



RĪGAS TEHNISKĀ  
UNIVERSITĀTE

**Armands Rudušs**

# JAUNAS IZSTAROTĀJU STRUKTURĀLĀS PIEEJAS *OLED* IEKĀRTU RAŽOŠANAS IZMAKSU SAMAZINĀŠANAI

Promocijas darba kopsavilkums



**RĪGAS TEHNISKĀ UNIVERSITĀTE**

Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultāte

Lietišķās ķīmijas institūts

**Armands Rudušs**

Doktora studiju programmas “Ķīmija” doktorants

**JAUNAS IZSTAROTĀJU STRUKTURĀLĀS  
PIEEJAS *OLED* IEKĀRTU RAŽOŠANAS  
IZMAKSU SAMAZINĀŠANAI**

Promocijas darba kopsavilkums

Zinātniskie vadītāji:

asociētais profesors *Dr. chem.*

KASPARS TRASKOVSKIS,

profesors *Dr. chem.*

VALDIS KOKARS

RTU Izdevniecība

Rīga 2022

Rudušs, A. Jaunas izstarotāju strukturālās pieejas *OLED* iekārtu ražošanas izmaksu samazināšanai. Promocijas darba kopsavilkums. Rīga: RTU Izdevniecība, 2022. 36 lpp.

Iespiests saskaņā ar RTU promocijas padomes “P-01” 2022. gada 10. oktobra lēmumu, protokols Nr. 04030-9.1/33.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas «Izaugsme un nodarbinātība» 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa «Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās» projekta Nr. 8.2.2.0/20/I/008 «Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās» ietvaros

NACIONĀLAIS  
ATTĪSTĪBAS  
PLĀNS 2020



EIROPAS SAVIENĪBA  
Eiropas Sociālais  
fonds

---

I E G U L D Ī J U M S T A V Ā N Ā K O T N Ē

Vāka attēla autors – Armands Rudušs

<https://doi.org/10.7250/9789934228353>  
ISBN 978-9934-22-835-3 (pdf)

# PROMOCIJAS DARBS IZVIRZĪTS ZINĀTNES DOKTORA GRĀDA IEGŪŠANAI RĪGAS TEHNISKAJĀ UNIVERSITĀTĒ

Promocijas darbs zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai tiek publiski aizstāvēts 2022. gada 15. decembrī plkst. 14 Rīgas Tehniskās universitātes Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātē, Paula Valdena ielā 3, 272. auditorijā.

## OFICIĀLIE RECENZENTI

Vadošais pētnieks *Dr. chem.* Pāvels Arsenjans,  
Latvijas Organiskās sintēzes institūts, Latvija

Vadošais pētnieks *Dr. phys.* Mārtiņš Rutkis,  
Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūts, Latvija

Profesors *Dr. habil.* Jozs Vids Gražulevičs,  
Kauņas Tehnoloģiju universitāte, Lietuva

## APSTIPRINĀJUMS

Apstiprinu, ka esmu izstrādājis šo promocijas darbu, kas iesniegts izskatīšanai Rīgas Tehniskajā universitātē zinātnes doktora (*Ph. D.*) grāda iegūšanai. Promocijas darbs zinātniskā grāda iegūšanai nav iesniegts nevienā citā universitātē.

Armands Rudušs .....  
(*paraksts*)

Datums: .....

Promocijas darbs ir sagatavots kā tematiski vienotu zinātnisko publikāciju kopa ar kopsavilkumu latviešu un angļu valodā. Promocijas darbs ietver četrus rakstus, kas publicēti zinātniskajos žurnālos, un divas publikācijas konferenču ziņojumu izdevumos (*proceedings*). Raksti zinātniskajos žurnālos, kā arī publikācijas konferenču ziņojumu izdevumos ir angļu valodā, to kopējais apjoms, ieskaitot pielikumus, ir 215 lpp.

# SATURS

LIETOTIE SAĪSINĀJUMI .....	5
PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS.....	7
Tēmas aktualitāte.....	7
Pētījuma mērķis un uzdevumi .....	8
Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti.....	8
Darba struktūra un apjoms.....	8
Darba aprobācija un publikācijas .....	9
PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI.....	11
1. <i>OLED</i> uzbūves un darbības pamatprincipi.....	11
2. Ar tritilgrupām funkcionalizētu Ir(III) kompleksu sintēze un fosforescences īpašības....	13
3. Karbēna-metāla-amīda kompleksu sintēze un <i>TADF</i> īpašības .....	19
SECINĀJUMI .....	32
LITERATŪRAS SARAKSTS .....	33
PATEICĪBAS.....	36

## LIETOTIE SAĪSINĀJUMI

A	akceptors
<i>BPhen</i>	4,7-difenil-1,10-fenantrolīns
<i>CBP</i>	4,4'-di(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)-1,1'-difenils
<i>Cbz</i>	karbazols
<i>CMA</i>	karbēns–metāls–amīds
<i>CT</i>	lādiņa pārnese
<i>CzSi</i>	9-(4- <i>terc</i> -butilfenil)-3,6-di(trifenilsilil)-9 <i>H</i> -karbazols
D	donors
<i>DCC</i>	dicikloheksilkarbodiimīds
<i>DCM</i>	dihlormetāns
<i>DFT</i>	blīvuma funkcionālā teorija
<i>Dipp</i>	2,6-diizopropilfenilgrupa
<i>DMAP</i>	4-dimetilaminopiridīns
<i>DMF</i>	dimetilformamīds
<i>DMSO</i>	dimetilsulfoksīds
<i>DPEPO</i>	di[2-(difenilfosfīno)fenil]ētera oksīds
<i>DSC</i>	diferenciālā skenējošā kalorimetrija
<i>HOMO</i>	augstākā aizņemtā molekulārā orbitāle
<i>ISC</i>	starpstāpņu pāreja
<i>ITO</i>	indija alvas oksīds
<i>LCD</i>	šķidro kristālu ekrāns
<i>LE</i>	lokālā ierosināšana
<i>LLCT</i>	ligands–ligands lādiņa pārnese
<i>LUMO</i>	zemākā neaizņemtā molekulārā orbitāle
<i>mCBP</i>	3,3'-di(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)-1,1'-difenils
<i>mCP</i>	3,5-di(9 <i>H</i> -karbazol-9-il)benzols
Me	metilgrupa
<i>MLCT</i>	metāls–ligands lādiņa pārnese
<i>NHC</i>	<i>N</i> -heterocikliskais karbēns
<i>OLED</i>	organiskā gaismu izstarojošā diode
<i>OXD-7</i>	1,3-di[2-(4- <i>terc</i> -butilfenil)-1,3,4-oksadiazol-5-il]benzols
<i>PEDOT:PSS</i>	poli(3,4-etilēndioksitiofēn)-polistirolsulfonāts
Ph	fenilgrupa
<i>PL</i>	fotoluminiscence
<i>PMMA</i>	polimetilmetakrilāts
<i>PolyTPD</i>	poli(4-butiltrifenilamīns)
<i>ppy</i>	2-fenilpiridīns
<i>PVK</i>	polivinilkarbazols
<i>RISC</i>	atgriezeniskā starpstāpņu pāreja
S	singleta stāvoklis

