂H₃₀N): 308.2370, found: 308.2373.

2.3.3. 2,7-Diethyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole (1c)

Compound **1c** was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether as an eluent. Yield 70%, colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.91 (t, *J* = 7.2 Hz, 3H, CH₃), 0.96 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.25–1.49 (m, 14H, 2CH₃, 4CH₂), 2.03–2.16 (m, 1H, NCH₂CH), 2.87 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.14 (dd, *J* = 7.4, 4.1 Hz, 2H, NCH₂), 7.08 (dd, *J* = 7.9, 1.1 Hz, 2H, ArH^{3,6}), 7.19 (s, 2H, ArH^{1,8}), 7.97 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH^{4,5}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.9, 14.0, 16.1, 23.0, 24.3, 28.6, 29.6, 30.8, 39.2, 47.1, 107.7, 118.9, 119.6, 120.8, 141.4, 141.6; IR (neat) ν (cm⁻¹): 2961, 2929, 2871, 1606, 1459, 1438, 1325, 1225, 1140, 1056, 848, 806, 731; HRMS–ESI *m/z* calcd. for M⁺ (C₂₄H₃₄N): 336.2691, found: 336.2686.

2.3.4. 2,7,9-Trihexyl-9H-carbazole (1d)

Compound **1d** was purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether as an eluent. Yield 98%, colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.87–0.93 (m, 9H, 3CH₃), 1.26–1.46 (m, 18H, 9CH₂), 1.67–1.77 (m, 4H, 2ArCH₂CH₂), 1.81–1.90 (m, 2H, NCH₂CH₂), 2.81 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.26 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.04 (dd, *J* = 7.9, 1.2 Hz, 2H, ArH^{3,6}), 7.16 (s, 2H, ArH^{1,8}), 7.94 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH^{4,5}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 14.0, 14.1, 22.6, 22.6, 27.0, 28.9, 29.1, 31.6, 31.8, 32.1, 36.8, 42.8, 108.1, 119.4, 119.6, 120.8, 140.3, 140.9; IR (neat) ν (cm⁻¹): 2955, 2927, 2855, 1605, 1459, 1437, 1324, 1240, 1180, 1139, 846, 803, 729; HRMS–ESI *m/z* calcd. for M⁺ (C₃₀H₄₆N): 420.3622, found: 420.3625.

2.3.5. 2,7-Dihexyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole (1e)

Compound **1e** was purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether as an eluent. Yield 62%, colorless oil. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.87–0.99 (m, 12H, 4CH₃), 1.25–1.46 (m, 20H, 10CH₂), 1.69–1.80 (m, 4H, 2ArCH₂CH₂), 2.03–2.14 (m, 1H, NCH₂CH), 2.82 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.14 (dd, *J* = 7.4, 3.5 Hz, 2H, NCH₂), 7.05 (dd, *J* = 7.9, 1.0 Hz, 2H, ArH^{3,6}), 7.17 (s, 2H, ArH^{1,8}), 7.95 (d, *J* = 7.9 Hz, 2H, ArH^{4,5}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.9, 14.0, 14.1, 22.6, 23.0, 24.3, 28.7, 29.0, 30.9, 31.8, 32.0, 36.7, 39.2, 47.1, 108.3, 119.4, 119.5, 120.7, 140.2, 141.3; IR (neat) ν (cm⁻¹): 2956, 2927, 2855, 1605, 1459, 1438, 1323, 1227, 1180, 1139, 1001, 847, 803, 730; HRMS–ESI *m/z* calcd. for M⁺ (C₃₂H₅₀N): 448.3937, found: 448.3938.

2.3.6. 2,7-Dibromo-9-hexyl-9H-carbazole (1f)

Compound **1f** was purified by column chromatography on silica gel with petroleum ether:toluene (9:1) mixture. Yield 99%, white solid, mp 70–71 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.89 (t, *J* = 6.9 Hz, 3H, CH₃), 1.23–1.43 (m, 6H, 3CH₂), 1.77–1.87 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.16 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, NCH₂), 7.33 (dd, *J* = 8.3, 1.3 Hz, 2H, ArH^{3,6}), 7.52 (s, 2H, ArH^{1,8}), 7.87 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, ArH^{4,5}); in agreement with literature data [28].

2.4. General procedure for the synthesis of diacids 2a–f

To a stirred suspension of AlCl₃ (2.0 g, 15 mmol) in 1,2-dichloroethane (30 mL) at 0 °C phthalic anhydride (1.11 g, 7.5 mmol) was added in one portion. The flask was removed from an ice bath and the reaction mixture was left to warm to rt. After

45 min the reaction mixture was again cooled in an ice bath and nitromethane (0.802 mL, 15 mmol) was added dropwise (synthesis of **2f** was carried without nitromethane). The mixture was stirred for 15 min and a solution of corresponding **1a–f** (3 mmol) in 1,2-dichloroethane (3 mL) was added dropwise. The resulting red solution was stirred at rt for 48 h, then cooled in an ice bath and quenched with 20% hydrochloric acid (10 mL). Resulting slurry was stirred for 1 h and filtered. Filter cake was washed with water (50 mL) and dichloromethane (10 mL). Crude products were dried and recrystallized to afford **2a–f** as white solids.

2.4.1. 2,2'-(9-hexyl-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2a)

Yield 58%, mp 264–265 °C (from acetone). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0.80 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.17–1.34 (m, 6H, 3CH₂), 1.72–1.81 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.46 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NCH₂), 7.45 (d, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.67 (t, *J* = 7.5 Hz, 2H), 7.70–7.77 (m, 6H), 8.01 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 8.57 (s, 2H), 13.05 (br s, 2H, 2CO₂H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13.8, 21.9, 25.9, 28.3, 30.8, 42.8, 109.7, 122.0, 122.5, 127.5, 128.0, 129.3, 129.4, 129.8, 130.0, 132.1, 142.0, 143.5, 167.0, 195.7; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3423, 2929, 2857, 1715, 1700, 1654, 1618, 1587, 1484, 1386, 1344, 1303, 1280, 1255, 1130, 934, 757; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₃₄H₂₉NNaO₆): 570.1884, found: 570.1887.

2.4.2. 2,2'-(2,7-Diethyl-9-hexyl-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2b)

Yield 62%, mp 246–248 °C (from acetone). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0.83 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃ of hexyl), 1.20–1.39 (m, 12H, 2CH₃, 3CH₂), 1.75–1.84 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.10 (q, *J* = 7.4 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.46 (t, *J* = 7.0 Hz, 2H, NCH₂), 7.35–7.41 (m, 2H), 7.56–7.64 (m, 6H), 7.66 (s, 2H), 7.81–7.87 (m, 2H), 13.00 (br s, 2H, 2CO₂H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13.8 (CH₃), 16.0 (CH₂), 22.0 (CH₂), 26.0 (CH₂), 27.2 (CH₂), 28.4 (CH₂), 30.8 (CH₂), 42.3 (CH₂), 110.9 (CH), 118.9 (C), 123.8 (CH), 128.2 (CH), 128.9 (C), 129.4 (CH), 129.8 (CH), 131.1 (C), 131.4 (CH), 142.6 (C), 142.7 (C), 144.1 (C), 167.7 (C=O), 197.5 (C=O); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3435, 2929, 2869, 1696, 1659, 1598, 1575, 1553, 1471, 1447, 1411, 1364, 1292, 1282, 1245, 1220, 1126, 876, 766; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₃₈H₃₇NNaO₆): 626.2514, found: 626.2513.

2.4.3. 2,2'-(2,7-Diethyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2c)

Yield 83%, mp 217–218 °C (from acetone). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0.82 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 0.90 (t, *J* = 7.4 Hz, 3H, CH₃), 1.16–1.41 (m, 14H, 2CH₃, 4CH₂), 1.94–2.05 (m, 1H, NCH₂CH), 3.09 (q, *J* = 7.6 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.35 (d, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 7.36–7.40 (m, 2H), 7.55 (s, 2H), 7.59–7.62 (m, 4H), 7.66 (s, 2H), 7.81–7.87 (m, 2H), 13.02 (br s, 2H, 2CO₂H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 10.6, 13.8, 15.9, 22.4, 23.4, 27.1, 27.7, 29.9, 38.6, 46.4, 111.0, 118.9, 123.8, 128.2, 128.9, 129.5, 129.8, 131.0, 131.4, 142.7, 143.0, 144.0, 167.7, 197.5; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3448, 2959, 2930, 2871, 1697, 1661, 1598, 1554, 1472, 1359, 1281, 1247, 1220, 1127, 936, 876, 766; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₄₀H₄₁NNaO₆): 654.2824, found: 654.2826.

2.4.4. 2,2'-(2,7,9-Trihexyl-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2d)

Yield 44%, mp 211–212 °C (from acetone). ¹H NMR (400 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 0.80–0.87 (m, 9H, 3CH₃), 1.21–1.36 (m, 18H, 9CH₂), 1.61–1.69 (m, 4H, 2ArCH₂CH₂), 1.74–1.82 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.03 (t, *J* = 7.6 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.44 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 7.33–7.36 (m, 2H), 7.57–7.61 (m, 6H), 7.71 (s, 2H), 7.82–7.85 (m, 2H), 12.99 (br s, 2H, 2CO₂H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-d₆) δ (ppm): 13.8, 13.9, 22.0, 22.1, 26.0, 28.4, 28.9, 30.9, 31.1, 31.3, 34.2,

42.3, 111.5, 119.0, 124.0, 128.2, 128.9, 129.5, 129.8, 131.2, 131.3, 142.5, 142.7, 142.8, 167.7, 197.5; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3462, 2926, 2854, 1695, 1660, 1598, 1553, 1470, 1410, 1364, 1282, 1243, 1219, 1127, 900, 766; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{46}\text{H}_{53}\text{NNaO}_6$): 738.3760, found: 738.3765.