<i>SOC</i>	spina-orbītas mijiedarbība
<i>T</i>	tripleta stāvoklis
<i>TADF</i>	termiski aktivētā aizkavētā fluorescence
<i>TAPC</i>	1,1-di[(di-4-tolilamino)fenil]cikloheksāns
<i>TCTA</i>	tri(4-karbazol-9-ilfenil)amīns
<i>TD-DFT</i>	no laika atkarīgā blīvuma funkcionālā teorija
<i>THF</i>	tetrahidrofurāns
<i>TmPyPB</i>	1,3,5-tri(3-piridil-3-fenil)benzols
<i>TPBi</i>	1,3,5-tri(1-fenil-1 <i>H</i> benzimidazol-2-il)benzols
<i>UV</i>	ultravioletā gaisma
<i>Vis</i>	redzamā gaisma

# PROMOCIJAS DARBA VISPĀRĒJS RAKSTUROJUMS

## Tēmas aktualitāte

Organiskā gaismu izstarojošā diode (*OLED*) ir ierīce, ko var izmantot gan ekrānu, gan apgaismes iekārtu izgatavošanā. *OLED* tehnoloģija sniedz iespējas izstrādāt ekrānus, kas dažādos veiktspējas un estētiskajos aspektos pārspēj šobrīd plaši izmantoto šķidro kristālu ekrānu (*LCD*) analogus.<sup>[1]</sup> Savukārt iespēja izgatavot plānus, lokanus, liela laukuma *OLED* paneļus paver jaunas iespējas dekoratīvu apgaismes elementu dizainā.<sup>[2]</sup> Lai gan šobrīd *OLED* ekrāni tiek plaši lietoti viedierīču izgatavošanā, lielāka laukuma televizoru un datoru ekrāni, kā arī apgaismes paneļi plašākam patērētāju lokam nav pieejami to dārdzības dēļ. Kā galvenie potenciālie virzieni izmaksu samazināšanai literatūrā minēti *OLED* izgatavošanas procesa optimizācija un lētāku materiālu izmantošana.<sup>[3]</sup>

Galvenais process *OLED* izgatavošanā ir iekārtas struktūru veidojošo plāno materiāla kārtiņu uzklāšana. Visplašāk lietotā pieeja šādu struktūru veidošanai šobrīd ir vakuuma uzklāšanas tehnoloģija. Metodes ietvaros uznesamais cietvielas materiāls vakuuma un siltuma avota ietekmē pāriet gāzes fāzē. Gāzveida stāvoklī esošās molekulas pārvietojas uz substrāta virsmu un uz tās, lēnām kondensējoties, veido plāno kārtiņu.<sup>[4]</sup> Nepieciešamība nodrošināt augstu vakuumu, atsevišķiem materiāliem piemītošā augstā iztvaikošanas temperatūra, materiāla zudumi vakuuma kamerā, kā arī tehniskās grūtības, kas saistītas ar liela virsmas laukuma pārklājumu izgatavošanu, sadārdzina šo tehnoloģisko procesu.<sup>[5]</sup> Kā izmaksu ziņā lētāka alternatīva tiek piedāvāta plāno kārtiņu pagatavošana no šķīdumiem (rotācijas uzklāšana, drukāšana u. c.). Tomēr organiskie izstarotāji, kas izmantojami vakuuma uzklāšanai, vairumā gadījumu nav piemēroti šķīdumu uzklāšanas metodēm. Galvenās problēmas saistītas ne tikai ar dažreiz nepietiekamo materiālu šķīdību organiskajos šķīdinātājos, bet arī ar savienojumu nepietiekamo spēju veidot viendabīgu amorfo fāzi, kurai būtu augsta morfoloģiskā un termiskā stabilitāte.<sup>[6]</sup>

Promocijas darba pirmajā daļā pētītas iespējas modificēt *OLED* plaši lietotos fosforescentos irīdija(III) kompleksus, lai iegūtu izstarotājus, kas būtu uznesami ar šķīdumu metodēm. Irīdija(III) kompleksi tika funkcionalizēti ar tritilgrupām ( $-CPh_3$ ), kas palielina savienojumu šķīdību organiskajos šķīdinātājos un uzlabo izgatavoto plāno amorfo kārtiņu optisko kvalitāti un morfoloģisko stabilitāti. Iegūtajiem izstarotājiem veikts fotofizikālo īpašību raksturojums, kā arī noteikti to veiktspējas parametri ar šķīdumu metodēm pagatavotās *OLED* iekārtās.

*OLED* izmaksas palielina ne tikai sarežģītais ražošanas process, bet arī izmantoto materiālu dārdzība, ko lielā mērā nosaka tieši izmantotie izstarotāji. Šobrīd nozīmīgākā izstarotāju klase ar praktisku pielietojumu komercializētās *OLED* iekārtās ir fosforescentie irīdija metāloorganiskie kompleksi.<sup>[7]</sup> Reto pārejas metālu dārdzības, kā arī potenciālo vides piesārņojuma risku dēļ tiek meklēti risinājumi fosforescento materiālu aizstāšanai, piemēram, ar termiski aktivētās aizkavētās fluorescences (*TADF*) izstarotājiem.<sup>[8]</sup>

Promocijas darba otrajā daļā aprakstīta karbēna-metāla-amīda (*CMA*) tipa *TADF* izstarotāju sintēze, kuros kā kompleksveidojošais elements izmantots varš. Jauniegūtajiem savienojumiem veikts struktūras un fotofizikālo īpašību raksturojums, kā arī izpētīts



luminescences mehānisms. Uz 1,3-tiazol-2-ilidēna karbēna fragmenta bāzētajiem *CMA* atvasinājumiem demonstrēts praktiskais lietojums efektīvās baltās gaismas *OLED* iekārtās.

## Pētījuma mērķis un uzdevumi

Promocijas darba mērķis ir tādu organisku mazmolekulāru izstarotāju sintēze, kas samazinātu *OLED* iekārtu ražošanas izmaksas. Darba mērķa īstenošanai definēti vairāki uzdevumi.

1. Sintezēt ar tritilgrupām funkcionalizētus fosforescentos irīdija(III) metālorganiskos kompleksus. Raksturot iegūto savienojumu fotofizikālās un morfoloģiskās īpašības plānajās amorfajās kārtiņās.
2. Novērtēt ar tritilgrupām funkcionalizēto irīdija(III) kompleksu piemērotību augstas efektivitātes *OLED* izveidē.
3. Sintezēt luminescentus karbēna–metāla–amīda (*CMA*) tipa vara(I) metālorganiskos kompleksus. Raksturot iegūto savienojumu struktūru un izpētīt to *TADF* īpašības.
4. Novērtēt jauniegūto *CMA* atvasinājumu piemērotību augstas efektivitātes *OLED* izveidē.

## Zinātniskā novitāte un galvenie rezultāti

Promocijas darba pirmajā daļā sintezētas ar tritilgrupām funkcionalizētu heteroleptisku 2-arilbenzo[d]tiazola ligandus saturošu, kā arī homoleptisku 2-fenilpiridīna ligandus saturošu fosforescento irīdija(III) kompleksu sērijas. Savienojumu fotofizikālās un morfoloģiskās īpašības plānajās amorfajās kārtiņās ir atbilstošas, lai iegūtos irīdija kompleksus izmantotu ar šķīdumu metodēm izgatavotās *OLED* iekārtās. Tomēr, veicot sistemātisku pētījumu par tritilgrupu ietekmi uz *OLED* veiktspējas parametriem, tika konstatēts, ka tritilgrupas negatīvi ietekmē lādiņnesēju transportu aktīvajā izstarojošajā slānī, kas samazina *OLED* izstarošanas efektivitāti. Lai gan iegūtie dati liecina par tritilgrupu ierobežotu lietojumu efektīvos *OLED* izstarotājos, tomēr rezultāti dod paplašinātu ieskatu par priekšnoteikumiem, kas būtu jāņem vērā ar šķīdumu metodēm uzklājamu irīdija(III) kompleksu molekulārājā dizainā.

Promocijas darba otrajā daļā sintezētas divas jaunu *CMA* tipa *TADF* izstarotāju sērijas. Pirmajā kā karbēna fragmenti izmantoti imidazola tipa *NHC* atvasinājumi, kam pie perifērajiem stēriskajiem fragmentiem pievienotas akceptorās fenilsulfonilgrupas. Otrajā kā karbēna fragmenti kalpo 1,3-tiazol-2-ilidēna tipa *NHC* atvasinājumi. Ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizētajiem kompleksiem aprakstīts *CMA* savienojumu klasei līdz šim nezināms *TADF* īstenošanās mehānisms. Savukārt 1,3-tiazol-2-ilidēna atvasinājumiem izpētīta stērisko efektu ietekme uz savienojumu luminescences īpašībām. Demonstrēts 1,3-tiazol-2-ilidēna *CMA* atvasinājumu potenciālais pielietojums augstas efektivitātes *OLED* iekārtu izstrādē.

## Darba struktūra un apjoms

Promocijas darbs sagatavots kā tematiski vienota zinātnisko publikāciju kopa, kas veļtita luminescentu ar tritilgrupām funkcionalizētu irīdija(III), kā arī *CMA* tipa vara(I) metālorganisko

kompleksu sintēzei, fotofizikālo īpašību raksturošanai un iegūto izstarotāju piemērotības noteikšanai zemu izmaksu *OLED* izstrādei.

## Darba aprobācija un publikācijas

Promocijas darba galvenie rezultāti apkopoti četros rakstos zinātniskajos žurnālos, kā arī divās publikācijās konferenču ziņojumu izdevumos (*proceedings*). Pētījumu rezultāti atspoguļoti septiņos ziņojumos, kas prezentēti piecās konferencēs.

### Raksti zinātniskajos žurnālos

1. **Ruduss, A.**; Turovska, B.; Belyakov, S.; Stucere, K. A.; Vembris, A.; Baryshnikov, G.; Ågren, H.; Lu, J.; Lin, W.; Chang, C.; Traskovskis, K. Thiazoline Carbene–Cu(I)–Amide Complexes: Efficient White Electroluminescence from Combined Monomer and Excimer Emission. *ACS Appl. Mater. Interfaces*. **2022**, *14* (13), 15478–15493. doi: 10.1021/acsmi.2c00847. Žurnāla ietekmes faktors (2021): 10,383.
2. **Ruduss, A.**; Turovska, B.; Belyakov, S.; Stucere, K. A.; Vembris, A.; Traskovskis, K. Carbene–Metal Complexes As Molecular Scaffolds for Construction of Through-Space Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (4), 2174–2185. doi: 10.1021/acs.inorgchem.1c03371. Žurnāla ietekmes faktors (2021): 5,436.
3. **Ruduss, A.**; Kokars, V.; Tetervenoka, N.; Vembris, A.; Traskovskis, K. Effects of Steric Encumbrance of Iridium(III) Complex Core on Performance of Solution-Processed Organic Light Emitting Diodes. *RSC Adv.* **2020**, *10* (46), 27552–27559. doi: 10.1039/D0RA04652C. Žurnāla ietekmes faktors (2021): 4,036.
4. Traskovskis, K.; **Ruduss, A.**; Kokars, V.; Mihailovs, I.; Lesina, N.; Vembris, A. Triphenylmethane Based Structural Fragments as Building Blocks Towards Solution-Processable Heteroleptic Iridium(III) Complexes for OLED Use. *New J. Chem.* **2019**, *43* (1), 37–47. doi: 10.1039/C8NJ04484H. Žurnāla ietekmes faktors: 3,925.