2.4.5. 2,2'-(2,7-Dihexyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2e)

Yield 61%, mp 204–205 °C (from acetone). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.77–0.94 (m, 12H, 4CH_3), 1.15–1.43 (m, 20H, 10CH_2), 1.60–1.69 (m, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{CH}_2$), 1.91–2.05 (m, 1H, NCH_2CH), 3.03 (dd, $J = 8.3, 5.9$ Hz, 4H, 2ArCH_2), 4.33 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2), 7.30–7.39 (m, 2H), 7.51 (s, 2H), 7.56–7.64 (m, 4H), 7.71 (s, 2H), 7.80–7.88 (m, 2H), 13.00 (br s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 10.6, 13.7, 13.9, 22.0, 22.4, 23.4, 27.9, 28.7, 29.9, 31.1, 31.1, 34.0, 38.6, 46.4, 111.6, 119.0, 123.9, 128.1, 128.9, 129.4, 129.8, 131.2, 131.3, 142.5, 142.7, 142.8, 167.7, 197.4; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3453, 2956, 2926, 2855, 1696, 1661, 1598, 1554, 1468, 1358, 1281, 1246, 1220, 1127, 901, 753; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{NNaO}_6$): 766.4065, found: 766.4078.

2.4.6. 2,2'-(2,7-dibromo-9-hexyl-9H-carbazole-3,6-dicarbonyl)dibenzoic acid (2f)

Yield 78%, mp 308–309 °C (from acetone). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.84 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.20–1.39 (m, 6H, 3CH_2), 1.70–1.79 (m, 2H, NCH_2CH_2), 4.50 (t, $J = 7.1$ Hz, 2H, NCH_2), 7.39–7.45 (m, 2H), 7.59–7.67 (m, 4H), 7.80–7.78 (m, 2H), 8.12 (s, 2H), 8.32 (s, 2H), 13.05 (br s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 13.8, 22.0, 25.8, 28.4, 30.8, 42.8, 115.5, 119.2, 120.3, 125.1, 128.9, 129.4, 130.0, 130.7, 131.4, 132.0, 140.7, 142.7, 167.9, 194.9; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3453, 2927, 2855, 1674, 1624, 1584, 1486, 1466, 1412, 1351, 1323, 1280, 1256, 1237, 1138, 1044, 944, 859, 748; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{34}\text{H}_{27}\text{Br}_2\text{NNaO}_6$): 726.0088, found: 726.0097.

2.5. General procedure for preparation of o-benzylbenzoic acids 3a–f

A suspension of zinc amalgam prepared from 30 eq. of Zn with 5 mol% of HgBr_2 and o-benzoylbenzoic acid **2a–f** in 1,4-dioxane (0.2 M) was stirred at 50 °C for 4–24 h adding 2–3 eq. of concentrated hydrochloric acid in every hour (total amount of hydrochloric acid – 12 eq.). After the reaction (TLC control), the mixture was filtered, filter cake was washed with dioxane (3×10 mL), quenched with warm water (3/4 of the resulting volume) and left at 0 °C for 12 h. The resulting solid was filtered and recrystallized to afford o-benzylbenzoic acids **3a–f** as white solids.

2.5.1. 2,2'-(9-hexyl-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3a)

Yield 88%, mp 234–235 °C (from toluene). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.79 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.31 (m, 6H, 3CH_2), 1.64–1.75 (m, 2H, NCH_2CH_2), 4.27 (t, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2), 4.48 (s, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{Ar}$), 7.22 (dd, $J = 8.4, 1.5$ Hz, 2H), 7.27–7.33 (m, 4H), 7.41–7.48 (m, 4H), 7.80 (dd, $J = 8.2, 1.3$ Hz, 2H), 7.84 (d, $J = 0.8$ Hz, 2H), 12.80 (s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 13.8, 21.9, 26.1, 28.4, 30.9, 38.3, 42.2, 109.0, 119.9, 121.8, 126.0, 126.6, 130.0, 130.7, 131.1 (overlapped), 131.5, 138.7, 142.6, 169.0; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3440, 2930, 2641, 1688, 1572, 1488, 1407, 1312, 1272, 1244, 1141, 1076, 925, 883, 773, 738; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{34}\text{H}_{33}\text{NNaO}_4$): 542.2293, found: 542.2291.

2.5.2. 2,2'-(2,7-Diethyl-9-hexyl-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3b)

Yield 87%, mp 232–235 °C (from toluene). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.83 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3 of hexyl), 1.16 (t,

$J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH_3 of ethyl), 1.21–1.38 (m, 6H, 3CH_2), 1.72–1.81 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.65 (q, $J = 7.4$ Hz, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{CH}_3$), 4.32 (t, $J = 6.9$ Hz, 2H, NCH_2), 4.47 (s, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{Ar}$), 6.91 (d, $J = 7.7$ Hz, 2H), 7.27 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.32–7.38 (m, 4H), 7.54 (s, 2H), 7.83 (dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 2H), 12.87 (br s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 13.8, 15.2, 22.0, 26.0, 26.1, 28.5, 30.8, 35.7, 42.0, 108.4, 120.0, 131.0, 125.8, 128.5, 130.0, 130.0, 130.7, 131.4, 139.4, 139.8, 142.3, 168.9; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3435, 2960, 2929, 2871, 1687, 1612, 1573, 1478, 1405, 1305, 1267, 1250, 1142, 1077, 850, 735; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{38}\text{H}_{41}\text{NNaO}_4$): 598.2932, found: 598.2928.

2.5.3. 2,2'-(2,7-Diethyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3c)

Yield 80%, mp 195–196 °C (from a mixture toluene : petroleum ether). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.81 (t, $J = 7.1$ Hz, 3H, CH_3), 0.90 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.15 (t, $J = 7.5$ Hz, 6H, 2CH_3 of ethyl), 1.25–1.40 (m, 8H, 4CH_2), 1.94–2.02 (m, 1H, NCH_2CH), 2.64 (q, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2ArCH_2), 4.19 (d, $J = 7.2$ Hz, 2H, NCH_2), 4.47 (s, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{Ar}$), 6.91 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.25–7.32 (m, 4H), 7.36 (td, $J = 7.6, 1.5$ Hz, 2H), 7.54 (s, 2H), 7.84 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 2H), 12.88 (s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 10.7, 13.7, 15.0, 22.5, 23.6, 25.9, 27.8, 30.1, 35.7, 38.7, 46.1, 108.5, 120.0, 120.9, 125.8, 128.5, 129.9, 130.0, 130.7, 131.4, 139.6, 139.8, 142.3, 168.9; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3449, 2960, 2929, 2871, 1689, 1611, 1574, 1477, 1458, 1405, 1304, 1266, 1141, 1076, 928, 851, 735; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{40}\text{H}_{45}\text{NNaO}_4$): 626.3238, found: 626.3241.

2.5.4. 2,2'-(2,7,9-Trihexyl-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3d)

Yield 84%, mp 189–190 °C (from a mixture toluene : petroleum ether). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.79–0.84 (m, 9H, 3CH_3), 1.16–1.31 (m, 18H, 9CH_2), 1.42–1.52 (m, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{CH}_2$), 1.69–1.79 (m, 2H, NCH_2CH_2), 2.59 (t, $J = 7.7$ Hz, 4H, 2ArCH_2), 4.29 (t, $J = 6.8$ Hz, 2H, NCH_2), 4.47 (s, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{Ar}$), 6.90 (d, $J = 7.4$ Hz, 2H), 7.26 (td, $J = 7.6, 1.0$ Hz, 2H), 7.36–7.30 (m, 4H), 7.58 (s, 2H), 7.83 (dd, $J = 7.7, 1.4$ Hz, 2H), 12.82 (s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 13.7, 13.8, 22.0, 22.0, 26.1, 28.5, 28.5, 30.7, 30.9, 31.0, 33.1, 35.8, 42.0, 109.3, 120.1, 125.7, 125.8, 128.6, 129.9, 130.0, 130.6, 131.3, 138.4, 139.3, 142.5, 168.9; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3445, 2954, 2926, 2855, 1689, 1573, 1477, 1405, 1304, 1267, 1248, 1142, 1076, 926, 885, 847, 735; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{46}\text{H}_{57}\text{NNaO}_4$): 710.4172, found: 710.4180.

2.5.5. 2,2'-(2,7-Dihexyl-9-(2-ethylhexyl)-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3e)

Yield 86%, mp 174–176 °C (from a mixture toluene : petroleum ether). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.84–0.78 (m, 9H, 3CH_3), 0.88 (t, $J = 7.4$ Hz, 3H, CH_3), 1.15–1.35 (m, 20H, 10CH_2), 1.43–1.52 (m, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{CH}_2$), 1.90–2.00 (m, 1H, NCH_2CH), 2.60 (t, $J = 7.5$ Hz, 4H, 2ArCH_2), 4.17 (d, $J = 7.0$ Hz, 2H, NCH_2), 4.47 (s, 4H, $2\text{ArCH}_2\text{Ar}$), 6.90 (d, $J = 7.5$ Hz, 2H), 7.24–7.30 (m, 4H), 7.34 (td, $J = 7.4, 1.3$ Hz, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.83 (dd, $J = 7.7, 1.3$ Hz, 2H), 12.90 (br s, 2H, $2\text{CO}_2\text{H}$); ^{13}C NMR (100 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 10.6, 13.7, 13.8, 21.9, 22.4, 23.7, 28.0, 28.4, 30.1, 30.4, 31.0, 33.0, 35.7, 38.7, 41.9, 109.4, 120.0, 121.1, 125.7, 128.6, 129.9, 129.9, 130.6, 131.3, 138.3, 139.6, 142.4, 168.9; IR (KBr) ν (cm^{-1}): 3450, 2956, 2926, 2855, 1868, 1573, 1477, 1458, 1405, 1303, 1266, 1142, 1076, 927, 846, 734; HRMS—ESI m/z calcd. for MNa^+ ($\text{C}_{48}\text{H}_{57}\text{NNaO}_4$): 738.4487, found: 738.4493.