### Publikācijās konferenču ziņojumu izdevumos (*proceedings*)

1. Jece, A.; **Ruduss, A.**; Štucere, K. A.; Vembris, A.; Traskovskis, K. TADF Active Carbene–Metal–Amide Complexes Exhibiting Through-Space Charge Transfer: An Impact of Metal Atom. *Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices III*. **2022**, 1214909. doi: 10.1117/12.2621156.
2. **Ruduss, A.**; Sisojevs, Ž.; Vembris, A.; Štucere, K. A.; Traskovskis, K. Symmetrical versus Asymmetrical Molecular Configuration in Metal-Assisted-Through-Space Charge Transfer TADF Emitters. *Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices III*. **2022**, 1214908. doi: 10.1117/12.2620983.

### Ziņojumi zinātniskajās konferencēs:

1. **Ruduss, A.**; Sisojevs, Z.; Vembris, A.; Stucere, K.; Traskovskis, K. Symmetrical Versus Asymmetrical Molecular Configuration in Metal Assisted-Through-Space Charge Transfer TADF Emitters. *SPIE Photonics Europe, Conference 12149, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices III*, Strasbourg, France, April 4–6, **2022**.

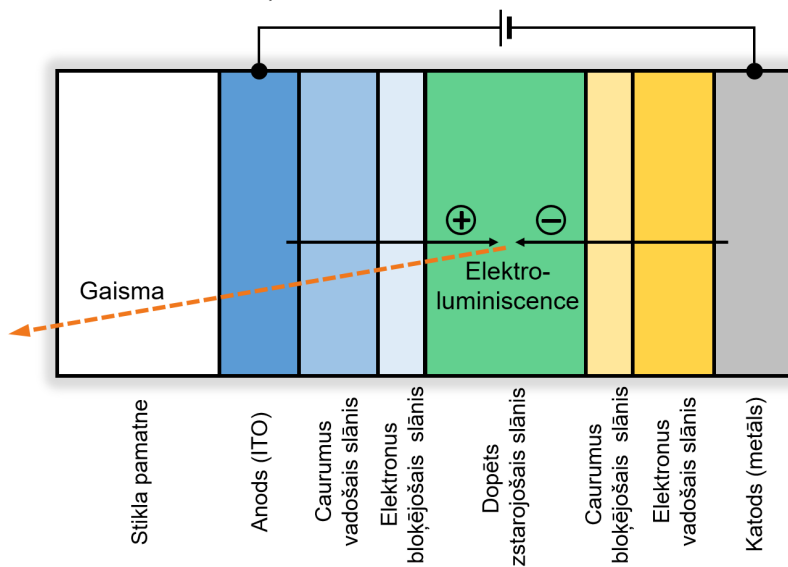
2. Jece, A.; **Ruduss, A.**; Vembris, A.; Stucere, K.; Traskovskis, K. TADF active carbene-metal-amide complexes exhibiting through-space charge transfer: an impact of metal atom. *SPIE Photonics Europe, Conference 12149, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices III*, Strasbourg, France, April 4–6, **2022**.
3. **Ruduss, A.**; Sisojevs, Z.; Jece, A. Thiazoline Carbene-Cu(I)-Carbazolide Complexes as Luminescent TADF Materials. *80th International Scientific Conference of the University of Latvia 2022. Chemistry Section*, Riga, Latvia, February 11, **2022**.
4. **Ruduss, A.**; Jece, A.; Balodis, K.; Traskovskis, K. The Use of Thiazoline-Based Carbenes for a Development of Metalorganic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Riga Technical University 62nd International Scientific Conference “Materials Science and Applied Chemistry”*, Riga, Latvia, October 22, **2021**.
5. Sisojevs, Z.; **Ruduss, A.**; Balodis, K.; Traskovskis, K. Synthesis and photophysical properties of metal-amide complexes of *N*-heterocyclic carbenes containing peripheral acceptor groups. *Riga Technical University 62nd International Scientific Conference “Materials Science and Applied Chemistry”*, Riga, Latvia, October 22, **2021**.
6. **Ruduss, A.**; Traskovskis, K.; Kokars, V. Photophysical Properties of 9,9'-Bis-Methoxyphenyl Substituted 3,3'-Bicarbazoles. *13th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Optoelectronic Materials and Applications 2019*, Vilnius, Lithuania, July 7–13, **2019**.
7. **Ruduss, A.**; Traskovskis, K.; Otikova, E.; Vembris, A.; Grzibovskis, R.; Kokars, V. 3,3'-Bicarbazole Structural Derivatives as Charge Transporting Materials for Use in OLED Devices. *SPIE Photonics Europe, Conference 10687, Organic Electronics and Photonics: Fundamentals and Devices III*, Strasbourg, France, April 24–26, **2018**.

# PROMOCIJAS DARBA GALVENIE REZULTĀTI

## 1. *OLED* uzbūves un darbības pamatprincipi

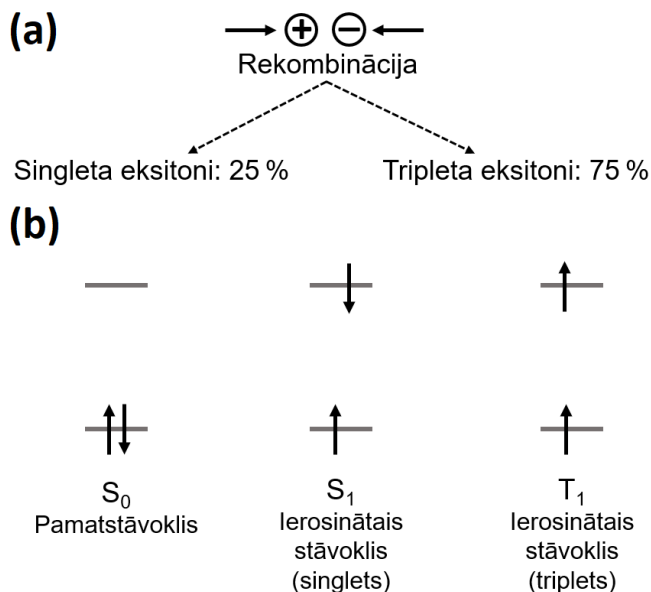
Organiskajā gaismu izstarojošajā diodē (*OLED*) gaismas izstarošana elektriskās strāvas ietekmē īstenojas no organiska elektroluminiscenta materiāla.<sup>[9]</sup> Vienkāršots *OLED* uzbūves princips redzams 1.1. attēlā.<sup>[10]</sup> Tipiska *OLED* iekārta sastāv no vairākām plānām kārtiņām, kas secīgi uzklātas viena uz otras, kā pamatni izmantojot stiklu vai kādu citu caurspīdīgu materiālu. Plānās kārtiņas var tikt uzklātas, izmantojot vakuuma vai šķīdumu uzklāšanas metodes. Izmantotajam materiālam jābūt piemērotam attiecīgajam apstrādes paņēmienam. Materiāliem jābūt ne tikai ar augstu ķīmisko un fotoķīmisko izturību, lai novērstu degradāciju ierīces darbības laikā, bet arī ar augstu morfoloģisko stabilitāti.<sup>[11]</sup>