2.5.6. 2,2'-(2,7-Dibromo-9-hexyl-9H-carbazole-3,6-diyl)bis(methylene)dibenzoic acid (3f)

Yield 64%, mp > 300 °C (dec.) (from a mixture toluene:acetone 10:1). ^1H NMR (400 MHz, DMSO-d_6) δ (ppm): 0.83 (t, $J = 7.0$ Hz, 3H,

CH₃), 1.19–1.37 (m, 6H, 3CH₂), 1.68–1.77 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.37 (t, *J* = 6.9 Hz, 2H, NCH₂), 4.56 (s, 4H, 2ArCH₂Ar), 6.88 (d, *J* = 7.6 Hz, 2H), 7.30 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H), 7.39 (td, *J* = 7.6, 1.3 Hz, 2H), 7.83 (s, 2H), 7.87 (dd, *J* = 7.7, 1.1 Hz, 2H), 7.95 (s, 2H), 12.92 (br s, 2H, 2CO₂H); ¹³C NMR (100 MHz, DMSO-*d*₆) δ (ppm): 13.8 (CH₃), 22.0 (CH₂), 25.9 (CH₂), 28.3 (CH₂), 30.8 (CH₂), 39.0 (CH₂), 42.4 (CH₂), 113.3 (CH), 121.1 (C), 122.3 (C), 122.3 (CH), 126.0 (CH), 129.7 (CH), 129.8 (C), 130.2 (CH), 130.6 (C), 131.7 (CH), 139.9 (C), 140.9 (C), 168.6 (C=O); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3451, 2926, 2854, 1691, 1594, 1573, 1482, 1433, 1326, 1304, 1268, 1239, 1143, 1063, 915, 802, 731; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₃₄H₃₁Br₂NNaO₄): 698.0513, found: 698.0512.

2.6. General procedure for preparation of 8H-16,17-epoxydinaphtho [2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazoles (**4a–f**)

To a stirred suspension of *o*-benzylbenzoic acids **3a–f** (100 mg) in 1,2-dichloroethane (0.2 M), 2.0 eq. of phosphorous trichloride was added. The suspension was stirred at 80 °C for 12 h. Then the reaction mixture was cooled to rt, poured into 30 mL of ice water, stirred for 30 min and extracted with dichloromethane (3 × 10 mL). Combined organic phases were washed with saturated NaHCO₃ (10 mL) solution and water (10 mL). The resulting solution was dried over Na₂SO₄, filtered and concentrated. Crude products of the reaction were purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether:toluene (5:2) mixture as an eluent to afford **4a–f**.

2.6.1. 8-Hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4a**)

Yield 16%, orange solid, mp 194–195 °C (from toluene). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.85 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.23–1.38 (m, 6H, 3CH₂), 1.79–1.89 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.15 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.35 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H, ArH^{7,9}), 7.51 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, ArH^{3,13}), 7.55–7.73 (m, 4H, ArH^{2,6,10,14}), 7.95 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H, ArH^{4,12}), 8.05 (br s, 2H, ArH^{5,11}), 9.03 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH^{1,15}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.7 (CH₂), 30.4 (CH₂), 31.4 (CH₂), 43.3 (CH₂), 112.0 (CH^{7,9}), 115.3, 116.2, 122.2 (CH^{1,15}), 122.7 (CH^{5,11}), 124.2, 124.3 (CH^{3,13}), 125.2, 125.3 (CH^{2,14}), 128.5 (CH^{4,12}), 128.5, 131.6 (C^{15a,17a}), 134.0 (C^{7a,8a}), 147.6 (C^{16,17}); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3045, 2923, 2853, 1625, 1585, 1551, 1440, 1401, 1358, 1323, 1304, 1272, 1170, 1120, 1093, 864, 835, 769, 734; HRMS–ESI (with Ag₂(OAc)₂(aq)) *m/z* calcd. for 2MAG⁺ (C₆₈H₅₄AgN₂O₂): 1037.3227, found: 1037.3231; MS/MS *m/z* calcd. for MAg⁺ (C₃₄H₂₇AgNO): 572.1129, found: 572.1138.

2.6.2. 6,10-Diethyl-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4b**)

Yield 89%, yellow solid, mp 173–174 °C (from toluene:petroleum ether (1:1) mixture). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃ of hexyl), 1.22–1.40 (m, 6H, 3CH₂), 1.45 (t, *J* = 7.5 Hz, 6H, CH₃ of ethyl), 1.74–1.88 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.13–3.22 (m, 4H, 2ArCH₂), 4.08 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.16 (s, 2H, ArH^{7,9}), 7.43–7.55 (m, 2H, ArH^{3,13}), 7.67 (ddd, *J* = 8.7, 6.5, 1.1 Hz, 2H, ArH^{2,14}), 7.97 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H, ArH^{4,12}), 8.20 (s, 2H, ArH^{5,11}), 9.05 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H, ArH^{1,15}); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9 (CH₃), 14.8 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.7 (CH₂), 27.0 (CH₂), 30.2 (CH₂), 31.4 (CH₂), 42.8 (CH₂), 110.4 (CH^{7,9}), 114.1 (C^{16a,16c}), 117.3 (C^{16a,16d}), 118.9 (CH^{5,11}), 122.0 (CH^{1,15}), 123.9 (CH^{3,13}), 124.1 (CH^{3,13}), 125.1 (CH^{2,14}), 127.6 (C^{5a,10a}), 128.9 (CH^{4,12}), 131.3 (C^{15a,17a}), 133.7 (C^{7a,8a}), 136.5 (C^{6,10}), 148.4 (C^{16,17}); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3048, 2956, 2924, 1712, 1615, 1587, 1557, 1456, 1435, 1398, 1347, 1327, 1301, 1160, 1145, 1117, 858, 732; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₃₈H₃₅NNaO): 544.2607, found: 544.2611.

2.6.3. 6,10-Diethyl-8-(2-ethylhexyl)-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4c**)

Yield 57%, light orange solid, mp 151–152 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.79–0.92 (m, 6H, 2CH₃), 1.18–1.31 (m, 8H, 4CH₂),

1.39 (t, *J* = 7.4 Hz, 6H, 2CH₃ of ethyl), 1.74–1.83 (m, 1H, NCH₂CH₂), 3.08 (br s, 4H, 2ArCH₂), 3.71 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, NCH₂), 6.98 (s, 2H), 7.48 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H), 7.61–7.68 (m, 2H), 7.96 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.11 (br s, 2H, ArH^{7,9}), 9.03 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.8, 13.9, 14.4, 22.9, 24.2, 26.7, 28.6, 30.8, 40.3, 46.6, 110.4, 113.9, 117.0, 118.7, 121.9, 123.8, 124.0, 125.0, 127.6, 128.2, 128.9, 131.2, 134.0, 148.3; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2957, 2927, 2870, 1615, 1457, 1439, 1399, 1347, 1325, 1299, 1156, 1116, 864, 736; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₄₀H₃₉NNaO): 572.2930, found: 572.2924.

2.6.4. 6,8,10-Trihexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4d**)

Yield 61%, light orange solid, mp 117–118 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 0.93 (t, *J* = 7.1 Hz, 6H, 2CH₃), 1.27–1.44 (m, 14H, 7CH₂), 1.46–1.54 (m, 4H, 2CH₂), 1.79–1.91 (m, 6H, 3CH₂), 3.18 (t, *J* = 7.3 Hz, 4H, 2ArCH₂), 4.21 (t, *J* = 7.1 Hz, 2H, NCH₂), 7.26 (s, 2H overlapped with CHCl₃), 7.43–7.58 (m, 2H), 7.62–7.74 (m, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.26 (s, 2H), 9.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9, 14.1, 22.5, 22.7, 26.7, 29.5, 30.3, 30.6, 31.4, 31.8, 34.4, 42.9, 111.4, 114.2, 117.4, 119.2, 122.0, 124.0, 124.2, 125.2, 127.7, 128.9, 131.3, 133.7, 135.3, 148.5; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2955, 2925, 2853, 1614, 1461, 1347, 1321, 1310, 1276, 1150, 1117, 865, 774, 732; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₄₆H₅₁NNaO): 656.3850, found: 656.3863.

2.6.5. 6,10-Dihexyl-8-(2-ethylhexyl)-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4e**)

Yield 50%, light orange solid, mp 99–100 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.84–0.89 (m, 6H, 2CH₃), 0.93 (t, *J* = 7.2 Hz, 6H, 2CH₃), 1.20–1.53 (m, 20H, 10CH₂), 1.83 (dt, *J* = 15.3, 7.6 Hz, 4H, 2ArCH₂CH₂), 1.88–1.94 (m, 1H, NCH₂CH₂), 3.14 (t, *J* = 7.7 Hz, 4H, 2ArCH₂), 3.98 (dd, *J* = 7.2, 4.4 Hz, 2H, NCH₂), 7.19 (s, 2H), 7.46–7.53 (m, 2H), 7.62–7.74 (m, 2H), 8.01 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 8.24 (s, 2H), 9.11 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 10.9, 14.0, 14.1, 22.7, 22.9, 24.3, 28.7, 29.5, 30.4, 30.9, 31.8, 34.3, 40.5, 47.0, 111.7, 114.1, 117.4, 119.2, 122.0, 124.0, 124.2, 125.3, 127.7, 128.9, 131.3, 134.1, 135.2, 148.5; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2954, 2924, 2854, 1615, 1458, 1348, 1324, 1310, 1157, 1117, 865, 774, 735; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₄₈H₅₅NNaO): 684.4171, found: 684.4176.

2.6.6. 6,10-Dibromo-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole (**4f**)

Yield 59%, yellow solid, mp 244–246 °C (from chloroform). ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (t, *J* = 6.7 Hz, 3H, CH₃), 1.24–1.29 (m, 6H, 3CH₂), 1.64–1.74 (m, 2H, NCH₂CH₂), 3.81 (t, *J* = 7.4 Hz, 2H, NCH₂), 7.39 (s, 2H), 7.44–7.48 (m, 2H), 7.51–7.55 (m, 2H), 7.87 (d, *J* = 8.2 Hz, 2H), 8.22 (s, 2H), 8.58 (d, *J* = 8.7 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9, 22.5, 26.6, 30.2, 31.3, 43.2, 114.7, 115.8, 115.8, 119.5, 121.8, 122.8, 124.2, 124.9, 125.9 (overlapped), 128.9, 131.6, 133.0, 147.7; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 2927, 2852, 1611, 1355, 1321, 1306, 1172, 1123, 865, 839, 768, 761, 734; HRMS–ESI (with Ag₂(OAc)₂(aq)) *m/z* calcd. for MAg⁺ (C₃₄H₂₅AgBr₂NO): 727.9350, found: 727.9348.

2.7. General procedure for preparation of compounds **5a–e**

Dibromide **4f** (100 mg, 0.16 mmol), Pd(PPh₃)₂Cl₂ (3.3 mg, 4.8 μmol) and the corresponding boronic acid (2.2 eq.) were placed in a flask equipped with a magnetic stir bar. The flask was sealed with septum, flushed with argon, and degassed toluene (5 mL) was added. The resulting suspension was stirred at 105 °C for 4–5 min, and then saturated K₂CO₃ solution (500 μL) was added. The reaction mixture was stirred for 15 min and cooled to rt. Dichloromethane (20 mL) was added, the resulting solution was washed with water (10 mL), brine (10 mL), dried over Na₂SO₄, filtered and

concentrated. Crude products of the coupling reaction were purified by column chromatography on silica gel using petroleum ether:toluene (3:1) mixture as an eluent.

2.7.1. 6,10-Diphenyl-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazole (5a)

Yield 91%, yellow solid, mp 210–211 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.24–1.36 (m, 4H, 2CH₂), 1.36–1.46 (m, 2H, CH₂), 1.89–1.99 (m, 2H, NCH₂CH₂), 4.37 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.44–7.48 (m, 2H), 7.49 (s, 2H), 7.52–7.71 (m, 12H), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.19 (s, 2H), 9.17 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9 (CH₃), 22.5 (CH₂), 26.8 (CH₂), 30.5 (CH₂), 31.4 (CH₂), 43.5 (CH₂), 113.1 (CH), 115.1 (C), 117.3 (C), 122.0 (CH), 122.2 (CH), 124.3 (C), 124.4 (CH), 125.7 (CH), 127.3 (CH), 127.7 (C), 128.3 (CH), 129.0 (CH), 130.5 (C), 131.5 (C), 134.1 (C), 137.6 (C), 141.7 (C), 148.3 (C); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3051, 2926, 2853, 1612, 1494, 1346, 1325, 1309, 1221, 1169, 1120, 768, 740, 703; HRMS–ESI *m/z* calcd. for M⁺ (C₄₆H₃₅NO): 617.2718, found: 617.2713.

2.7.2. 6,10-Dinaphthyl-2-yl-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazole (5b)

Yield 87%, light orange solid, mp 237–238 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.84 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.25–1.35 (m, 4H, 2CH₂), 1.39–1.46 (m, 2H, CH₂), 1.91–2.01 (m, 2H, CH₂), 4.40 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.43–7.48 (m, 2H), 7.58 (s, 2H), 7.59–7.63 (m, 4H), 7.66–7.71 (m, 2H), 7.77 (dd, *J* = 8.4, 1.7 Hz, 2H), 7.84 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 7.93–7.98 (m, 2H), 8.00–8.04 (m, 4H), 8.10 (s, 2H), 8.21 (s, 2H), 9.19 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9, 22.5, 26.8, 30.5, 31.4, 43.5, 113.5, 115.2, 117.3, 122.0, 122.4, 124.4, 124.5, 125.8, 126.1, 126.4, 127.6, 127.8, 127.9, 128.1, 128.9, 129.0, 129.0, 131.6, 132.7, 133.5, 134.2, 137.5, 139.3, 148.4; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3048, 2925, 2853, 2361, 1744, 1610, 1596, 1554, 1466, 1436, 1397, 1348, 1323, 1307, 1241, 1214, 1168, 1117, 1063, 878, 853, 820, 777, 738; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₅₄H₃₉NNaO): 740.2911, found: 740.2924.

2.7.3. 6,10-Bis(4-etoxyphenyl)-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazole (5c)

Yield 62%, light orange solid, mp 215–216 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.85 (t, *J* = 7.0 Hz, 3H, CH₃), 1.24–1.36 (m, 4H, 2CH₂), 1.36–1.46 (m, 2H, CH₂), 1.53 (t, *J* = 7.0 Hz, 6H, 2OCH₂CH₃), 1.88–2.00 (m, 2H, CH₂), 4.19 (q, *J* = 7.0 Hz, 4H, 2OCH₂), 4.37 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.10 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 7.43–7.51 (m, 4H), 7.51–7.58 (m, 4H), 7.63–7.73 (m, 2H), 7.89 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.21 (s, 2H), 9.18 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9, 14.9, 22.5, 26.8, 30.5, 31.4, 43.5, 63.6, 113.0, 114.3, 114.9, 117.4, 122.0, 122.3, 124.3, 124.4, 125.7, 128.1, 128.2, 129.0, 131.5, 133.9, 134.1, 137.2, 148.3, 158.4; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3045, 2923, 2353, 1714, 1610, 1555, 1509, 1476, 1342, 1324, 1305, 1242, 1168, 1116, 1045, 877, 835, 738; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₅₀H₄₃NNaO): 728.3126, found: 728.3135.

2.7.4. 6,10-Bis(4-carbazol-9-ylphenyl)-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazole (5d)

Yield 79%, yellow solid, mp 244–245 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.88 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.35–1.46 (m, 4H, 2CH₂), 1.48–1.53 (m, 2H, CH₂), 2.07 (dt, *J* = 14.9, 7.5 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4.53 (t, *J* = 7.2 Hz, 2H, NCH₂), 7.35–7.39 (m, 4H), 7.50–7.56 (m, 6H), 7.66–7.70 (m, 6H), 7.73–7.78 (m, 2H), 7.80–7.83 (m, 4H), 7.89–7.92 (m, 4H), 8.02 (d, *J* = 8.4 Hz, 2H), 8.23 (d, *J* = 7.7 Hz, 4H), 8.37 (s, 2H), 9.25 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H); IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3046, 2924, 2359, 1712, 1610, 1514, 1477, 1450, 1345, 1324, 1315, 1228, 1168, 1119, 837, 748, 723; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MH⁺ (C₇₀H₅₀N₃O): 948.3945, found:

948.3948. ¹³C NMR spectrum was not recorded due to too poor solubility of the material.

2.7.5. 6,10-Bis(biphenyl-4-yl)-8-hexyl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazole (5e)

Yield 89%, light orange solid, mp 286–287 °C. ¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 0.86 (t, *J* = 7.1 Hz, 3H, CH₃), 1.29–1.38 (m, 4H, 2CH₂), 1.40–1.50 (m, 2H, CH₂), 1.98 (dt, *J* = 14.9, 7.4 Hz, 2H, NCH₂CH₂), 4.43 (t, *J* = 7.3 Hz, 2H, NCH₂), 7.41–7.57 (m, 10H), 7.68–7.80 (m, 10H), 7.83 (d, *J* = 8.3 Hz, 2H), 7.93 (d, *J* = 8.4 Hz, 1H), 8.29 (s, 1H), 9.20 (d, *J* = 8.8 Hz, 1H); ¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃) δ (ppm): 13.9, 22.5, 26.8, 30.5, 31.5, 43.6, 113.2, 115.2, 117.4, 122.0, 122.2, 124.4, 124.5, 125.8, 127.0, 127.1, 127.4, 127.7, 128.9, 129.1, 130.9, 131.6, 134.2, 137.2, 140.2, 140.7, 140.8, 148.4; IR (KBr) ν (cm⁻¹): 3026, 2924, 2853, 1610, 1554, 1485, 1458, 1396, 1343, 1324, 1220, 1169, 1006, 840, 766, 738, 695; HRMS–ESI *m/z* calcd. for MNa⁺ (C₅₈H₄₃NNaO): 792.3228, found: 792.3237.

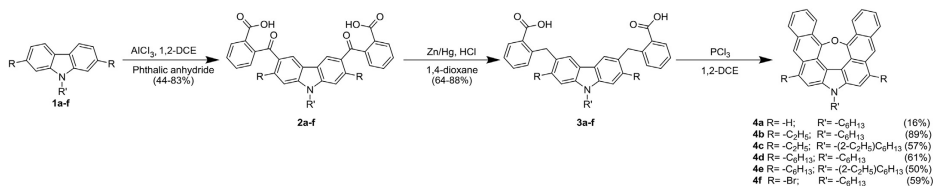
3. Results and discussion

3.1. Materials synthesis

The synthetic strategy of the target EDNC **4a–f** is outlined in Scheme 1. The starting 2,7,9-trisubstituted carbazoles **1a–f** were prepared by using Cadogan [29] cyclization reaction of 4,4'-disubstituted-2-nitrobiphenyls in the presence of PPh₃ followed by alkylation of the obtained 2,7-disubstituted-9H-carbazoles with alkyl bromides in the presence of benzyltriethylammonium chloride and sodium hydroxide (for detailed experimental procedures on preparation of 2,7-disubstituted carbazoles please see Supplementary data). Acylation of carbazole derivatives with phthalic acid anhydride in the presence of two equivalents of AlCl₃ afforded diacids **2a–f** in moderate 44–83% yields. Reduction of carbonyl group of **2a–f** to the corresponding di(benzylbenzoic acids) **3a–f** was accomplished by Clemmensen reduction in 1,4-dioxane solutions.