Iekārtas darbības nodrošināšanai ir nepieciešams ārējs elektriskās strāvas avots. Pieliekot spriegumu, caurumi (pozitīvi lādēti lādiņnesēji) un elektroni (negatīvi lādēti lādiņnesēji) pārvietojas attiecīgi no anoda uz izstarojošo slāni. Lai nodrošinātu zemu ievades barjeru, kā arī līdzsvarotu un efektīvu lādiņnesēju transportu, starp elektrodiem un izstarojošo slāni var tikt izvietoti lādiņnesēju ievades (nav parādīti 1.1. att.), lādiņnesējus vadošie un lādiņnesējus bloķējošie slāņi.<sup>[12]</sup> Izstarojošajā slānī, caurumiem un elektroniem rekombinējoties organiskas molekulas ietvaros, tā tiek ierosināta. Šādi ierosinātu molekulu atgriešanās pamatstāvoklī ar gaismas izstarošanu tiek saukta par elektroluminiscenci. Izstarojošajā slānī esošā luminofora koncentrācija parasti ir zema, un izstarotājs ir iejaukts (dopēts) īpašā lādiņus vadošā matricā. Šādu maisījumu sauc par “viesis-saimnieks” (*guest-host*) sistēmu. Pateicoties tam, izstarotāja molekulas tiek telpiski attālinātas cita no citas, samazinot starpmolekulāro mijiedarbību un ierosināto stāvokļu dzēšanos.<sup>[13]</sup>



1.1. att. *OLED* principiālā uzbūves shēma.

Lādiņnesēju rekombinācijas rezultātā izstarojošajā slānī veidojas cieši saistītu elektronu un caurumu pāri jeb eksitoni. Tālāka eksitona relaksācija no ierosinātā stāvokļa uz pamatstāvokli var novest pie fotona izstarošanas. Šī iemesla dēļ efektīvai eksitonu enerģijas pārnesei uz izstarotāja molekulām ir būtiska nozīme elektroluminiscences nodrošināšanā. Jāņem vērā, ka, rekombinējoties lādiņnesējiem, rodas divu veidu – singleta (S) un tripleta (T) – eksitoni (1.2. att.). Spinu statistika nosaka, ka radušos singleta un tripleta eksitonu skaita attiecība ir 1 : 3.<sup>[14]</sup>



1.2. att. (a) Singleta un tripleta eksitonu veidošanās attiecība; (b) elektronu spina konfigurācija pamatstāvoklī (S<sub>0</sub>), kā arī S<sub>1</sub> un T<sub>1</sub> ierosinātajos stāvokļos.

Lai raksturotu luminescentu materiālu izstarošanas efektivitāti, izmanto kvantitatīvu lielumu – luminescences kvantu iznākumu ( $\Phi$ ).<sup>[15]</sup> Kvantu iznākums tiek definēts kā ierosināto stāvokļu īpatsvars, kas relaksācijas rezultātā izstaro fotonu:

$$\Phi = \frac{k_r}{k_r + k_{nr}}, \quad (1.1)$$

kur:  $\Phi$  – kvantu iznākums;  
 $k_r$  – radiatīvo procesu ātruma konstante;  
 $k_{nr}$  – neradiatīvo procesu ātruma konstante.

Praktiskos mērījumos samērā vienkārši ir eksperimentāli noteikt materiālu fotoluminescences kvantu iznākumu ( $\Phi_{PL}$ ).<sup>[15]</sup> Fotoluminescences kvantu iznākums ir materiāla izstaroto fotonu daudzuma attiecība pret materiāla absorbēto fotonu daudzumu:

$$\Phi_{PL} = \frac{N_{em}}{N_{abs}}, \quad (1.2)$$

kur:  $\Phi_{PL}$  – fotoluminescences kvantu iznākums;  
 $N_{em}$  – izstaroto fotonu daudzums;  
 $N_{abs}$  – absorbēto fotonu daudzums.

Radiatīvās relaksācijas ātruma konstantes<sup>[16]</sup> noteikšanai nepieciešams noskaidrot fotoluminiscences kvantu iznākumu un fotoluminiscences dzīves laiku:

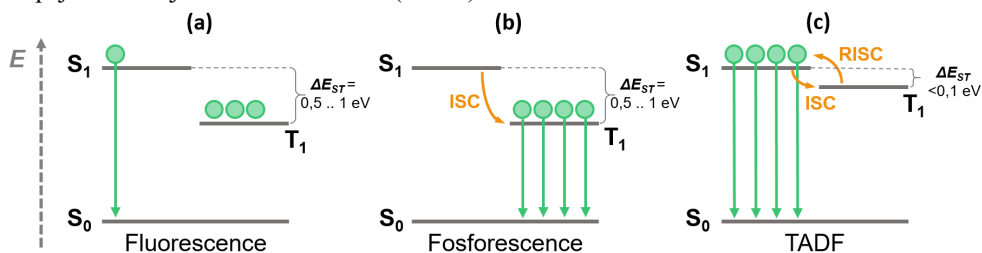
$$k_r = \frac{\Phi_{PL}}{\tau_{PL}}, \quad (1.3)$$

kur  $\tau_{PL}$  – fotoluminiscences dzīves laiks.