In order to establish efficient method for the preparation of the target EDNC derivatives **4** from *o*-benzylbenzoic acids **3** various cyclization agents were employed. It was found that classical cyclization agents (H₂SO₄, PPA [30,31]) were fruitless and resulted only in a tar. Phosphorus oxychloride or phosphorous halogenides (PCl₃ or PBr₃) emerged as superior cyclization agents. The best results were obtained using PCl₃ in 1,2-dichloroethane. EDNC derivatives **4b–f** were synthesized in good yields by heating of **3b–f** in 1,2-dichloroethane in the presence of 2 equiv PCl₃ for 12 h (Scheme 1). The low yield of **4a** (**16%**), most probably, is related with the low regioselectivity of the first cyclization step of compound **3a**. The reaction, presumably, proceeds via cyclization of **3** to the corresponding anthrones, their enolization and following cyclodehydrogenation. It is worth mentioning that prolonged reaction time leads to a decreased yield, most likely, due to oxygen bridge decomposition of EDNC. For example, performing the reaction of **3b** with PCl₃ for 52 h leads to complete degradation of the formed **4b**. Use of PBr₃ instead of PCl₃ shortens the reaction time with a slight decrease in yield. Thus, the developed method allows synthesizing EDNC compounds in one step from *o*-benzylbenzoic acids **3**.

Furthermore, several 6,10-diaryl-8H-16,17-epoxydinaphtho[2,3-c:2',3'-g]carbazoles (**5a–e**) were synthesized by the Suzuki cross-coupling reaction of 6,10-dibromo derivative **4f** with arylboronic acids under conditions adopted from anthracene series [32] (Scheme 2). It is worth noting that dibromo EDNC derivative **4f** appeared to be highly reactive in this type of reaction and full conversions were reached within 10 min. Decrease in yields of some derivatives is caused by the purification procedures due to



Scheme 1. Synthetic strategy of EDNC compounds.

similar polarity of products and biphenyls formed during boronic acids homocoupling.

3.2. Quantum chemical calculations

The optimized geometrical structure of two characteristic EDNC compounds **4b** and **5e** is shown in Fig. 2. These compounds represent two series of derivatives with non-conjugated (**4b–4e**) and conjugated (**5a–5e**) substituents, correspondingly. The optimization of geometries revealed almost planar molecular backbones for both compounds, whereas the absence of epoxy bridge resulted in strongly bended structure (see Fig. S1 in the Supplementary data). The nature of side-substituents, whether conjugated or non-conjugated, has a minor effect on the molecular geometry. However, the side-substituents and the central hexyl group are out-of-plane oriented, thus are expected to reduce intermolecular interactions in the solid state.

Electron wavefunction density distributions in HOMO and LUMO frontier orbitals of compounds **4b** and **5e** for the lowest energy $S_0 \rightarrow S_1$ transition are shown in Fig. 3 (calculated wavefunctions in HOMO and LUMO for the higher energy orbitals are depicted in Fig. S2 in Supplementary data).

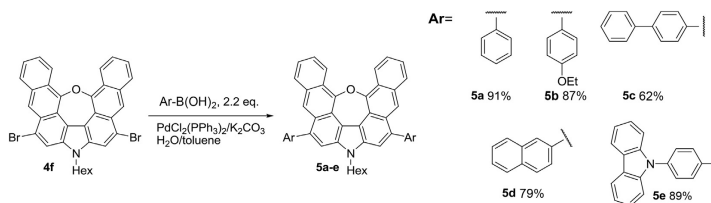
The π -electron system is extended over the whole backbone of the molecule. Two lowest energy transitions $S_0 \rightarrow S_1$ and $S_0 \rightarrow S_2$ have a very similar energy differing only by 17 meV (see Table 2). Both two lowest excited states (for compound **4b**) involve the same two orbitals which are composed of several transitions with different intensities. Interestingly, the electronic orbitals of the lowest energy transition (139 \rightarrow 140 in **4b**) both in the HOMO and LUMO resembles that of anthracene dimer, arranged as H-type aggregate [33]. While another (138 (HOMO-1) \rightarrow 140 (LUMO)) transition exhibits slight intramolecular charge transfer from naphthalene towards carbazole moieties (see Fig. 3, compound **4b**). Incorporation of conjugated substituents further prolongs π -electron system towards the aryl side-moieties (see Fig. 3, compound **5e**).

Table 1 represents the calculated singlet and triplet transition energies and oscillator strengths for the representative compounds

4b and **5e** in THF solution. The two lowest transitions are of similar energy of 2.605 eV and 2.622 eV and have more than 100 times smaller oscillator strength as compared to the $S_0 \rightarrow S_3$ transition for compound **4b** possessing non-conjugated substituents. The extension of the π -conjugated electron system in compound **5e** induces the red-shift of the lowest energy transition and enhances the oscillator strength for more than 10 times, however the lowest energy excitation still shows more than 10 times smaller oscillator strength as compared to $S_0 \rightarrow S_3$. The triplet spectrum resembles that of anthracene derivatives [34–37]. Four triplet states (T_1 – T_4) were estimated to have lower energy than S_1 . The lowest energy states are situated deep in the bandgap, while the T_4 state is situated just 50–90 meV below the S_1 and is likely to be involved as an intermediate state for the intersystem crossing [36–38].

3.3. Optical properties

Absorption and emission spectra of the THF solutions of compounds **4b** and **5e** are shown in Fig. 4 (the spectra of the rest compounds **4b–e** and **5a–e** are presented in Fig. S3 in Supplementary data). Absorption spectra peak at 445 nm for compound **4b** and at 456 nm for more conjugated compound **5e** (see Table 2). Similar values were estimated for other compounds, respectively. According to the DFT calculations the observed absorption maximum corresponds to $S_0 \rightarrow S_3$ transition energy. The absorption spectra show vibronic peaks with spacing of about 160 meV, what is typical for multi-aryl systems [39,40]. Interestingly, the absorption spectrum of compounds **4b** and **5e** has a similar structure to 5*H*-naphtho[2,3-*c*]carbazole [41] (see Fig. S4 in the Supplementary data) due to the similar naphthalene-carbazole core [42], however 5*H*-naphtho[2,3-*c*]carbazole shows significantly redshifted absorbance. This can be due to forbidden character of the lowest energy $S_0 \rightarrow S_1$ transition for symmetric EDNC compounds as it is revealed by the DFT modeling. The absorbance of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition is expected to be at about 475 nm. The absorbance edge of V-shaped EDNC compounds is significantly blueshifted in respect of absorption of the linear conjugated counterparts, like silylthyne-substituted heptacenes [2,12], where the lowest energy

Scheme 2. Synthesis of 6,10-diaryl EDNC derivatives **5a–e**.

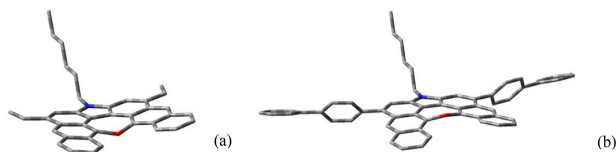


Fig. 2. Optimized geometries of representative compounds **4b** (a) and **5e** (b) in THF surrounding.

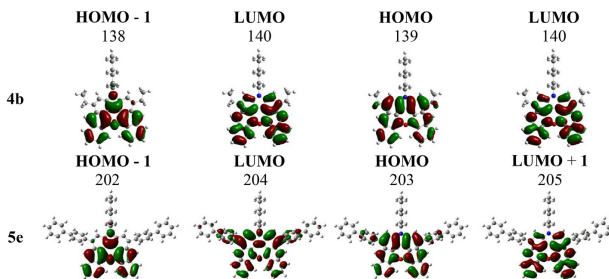


Fig. 3. HOMO (and lower) and LUMO (and higher) of two representative compounds **4b** and **5e** of the lowest energy $S_0 \rightarrow S_1$ transition. Numbers denote the active orbitals.

Table 1

Calculated singlet transition energies together with its oscillator strengths and energies of triplet states of compounds **4b** and **5e** in THF solutions.

Comp.	Singlets						Triplets			
	$E_{S_0 \rightarrow S_1}^a$ (eV)	$f_{S_0 \rightarrow S_1}^b$	$E_{S_0 \rightarrow S_2}^a$ (eV)	$f_{S_0 \rightarrow S_2}^b$	$E_{S_0 \rightarrow S_3}^a$ (eV)	$f_{S_0 \rightarrow S_3}^b$	$E_{S_0 \rightarrow T_1}^c$ (eV)	$E_{S_0 \rightarrow T_2}^c$ (eV)	$E_{S_0 \rightarrow T_3}^c$ (eV)	$E_{S_0 \rightarrow T_4}^c$ (eV)
4b	2.605	0.0021	2.622	0.0009	2.774	0.307	1.708	1.816	2.367	2.552
5e	2.587	0.0235	2.605	0.0484	2.699	0.688	1.657	1.793	2.283	2.495

^a Energies of $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ and $S_0 \rightarrow S_3$ transitions, respectively.

^b Oscillator strengths of $S_0 \rightarrow S_1$, $S_0 \rightarrow S_2$ and $S_0 \rightarrow S_3$ transitions, respectively.

^c Energies of $S_0 \rightarrow T_1$, $S_0 \rightarrow T_2$, $S_0 \rightarrow T_3$ and $S_0 \rightarrow T_4$ transitions, respectively.