Fluorescentu izstarotāju gadījumā tikai singleta eksitoni ( $S_1$ ) ir spējīgi relaksēties ar fotona izstarošanu (1.3. att., a). Tripleta ierosinātā stāvokļa ( $T_1$ ) relaksācija uz pamatstāvokli ( $S_0$ ) ir spina-aizliegta pāreja, tādēļ šim procesam (fosforescencei) ir raksturīgs ļoti ilgs dzīves laiks. Līdz ar to izstarošanu no  $T_1$  stāvokļa gandrīz pilnībā nomāc dažādi neradiatīvās relaksācijas procesi. Šī iemesla dēļ fluorescento *OLED* maksimālā sasniedzamā iekšējā kvantu efektivitāte ir 25 %.<sup>[17]</sup>

Kā viens no risinājumiem, lai maksimālo teorētisko iekšējo kvantu efektivitāti palielinātu no 25 % līdz 100 %, ir fluorescentu izstarotāju aizstāšana ar fosforescentiem analogiem (1.3. att., b). Fosforescentie materiāli parasti ir smago pārejas metālu (Ir, Pt, Os, Ru u. c.) kompleksie savienojumi, kas satur dažādus organiskos ligandus. Smagie atomi nodrošina efektīvu spina-orbītas mijiedarbību (*SOC*). *SOC* ir process, kas sekmē spina inversiju, līdz ar to tiek veicināta starpsistēmu pāreja (*ISC*), kā arī  $T_1$  stāvokļa fosforescentā relaksācija.<sup>[18]</sup>

Kā alternatīvu smagos pārejas metālus saturošajiem fosforescentajiem materiāliem iespējams lietot izstarotājus ar termiski aktivētās aizkavētās fluorescences (*TADF*) īpašībām (1.3. att., c). *TADF* materiālos enerģijas starpība starp  $S_1$  un  $T_1$  ( $\Delta E_{ST}$ ) stāvokļiem ir zemāka par 0,1 eV. Šādi tiek veicināta atgriezeniskā starpsistēmu pāreja (*RISC*). Tādējādi neradiatīvie tripleta stāvokļi tiek pārvērsti par radiatīvajiem singletiem, no kuriem iespējama t. s. aizkavētā fluorescence. Gan fosforescences, gan *TADF* mehānisms nodrošina pilnīgu singleta un tripleta eksitonu izmantošanu radiatīvajos procesos, tādējādi sasniedzot maksimālo teorētiski iespējamo iekšējo kvantu efektivitāti (100 %).<sup>[19]</sup>



1.3. att. Schematisks fluorescences, fosforescences un *TADF* attēlojums.

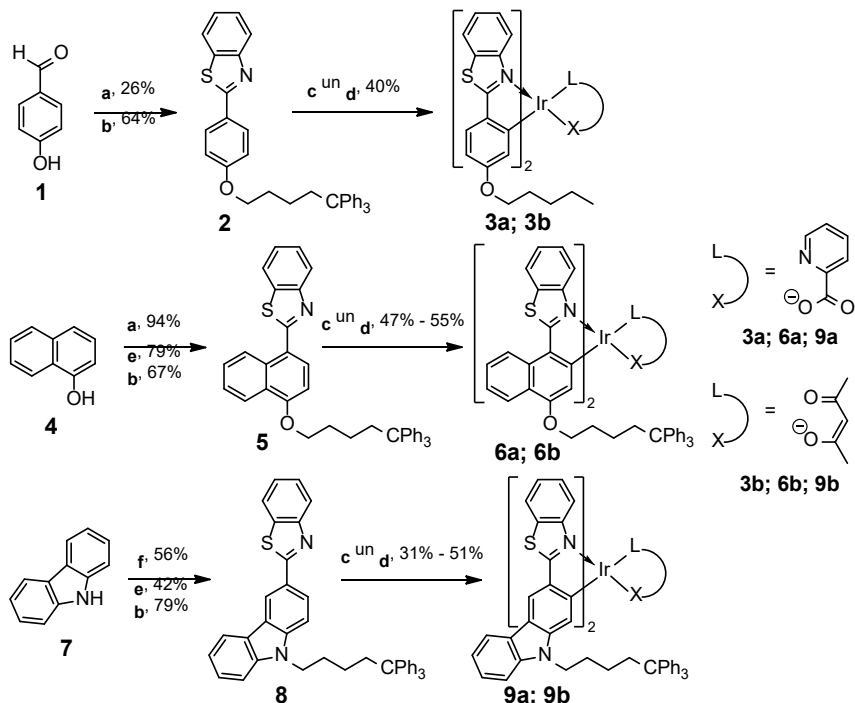
## 2. Ar tritilgrupām funkcionalizētu Ir(III) kompleksu sintēze un fosforescences īpašības

Par vienu no galvenajām problēmām, kas ievērojami sadārdzina *OLED* izgatavošanas izmaksas, uzskatāma energoietilpīgā aktīvo slāņu vakuuma uzklāšanas tehnoloģija. *OLED* izstarojošā slāņa vakuuma uzklāšanu papildus apgrūtina nepieciešamība kopā ar izstarojošo vielu uznest matricas materiālu (viesis-saimnieks sistēma). Alternatīva metode ir plāno kārtiņu uzklāšana no šķīdumiem, izmantojot, piemēram, rotācijas uzklāšanas metodi no koncentrēta

vielas šķīduma.<sup>[20]</sup> Lai vielu varētu izmantot šķīdumu uzklāšanas tehnoloģijā, tai jābūt ne tikai labi šķīstošai viegli gaistošos organiskajos šķīdinātājos, bet arī jāveido stabila amorfā fāze ar augstu stiklošanās temperatūru un optisko kvalitāti. Mūsu grupas iepriekšējos pētījumos tika konstatēts, ka dažādu mazmolekulāru savienojumu funkcionalizēšana ar tritilgrupām (-CPh<sub>3</sub>) veicina šo materiālu spēju veidot stabilu amorfo fāzi.<sup>[21–23]</sup>

Lai iegūtu efektīvus, ar šķīdumu metodēm apstrādājamus amorfu fāzi veidojošus *OLED* izstarotājus, par pamatu tika izmantoti literatūrā aprakstīti fosforescenti 2-arilbenzo[d]tiazola ligandus saturoši irīdija(III) kompleksi.<sup>[24–26]</sup> Šo kompleksu sintēzei vispirms tika iegūti ar tritilgrupām funkcionalizēti 2-arilbenzo[d]tiazola ligandi **2**, **5** un **8** (2.1. shēma). Ligandi tika izmantoti tālākai sintēzei, vispirms sagatavojot di- $\mu$ -hloro irīdija(III) kompleksu dimērus un pēc tam pievienojot attiecīgi pikolīnskābes (kompleksi **3a**, **6a** un **9a**) vai acetilacetona (kompleksi **3b**, **6b** un **9b**) palīgligandus.