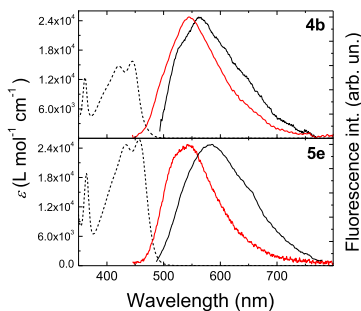


Fig. 4. Absorption (black dashed lines) and fluorescence spectra (red thick solid lines) of dilute 10^{-6} M THF solutions and neat films (black thin solid lines) of compounds **4b** and **5e**. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

vibronic replica can peak as far as 850 nm. This is typical for absorbance of V-shaped symmetric heptacene analogs, bearing the heteroatom in the center of the molecule i.e. DNC [7], or dianthratriphenes [13], where absorbance is blueshifted to about 400–550 nm, indicating a significant disturbance of the π -electron system of V-shaped heteroacenes. Nevertheless high values of carrier mobility were demonstrated due proper packing of extended conjugated electron systems [7,13,19].

Fluorescence spectra were observed at about 545 nm for all compounds with unusually large shift between absorbance and fluorescence peaks (of about 500 meV). The shift can appear due to the different origin of the transitions involved in absorption ($S_0 \rightarrow S_3$) and fluorescence ($S_1 \rightarrow S_0$). In accordance with DFT modeling the EDNC compounds showed slight solvatochromic behavior (see Fig S5 and Table S1 in the Supplementary data). Emission showed redshift of about 17–27 nm and simultaneous transformations of fluorescence lineshape from vibrationally structured in toluene to unstructured charge-transfer-like in THF and DMF in respect of increasing solvent polarity (from non-polar toluene to more polar THF and DMF).

No changes in the absorption spectra were observed in solutions of EDNC derivatives for up to 22 h indicating enhanced oxidative stability (see Fig S6 in Supplementary data). Conversely, linear

Table 2

Absorption and fluorescence data for derivatives **4b–e**, **5a–e** in dilute (10^{-6} M) THF solutions and neat films. Extinction coefficients and fluorescence peak positions are denoted for the most intense vibronic replica.

Comp.	Solution				Film
	λ_{abs}^a (nm)	ϵ^b (L mol $^{-1}$ cm $^{-1}$)	λ_F^c (nm)	ΔE^d (eV)	λ_F^e (nm)
4b	445	15,686	545	0.51	566
4c	444	14,408	542	0.50	558
4d	447	16,449	544	0.49	556
4e	447	16,106	545	0.50	636
5a	454	17,151	552	0.48	595
5b	456	24,662	545	0.44	590
5c	455	22,633	545	0.45	584
5d	457	23,316	546	0.44	577
5e	456	25,153	545	0.44	582

^a Peak position of absorption spectra.

^b Molar absorption coefficient at absorption maximum.

^c Peak position of fluorescence spectra in THF solution.

^d Energy shift between absorbance and fluorescence peaks.

^e Peak position of fluorescence of the neat films.

acenes with the extended conjugation length, e.g. pentacenes and higher acenes are highly unstable in air-saturated solutions [43–46]. Optical density of the solutions of pentacene and higher acenes decreases on a minute-time-scale under ambient light conditions [43,44]. Even the introduction of stability enhancing side-groups such as triisopropylsilyl ethynyl prolongs the lifetime up to 50 times, which corresponds to the half-live of only 500 min [43]. Meanwhile the air-stability was greatly enhanced for non-linear acenes, like dinaphthocarbazoles [7] or dianthraophenes [13] where no changes in the absorption spectra of solutions over prolonged periods of time were observed.

The fluorescence spectra of EDNC derivatives in solid state peaked at about 560–595 nm for the most of compounds, except compound **4e** ($\lambda_F = 636$ nm), and were quite similar to those in dilute solutions just with slight redshift due to the enhanced intermolecular interactions. Some of fluorescence spectra (e.g. **4b**, **4c**) showed weak vibronic structure whereas an additional excimer-like emission was observed for compound **4e**.

Fluorescence quantum yields (ϕ_F) of dilute solutions of EDNC compounds (see Table 4) were in the range of 0.03–0.05 for derivatives **4b–e** and about 0.09–0.13 for derivatives **5a–e**, in-line with the increase of the oscillator strength due to the conjugation extension towards aryl side-substituents. In the case of neat films, ϕ_F was remarkably quenched due to the flat backbone of molecule what allowed the excitation migration among the closely packed molecules towards non-radiative decay sites.

3.4. Excited state relaxation

Fluorescence decay transients of compounds **4b** and **5e** are shown in Fig 5 (see Fig S7 in the Supplementary data for the remaining compounds) and estimated time constants are listed in Table 3. EDNC compounds showed similar decay time (τ_F) in THF of about 9.5 ns. The decay time was significantly longer than usually estimated for single anthracene or carbazole derivatives [37,42,47,48]. Further information provides the analysis of the radiative (τ_r) and non-radiative (τ_{nr}) recombination time constants expressed as: $\tau_r = \tau_F / \phi_F$ and $\tau_{nr} = \tau_F / (1 - \phi_F)$, where τ_{nr} takes into account all the possible non-radiative decay pathways including intersystem crossing to triplet states.

The radiative decay time constant for compounds **4b–e** is very long (190–240 ns), whereas τ_r is more than two-times shorter for compounds **5a–e** possessing conjugated side-substituents. Long radiative lifetime of S_1 excited state is in-line with low oscillator strength of the $S_0 \rightarrow S_1$ transition, as revealed by DFT modeling.

This feature explained the predicted nature of the unusually large fluorescence shift.

The non-radiative recombination with τ_{nr} of 10–11 ns dominates and causes low ϕ_F . The dominating non-radiative decay pathway is expected to be intersystem crossing (ISC) through higher lying triplet states (probably T_4), as it is usually observed in various anthracenes [36–38,49]. Since the energy of triplet states usually is less sensitive to the solvent polarity, τ_{nr} tends to decrease in polar solvents due to the reduced S_1 – T_n barrier and more efficient ISC (see Fig. S8 and Table S2 in the Supplementary data).

Fluorescence decay transients of the neat films are highly non-exponential due to the efficient excitation migration towards the non-radiative decay sites. The longer average τ_F obtained for the compounds **5a–e** with bulky aryl side-substituents implies less efficient excitation migration as compared to that of compounds **4b–e** due to the increased intermolecular distance.

3.5. Electrochemical properties

Cyclic voltammograms of several representative compounds (**4b**, **4d**, **5a**, **5b** and **5d**) are shown in Fig. S9 in the Supplementary data and estimated data is listed in Table 4. All the compounds exhibited non-reversible oxidation and reduction reactions in

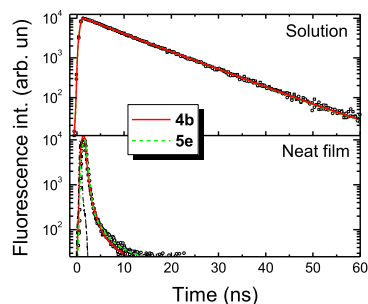


Fig. 5. Fluorescence transients of representative EDNC compounds **4b** (open squares) and **5e** (open circles) in THF solutions and neat films. Dash-dot line is IRF. Color lines (red line for **4b** and green dashed line for **5e**) are exponential fits. (For interpretation of the references to color in this figure legend, the reader is referred to the web version of this article.)

Table 3

Fluorescence decay time constants, quantum yields, radiative and non-radiative decay time constants of derivatives **4b–e**, **5a–e** in 10^{-6} M THF solutions and neat films.

Compd.	Dilute solution				Neat film	
	Φ_F^a	τ_F^b (ns)	$\tau_{r,c}^c$ (ns)	$\tau_{nr,d}$ (ns)	Φ_F^a	τ_F^b
4b	0.04	9.52	238.0	9.92	<0.01	0.22 [81%] 0.95 [14%] 5.86 [4%]
4c	0.03	9.48	237.0	9.88	<0.01	0.12 [83%] 0.69 [12%] 5.42 [5%]
4d	0.05	9.45	189.0	9.95	<0.01	0.24 [79%] 1.31 [12%] 16.6 [9%]
4e	0.05	9.51	190.2	10.01	<0.01	0.1 [78%] 1.39 [14%] 7.66 [8%] 0.19 [81%]
5a	0.09	9.99	111.0	10.98	<0.01	1.58 [11%] 8.8 [8%] 3.67 [33%] 28.9 [14%]
5b	0.11	9.52	86.5	10.70	0.03	0.3 [66%] 1.53 [22%] 9.5 [12%]
5c	0.1	8.85	88.5	9.83	0.01	0.55 [50%] 2.94 [39%] 25.38 [11%] 0.3 [86%]
5d	0.12	9.68	80.7	11.00	<0.01	1.86 [7%] 15.2 [6%]
5e	0.13	9.45	72.7	10.86	<0.01	

^a Fluorescence quantum yield.

^b Fluorescence decay time. Numbers in brackets show fractional intensity.

^c Radiative decay time.

^d Non-radiative decay time.

positive potential range (HOMO level) and reversible oxidation reduction process in negative potential range (LUMO energy state). The structural modifications of EDNC molecules altered the energies of HOMO and LUMO. Those changes were more prominent for compounds with conjugated aryl side-substituents, i.e. the energy of LUMO varied from -2.51 eV to -2.59 eV, meanwhile for compounds with non-conjugated side-moieties LUMO remained almost unchanged (-2.40 eV). The HOMO energy varied within 100 meV for all the compounds.

The estimated ionization potentials (I_p), which represents the energy of HOMO in solid state (see Table S3 in the Supplementary data) was about 4.7 eV for compounds **4b–e** and 5.2–5.5 eV for compounds **5a–e**. The values of I_p the energies of HOMO obtained from CV measurements differ due to the strong polarization effect in solid state surrounding. The modification of EDNC structure with alkyl or aryl side-substituents opens the possibility to tune the

Table 4

Electrochemical properties (oxidation and reduction potentials, energies of HOMO and LUMO levels and electrochemical bandgaps) of representative derivatives **4b**, **4d**, **5a**, **5b** and **5d**.