Iegūtajiem savienojumiem ir ļoti laba šķīdība dažādos viegli gaistošos organiskajos šķīdinātājos, piemēram, DCM, hloroformā un THF. Izmantojot rotācijas uzklāšanas metodi, no vielu šķīdumiem ir iespējams pagatavot amorfas plānās kārtiņas. Ar diferenciālās skenējošās kalorimetrijas (*DSC*) metodi noteiktās sintezēto materiālu stiklošanās temperatūras ir robežās no 124 °C līdz 188 °C. Vairāku karsēšanas-dzesēšanas ciklu laikā netika novērotas fāžu pārejas, kas varētu liecināt par materiālu kristalizēšanos.



2.1. shēma. 2-Arilbenzo[d]tiazola ligandus saturošo irīdija(III) kompleksu sintēze.

(a) 1,1,1-Trifenil-5-jodpentāns, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, DMSO; (b) 2-aminotiofenols, DMSO; (c) IrCl<sub>3</sub>·3H<sub>2</sub>O, 2-etoksietanols/H<sub>2</sub>O; (d) acetilacetons vai 2-pikolīnskābe, 2-etoksietanols, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>; (e) POCl<sub>3</sub>, DMF; (f) 1,1,1-trifenil-5-jodpentāns, NaH, THF.

Ar tritilgrupām funkcionalizēto irīdija(III) kompleksu un literatūrā aprakstīto<sup>[24–26]</sup> nefunkcionalizēto struktūras analogu *UV-Vis* absorbcijas ainās ir līdzīgas. Zemākās enerģijas *UV-Vis* absorbcijas joslas šajos savienojumos ir saistītas ar metāls–ligands lādiņa pārnesei (*MLCT*; 2.1. tab.). Savienojumu sērijā vislielākā absorbcijas joslu batohromā nobīde novērojama 2-(naftalīn-1-il)benzo[d]tiazola ligandu saturošajiem kompleksiem **6a** un **6b**. Visiem savienojumiem ir novērojama intensīva fosforescence ar izteiktu vibracionālo sīkstruktūru. Tas liecina par izstarošanas saistību ar ligandu lokālajām  $^3\pi\rightarrow\pi^*$  pārejām. Arī fosforescences gadījumā vislielākā batohromā nobīde ir kompleksiem **6a** un **6b**, kam novērojama oranžīgi sarkana fosforescence, savukārt kompleksu **3a**, **3b**, **9a** un **9b** fosforescence ir spektra dzeltenajā daļā.

Nosakot gan fosforescentu materiālu, gan *TADF* materiālu  $\Phi_{PL}$ , mērījumi jāveic degazētos bezskābekļa apstākļos, jo skābeklis dzēš ierosinātos tripleta stāvokļus, tādējādi pazeminot noteikto  $\Phi_{PL}$  vērtību.<sup>[27, 28]</sup> Savienojumiem ir samērā augsts  $\Phi_{PL}$  atšķaidītos šķīdumos (no 0,64 līdz 0,90 THF šķīdumā). Savukārt tīrām izstarotāju (bez matricas) amorfajām plānajām kārtiņām  $\Phi_{PL}$  nokrīt robežās no 0,02 līdz 0,10. Šajā gadījumā, neņemot vērā inertās 5,5,5-trifenilpentilgrupas, aktīvā izstarotāja masas koncentrācija plānajās amorfajās kārtiņās ir aptuveni 50 %, kas izraisa ievērojamu agregācijas ierosinātu izstarošanas dzēšanos. Izgatavojot *OLED* aktīvo slāni, praktiski vienmēr izstarotājs tiek iejaukts matricā, kurā izstarotāja masas koncentrācija ir zemāka par 10 %, tāpēc tika nolemts noteikt plāno amorfo kārtiņu  $\Phi_{PL}$  arī viesis-saimnieks sistēmām ar *CBP* un *PVK*. Ņemot vērā, ka inertās 5,5,5-trifenilpentilgrupas veido aptuveni pusi no savienojumu molmasas, kompleksi tika iejaukti matricās 20 % masas koncentrācijā, nodrošinot aptuveni 10 % aktīvā izstarotāja masas koncentrāciju. *CBP* matricā  $\Phi_{PL}$  vērtības sasniedz 0,50. Savukārt *PVK* matricā  $\Phi_{PL}$  ir vērtības ir zemas un būtiski neatšķiras no tīru amorfo plāno kārtiņu  $\Phi_{PL}$ , kas varētu būt saistīts ar pastiprinātu izstarotāja agregāciju polimēra tipa *PVK* matricā. Papildus tam novērojama tendence, ka pikolīnskābes palīgligandu saturošajiem kompleksiem galvenokārt ir augstāks  $\Phi_{PL}$  nekā acetilacetona palīgligandu saturošajiem kompleksiem.