Comp.	$E_{FC}^{1/2,a}$ (eV)	E_{ox} onset ^b (eV)	E_{red}^c (eV)	E_{HOMO}^d (eV)	E_{LUMO}^d (eV)	$E_g^{e,ex}$ (eV)
4b	0.45	0.695	-1.947	-5.045	-2.403	2.642
4d		0.705	-1.938	-5.055	-2.412	2.643
5a		0.785	-1.756	-5.135	-2.594	2.541
5b		0.749	-1.843	-5.099	-2.507	2.592
5d		0.807	-1.834	-5.157	-2.516	2.641

^a Half-wave potential vs. Ag/AgCl for reversible oxidation reduction of ferrocene.

^b On-set of oxidation potential for HOMO level.

^c Half-wave potential vs. Ag/AgCl for LUMO level.

^d Energies of HOMO and LUMO, $E_{HOMO}/E_{LUMO} = -(4.8 + E_{ox}^{1/2}/E_{red}^{1/2} - E_{FC}^{1/2})$, respectively.

^e Electrochemical bandgap, $E_g^{ex} = |E_{LUMO}| - |E_{HOMO}|$.

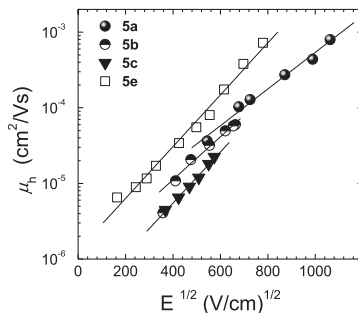


Fig. 6. Hole drift mobility as a function of the applied electric field in the neat films of compounds **5a**, **5b**, **5c** and **5e**. Lines are guides for the eye.

energy of HOMO in the range of 0.8 eV what is attractive for applications in optoelectronic devices, e.g. to reduce the energy barrier for the efficient hole injection in OLEDs, and, more importantly, to enhance the stability due to the reduced oxidation reactivity [7].

3.6. Charge transport properties

Carrier drift mobility of the wet-casted neat films with the thickness of >2 μ m prepared in air was measured by xerographic time-of-flight method. Wet-casted films of EDNC compounds showed hole drift mobilities up to 8×10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V s})$ at the electrical field of 1 MV/cm (see Fig. 6, Fig. S10 and Table S3 in the Supplementary data). Such values of hole drift mobility in amorphous thin films are comparable to those usually obtained for various anthracene derivatives [50,51]. No drift mobility was estimated for compounds **4b–e** with alkyl side-substituents due to low ionization potential and polycrystallization. However HOMO level was significantly downshifted by 0.5–0.7 eV and film morphology significantly improved after the introduction of bulky aryl side-substituents. Hole drift mobility consistently increased with applied electric field strength, showing the existence of energetic disorder [52], being almost the same for all compounds.

Note, that obtained hole mobility values measured by TOF technique corresponds to the mobility values in the bulk. While OFET configuration usually demonstrates orders of magnitude higher values due to the more ordered structure and higher current densities [53]. Thus from this point of view bulk mobility values of 8×10^{-4} $\text{cm}^2/(\text{V s})$ obtained in EDNC compounds appear to be promising as compared to the value of 0.055 $\text{cm}^2/(\text{V s})$ obtained for heptacene DNC analogs [7].

4. Conclusions

In summary, a novel class of air stable heterocyclic V-shaped epoxy-bridged heptacene analogs, 8*H*-16,17-epoxydinaphto[2,3-*c*:2',3'-*g'*]carbazole derivatives (EDNCs), was successfully synthesized and characterized. Synthetic strategy to EDNCs includes the sequential reactions of acylation of carbazole derivatives with phthalic anhydride, reduction of respective bis(benzoyl)carbazoles and cyclization of the obtained bis(*o*-benzyl)diacids with phosphorous trichloride in 1,2-dichloroethane. 6,10-Dibromo EDNC derivative was demonstrated to be a good precursor in the Suzuki cross-coupling reaction with arylboronic acids. Synthesis of EDNC derivatives with conjugated and non-conjugated side-substituents in 6 and 10 positions leading to their better solubility and oxidative stability were carried out.

Optical, electrical and electrochemical properties of EDNC compounds were thoroughly assessed in various surroundings. The estimated properties of the excited states were in line with predictions of DFT modeling. Excited states of EDNC compounds were formed by highly conjugated π -electron system extending through the whole backbone of the molecule. The main absorbance band originated from the $S_0 \rightarrow S_3$ transition at about 2.78 eV, while the fluorescence decayed from symmetry forbidden S_1 state at about 2.27 eV. This was in line with unusually large fluorescence redshift of 0.51 eV and estimated large radiative decay time constant of 240 ns. The forbidden character of the lowest energy excited states can be weakened by a factor of 4 by incorporation of conjugated side groups. All compounds showed weak fluorescence due to the domination of non-radiative relaxation via the triplet states.

Owing to widely conjugated electron system EDNC compounds show pronounced bulk hole mobility (up to $8 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V s})$), which is enhanced for compounds possessing more conjugated aryl side-substituents. Introduction of substituents at 6- and 10-positions reduced HOMO energy of the neat film (from -4.7 to -5.5 eV) and thus enhanced oxidative stability as well as charge transport properties in wet-casted films, prepared under ambient conditions.

Highly conjugated π -electron system, effective charge transfer, and adjustable ionization potential makes EDNC compounds attractive for the applications in wet-casted OFETs, OLEDs and solar cells as hole transport materials. Further functionalization of the proposed V-shaped heterocyclic heptacene system via introduction of other heteroatoms (S, O) is in progress.

Acknowledgment

This research was funded by the European Social Fund under the Global Grant measure (VP1-3.1-SMM-07-K-02-012). Computations were performed on resources at the High Performance Computing Center "HPC Sauletekis" in Vilnius University Faculty of Physics.

Appendix A. Supplementary material

Supplementary data related to this article can be found online at <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.08.029>.

References

- Mei J, Diao Y, Appleton AL, Fang L, Bao Z. Integrated materials design of organic semiconductors for field-effect transistors. *J Am Chem Soc* 2013;135:6724–46. <http://dx.doi.org/10.1021/ja400881n>.
- Anthony JE. The larger acenes: versatile organic semiconductors. *Angew Chem Int Ed* 2008;47:452–83. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200604045>.
- Takimiya K, Osaka I, Mori T, Nakano M. Organic semiconductors based on [1]benzothieno[3,2-*b*]benzothiophene substructure. *Acc Chem Res* 2014;47:1493–502. <http://dx.doi.org/10.1021/ar400282g>.
- Lee S, Koo B, Shin J, Lee E, Park H, Kim H. Effects of hydroxyl groups in polymeric dielectrics on organic transistor performance. *Appl Phys Lett* 2006;88:162109. <http://dx.doi.org/10.1063/1.2196475>.
- Kraft U, Anthony JE, Ripaud E, Loth MA, Weber E, Klauk H. Low-voltage organic transistors based on tetraceno[2,3-*b*]thiophene: contact resistance and air stability. *Chem Mater* 2015;27:998–1004. <http://dx.doi.org/10.1021/cm5043183>.
- Niimi K, Shinamura S, Osaka I, Miyazaki E, Takimiya K, Dhanthra[2,3-*b*:2',3'-*f'*]thieno[3,2-*b*]thiophene (DATT): synthesis, characterization, and FET characteristics of new π -extended heteroarene with eight fused aromatic rings. *J Am Chem Soc* 2011;133:8732–9. <http://dx.doi.org/10.1021/ja202377m>.
- Pho TV, Yuen JD, Kurzman JA, Smith BG, Miao M, Walker WT, et al. N-alkyl-dinaphthocarbazoles, azaheptacenes, for solution-processed organic field-effect transistors. *J Am Chem Soc* 2012;134:18185–8. <http://dx.doi.org/10.1021/ja3082582>.
- Zhang L, Fonari A, Liu Y, Hoyt A-IM, Lee H, Granger D, et al. Bistetracene: an air-stable, high-mobility organic semiconductor with extended conjugation. *J Am Chem Soc* 2014;136:9248–51. <http://dx.doi.org/10.1021/ja503643s>.
- Fudickar W, Linker T. Why triple bonds protect acenes from oxidation and decomposition. *J Am Chem Soc* 2012;134:15071–82. <http://dx.doi.org/10.1021/ja306056x>.
- Zade SS, Zamoschik N, Reddy AR, Fridman-Marueli G, Sheberla D, Bendikov M. Products and mechanism of acene dimerization. A computational study. *J Am Chem Soc* 2011;133:10803–16. <http://dx.doi.org/10.1021/ja106994v>.
- Payne MM, Parkin SR, Anthony JE, Kuo C-C, Jackson TN. Organic field-effect transistors from solution-deposited functionalized acenes with mobilities as high as $1 \text{ cm}^2/\text{V s}$. *J Am Chem Soc* 2005;127:4986–7. <http://dx.doi.org/10.1021/ja042353u>.
- Payne MM, Parkin SR, Anthony JE. Functionalized higher acenes: hexacene and heptacene. *J Am Chem Soc* 2005;127:8028–9. <http://dx.doi.org/10.1021/ja051798v>.
- De PK, Neckers DC. Sulfur containing stable unsubstituted heptacene analogs. *Org Lett* 2012;14:78–81. <http://dx.doi.org/10.1021/ol2028724>.
- Okamoto T, Mitsui C, Yamagishi M, Nakahara K, Soeda J, Hirose Y, et al. V-shaped organic semiconductors with solution processability, high mobility, and high thermal durability. *Adv Mater* 2013;25:6392–7. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.201302086>.
- Stevens LA, Goetz KP, Fonari A, Shu Y, Williamson RM, Brédas J-L, et al. Temperature-mediated polymorphism in molecular crystals: the impact on crystal packing and charge transport. *Chem Mater* 2015;27:112–8. <http://dx.doi.org/10.1021/cm503439r>.
- Wilberg KB. Properties of some condensed aromatic systems. *J Org Chem* 1997;62:5720–7. <http://dx.doi.org/10.1021/jo961831i>.
- Ahmed E, Brisenlo AL, Xia Y, Jenekhe SA. High mobility single-crystal field-effect transistors from bisindoloquinoline semiconductors. *J Am Chem Soc* 2008;130:1118–9. <http://dx.doi.org/10.1021/ja077444g>.
- Black HT, Liu S, Sheares Ashby V. Synthesis, crystal structures, and electronic properties of nonlinear fused thienoacene semiconductors. *Org Lett* 2011;13:6492–5. <http://dx.doi.org/10.1021/ol202662s>.
- Xia D, Marszalek T, Li M, Guo X, Baumgarten M, Pisula W, et al. Solution-processable n-type organic semiconductors based on angular-shaped 2-(1*H*-dibenzofluoren-12-ylidene)imino-nitrilediimide. *Org Lett* 2015;17:3074–7. <http://dx.doi.org/10.1021/acs.orglett.5b01343>.
- de Mello JC, Wittmann HC, Friend RH. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Adv Mater* 1997;9:230–2. <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19970090308>.
- Borsenberger PM. Organic photoreceptors for xerography. New York: Marcel Dekker; 1998.
- Montrims E, Gaidelis V, Pazera A. The discharge kinetics of negatively charged Se electrophotographic layers. *Lith J Phys* 1966;6:569–76.
- Vaezi-Nejad SM. Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resistivity semiconductors. *Int J Electron* 1987;62:361–84. <http://dx.doi.org/10.1080/00207178708920988>.
- Vajiravelu S, Ramunas L, Juozas Vidas G, Valentas G, Vygintas J, Valiyaveetil S. Effect of substituents on the electron transport properties of bay substituted perylene diimide derivatives. *J Mater Chem* 2009;19:4268. <http://dx.doi.org/10.1039/b901847c>.
- Rimkus M, Lygaitis R, Tsai M-H, Grazulevicius JV, Wu C-C. Triindolylmethane-based high triplet energy glass-forming electroactive molecular materials. *Synth Met* 2008;158:226–32. <http://dx.doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.01.006>.
- Frisch MJ, Trucks GW, Schlegel HB, Scuseria GE, Robb MA, Cheeseman JR, et al. Gaussian 09. Wallingford, CT: Gaussian Inc; 2004.
- Fuh Wong F, Chang H-T, Chiang K-C, Yeh M-Y. Synthesis and characterization of 1,3,4-oxadiazoles triazolopyridinone and carbazole as the potential blue-green electroluminescent materials for the single layer device. *Heterocycles* 2006;68:1585. <http://dx.doi.org/10.3987/com-06-10758>.
- Tang W, Lin T, Ke L, Chen Z. Synthesis, photophysics, theoretical modeling, and electroluminescence of novel 2,7-carbazole-based conjugated polymers with sterically hindered structures. *J Polym Sci Part Polym Chem* 2008;46:7725–38. <http://dx.doi.org/10.1002/pola.23076>.
- Freeman AW, Urved M, Criswell ME. Triphenylphosphine-mediated reductive cyclization of 2-nitrobiphenyls: a practical and convenient synthesis of carbazoles. *J Org Chem* 2005;70:5014–9. <http://dx.doi.org/10.1021/jo0503299>.

- [30] Ihmels H. Synthesis, fluorescence properties, and head-to-tail regioselectivity in the photodimerization of a donor–acceptor-substituted anthracene. *Eur J Org Chem* 1999;1999:1595–600. [http://dx.doi.org/10.1002/\(SICI\)1099-0690\(199907\)1999:7<1595::AID-EJOC1595>3.0.CO;2-D](http://dx.doi.org/10.1002/(SICI)1099-0690(199907)1999:7<1595::AID-EJOC1595>3.0.CO;2-D).
- [31] Downing RG, Pearson DE. A study of the rates of cyclization of some *o*-benzoylbenzoic acids and of *o*-phenoxybenzoic acid in polyphosphoric acid. *J Am Chem Soc* 1962;84:4956–62. <http://dx.doi.org/10.1021/ja00833a065>.
- [32] Tamilavan V, Song M, Agneeswari R, Hyun MH. Linkage position influences of anthracene and tricyanovinyl groups on the opto-electrical and photovoltaic properties of anthracene-based organic small molecules. *Tetrahedron* 2014;70:1176–86. <http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2013.12.079>.
- [33] Spano FC. The spectral signatures of frenkel polarons in H- and J-aggregates. *Acc Chem Res* 2010;43:429–39. <http://dx.doi.org/10.1021/ar900233v>.
- [34] Chiang C-J, Kimyonok A, Etherington MK, Griffiths GC, Jankus V, Turksoy F, et al. Ultrahigh efficiency fluorescent single and bi-layer organic light emitting diodes: the key role of triplet fusion. *Adv Funct Mater* 2013;23:739–46. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.201201750>.
- [35] Kellogg RE. Second triplet state of anthracene. *J Chem Phys* 1966;44:411. <http://dx.doi.org/10.1063/1.1726480>.
- [36] Nijegorodov N, Zvolinsky V, Luhanga PVC. Photonics and photochemical stability of aromatic molecules, family related in π -structure but different in planarity, rigidity and molecule symmetry. *J Photochem Photobiol Chem* 2008;196:219–26. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.12.028>.
- [37] Serevicius T, Komskis R, Povilas A, Adomėnienė O, Jankauskas V, Gruodis A, et al. Nonsymmetric 9,10-diphenylanthracene-based deep-blue emitters with enhanced charge transport properties. *Phys Chem Chem Phys* 2014. <http://dx.doi.org/10.1039/c4cp00236a>.
- [38] Nijegorodov N, Luhanga PVC, Nkoma JS, Winkoun DP. The influence of planarity, rigidity and internal heavy atom upon fluorescence parameters and the intersystem crossing rate constant in molecules with the biphenyl basis. *Spectrochim Acta A Mol Biomol Spectrosc* 2006;64:1–5. <http://dx.doi.org/10.1016/j.saa.2005.06.032>.
- [39] Miasojedovas A, Kazlauskas K, Armonaitė G, Sivamurugan V, Valiyaveetil S, Gražulevičius Jv, et al. Concentration effects on emission of bay-substituted perylene diimide derivatives in a polymer matrix. *Dyes Pigm* 2012;92:1285–91. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.09.017>.
- [40] Berlman IB. *Handbook of fluorescence spectra of aromatic molecules*. 2nd ed. New York: Academic Press; 1971.
- [41] Serevicius T, Adomėnienė O, Rimkus R, Jankauskas V, Gruodis A, et al. Photophysical properties of 2-phenylanthracene and its conformationally-stabilized derivatives. *Dyes Pigm* 2013;98:304–15. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2013.02.018>.
- [42] Tomkeviciene A, Gražulevičius Jv, Kazlauskas K, Gruodis A, Jursenas S, Ke T-H, et al. Impact of linking topology on the properties of carbazole trimers and dimers. *J Phys Chem C* 2011;115:4887–97. <http://dx.doi.org/10.1021/jp111333v>.
- [43] Malikal A, Raghavachari K, Katz H, Chandross E, Siegrist T. Photochemical stability of pentacene and a substituted pentacene in solution and in thin films. *Chem Mater* 2004;16:4980–6. <http://dx.doi.org/10.1021/cm049060k>.
- [44] Mondal R, Adhikari RM, Shah BK, Neckers DC. Revisiting the stability of hexacenes. *Org Lett* 2007;9:2505–8. <http://dx.doi.org/10.1021/ol0709376>.
- [45] Mondal R, Shah BK, Neckers DC. Photogeneration of heptacene in a polymer matrix. *J Am Chem Soc* 2006;128:9612–3. <http://dx.doi.org/10.1021/ja063823i>.
- [46] Tonshoff C, Bettinger HF. Photogeneration of octacene and nonacene. *Angew Chem Int Ed* 2010;49:4125–8. <http://dx.doi.org/10.1002/anie.200906355>.
- [47] Karpicz R, Puzinas S, Krotkus S, Kazlauskas K, Jursenas S, Gražulevičius Jv, et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *J Chem Phys* 2011;134:204508. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3594047>.
- [48] Tomkeviciene A, Puckyte G, Gražulevičius Jv, Kazlauskas K, Jursenas S, Jankauskas V. Dimethyldiphenylamino-substituted carbazoles as electronically active molecular materials. *Dyes Pigm* 2013;96:574–80. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2012.09.021>.
- [49] Serevicius T, Adomėnienė O, Karpavičius K, Bucevicius J, Komskis R, et al. Impact of non-symmetric 2,9,10-aryl substitution on charge transport and optical properties of anthracene derivatives. *Dyes Pigm* 2015;122:147–59. <http://dx.doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.06.010>.
- [50] Culligan SW, Chen AC-A, Wallace JU, Klubek KP, Tang CW, Chen SH. Effect of hole mobility through emissive layer on temporal stability of blue organic light-emitting diodes. *Adv Funct Mater* 2006;16:1481–7. <http://dx.doi.org/10.1002/adfm.200500785>.
- [51] Ho M-H, Balaganesan B, Chen CHF. Blue fluorescence and bipolar transport materials based on anthracene and their application in OLEDs. *Isr J Chem* 2012;52:484–95. <http://dx.doi.org/10.1002/ijch.201100112>.
- [52] Bässler H. Charge transport in disordered organic photoconductors. A Monte Carlo simulation study. *Phys Status Solidi B* 1993;175:15–56. <http://dx.doi.org/10.1002/psb.2221750102>.
- [53] Tanase C, Meijer EJ, Blom PWM, de Leeuw DM. Unification of the hole transport in polymeric field-effect transistors and light-emitting diodes. *Phys Rev Lett* 2003;91. <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.91.216601>.

UŽRAŠAMS

Vilniaus universiteto leidykla
Saulėtekio al. 9, LT-10222 Vilnius
El. p. info@leidykla.vu.lt,
www.leidykla.vu.lt
Tiražas 25 egz.