2.1. tabula

2-Arilbenzo[d]tiazola ligandus saturošo irīdija(III) kompleksu fotofizikālās īpašības

Savien.	$\lambda_{\max \text{ abs}}^a$ , nm (lg $\epsilon$ )	$\lambda_{\max \text{ em}}^b$ , nm	$\Phi_{PL}^c$	$\tau^d$ , $\mu\text{s}$	$k_r^d$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^d$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$
<b>3a</b>	433 (3,7)	537, 576 (544, 576)	0,87/0,10/0,06/0,39	4,48	1,78	1,44
<b>3b</b>	464 (3,8)	552, 588 (553, 591)	0,78/0,02/0,15/0,31	3,32	1,56	0,45
<b>6a</b>	485 (4,3)	591, 641 (598, 644)	0,64/0,04/0,08/0,50	5,63	1,10	0,68
<b>6b</b>	496 (4,1)	595, 648 (604, 651)	0,64/0,03/0,06/0,27	3,75	1,15	2,49
<b>9a</b>	456 (4,0)	549, 588 (556, 587)	0,90/0,05/0,02/0,50	3,65	2,05	0,67
<b>9b</b>	464 (3,9)	568, 603 (568, 603)	0,69/0,02/0,02/0,12	2,61	1,34	1,52

<sup>a</sup> Zemākās enerģijas absorbcijas joslas maksimums, THF šķīdums. <sup>b</sup> Fosforescence, THF šķīdums (*CBP* filma, 20 % masas koncentrācija). <sup>c</sup> THF šķīdums/tīra amorfā kārtiņa/*PVK* filma (20 % masas koncentrācija)/*CBP* filma (20 % masas koncentrācija). <sup>d</sup> *PMMA* filma (1 % masas koncentrācija).



*OLED* izgatavošanā tika izmantoti karbazola fragmentu saturošie kompleksi **9a** un **9b** (*Dr. phys. A. Vembris*). *OLED* tika izgatavotas, izmantojot šādu struktūru: *ITO/PEDOT:PSS* (40 nm)/izstarojošais slānis (60 nm)/*BPhen* vai *TPBi* (20 nm)/*LiF* (1 nm)/*Al*, kur caurumus vadošais *PEDOT:PSS* un izstarojošais slānis tika izgatavots no vielu šķīdumiem ar rotācijas uzklāšanas metodi, savukārt elektronu vadošais *BPhen/TPBi* un elektronu ievades *LiF* slānis, kā arī alumīnija elektrods tika izgatavoti ar vakuuma uzklāšanas metodi. Augstākus veiktspējas parametrus uzrāda ierīce, kurā izmantots kompleksa **9a** un *CBP* matricas izstarojošais slānis, sasniedzot 7,9 % ārējo kvantu efektivitāti, 12,4  $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$  strāvas efektivitāti un 7,8  $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$  jaudas efektivitāti pie 6000  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  spilgtuma, maksimālais spilgtums – 17451  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  (2.2. tab.). Līdzīgi kā  $\Phi_{\text{PL}}$  mērījumu gadījumā, zemāki veiktspējas parametri novērojami ierīcēm, kurās izmantota *PVK* matrica un acetilacetona palīgligandu saturošais komplekss **9b**.

2.2. tabula

Kompleksu **9a–b** *OLED* raksturlielumi

Izstarojošais slānis <sup>a</sup>	$V_{\text{on}}^b$ , V	$L_{\text{max}}$ , $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$\eta_{\text{ext}}^c$ , %	$\eta_c^d$ , $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$	$\eta_p^e$ , $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$	$\lambda_{\text{max}}$ , nm
<b>9a:PVK</b>	6,5	3229	4,8/4,8 <sup>f</sup>	7,2/7,2 <sup>f</sup>	4,5/4,5 <sup>f</sup>	553
<b>9a:CBP</b>	5,5	17451	7,9/5,1	12,4/8,0	7,8/5,6	554
<b>9b:PVK</b>	7,0	1708	2,1/1,7	3,1/2,4	1,9/1,3	561
<b>9b:CBP</b>	6,5	7295	5,2/5,1	7,3/7,1	4,9/4,7	563

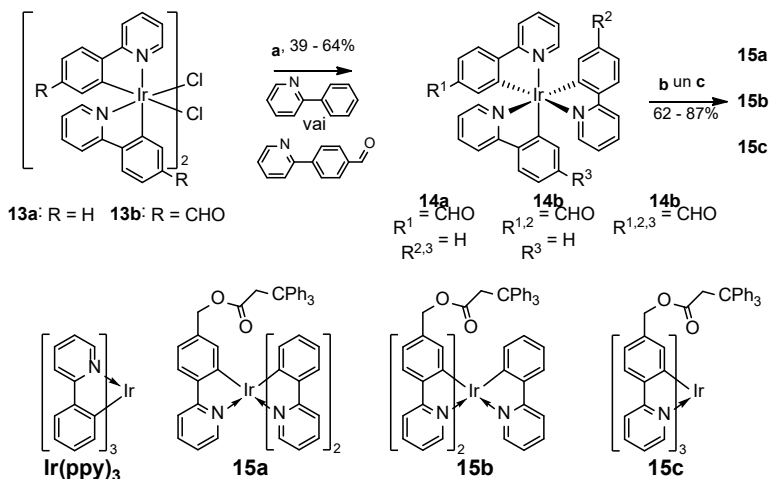
<sup>a</sup> Irīdija(III) kompleksu masas koncentrācija izstarojošā slānī ir 20 %. <sup>b</sup> Spriegums, pie kura iekārtas spilgtums ir 1  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ . <sup>c</sup> *OLED* ārējā kvantu efektivitāte. <sup>d</sup> Strāvas efektivitāte. <sup>e</sup> Jaudas efektivitāte. <sup>f</sup> Maksimālās sasniegtās vērtības un vērtības noteiktas pie 1000  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ .

Ar tritilgrupām funkcionalizēto irīdija(III) kompleksu *OLED* veiktspēju raksturojošie parametri ir augstāki, salīdzinot ar citiem literatūrā aprakstītiem strukturāli līdzīgiem dzeltenajiem izstarotājiem, kur izstarojošais slānis uzklāts ar rotācijas uzklāšanas metodi.<sup>[29, 30]</sup> Tomēr iegūtie dati un literatūras avotu analīze liecina, ka ar šķīdumu metodēm izgatavotās *OLED* veiktspējas ziņā atpaliek no tām, kas izgatavotas ar vakuuma metodēm.<sup>[31, 32]</sup> Turklāt ne vienmēr inerti izolējošo grupu, piemēram, garu alkilķēžu ieviešana, kam vajadzētu samazināt agregācijas izraisītu ierosināto stāvokļu dzēšanos, izraisa *OLED* veiktspējas uzlabošanu.<sup>[33]</sup> Šie rezultāti pamudināja veikt sistemātisku pētījumu, lai varētu noteikt tritilgrupu ietekmi uz *OLED* veiktspēju.

Lai sasniegtu šo uzdevumu, uz plaši *OLED* izmantotā savienojuma  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$ <sup>[34]</sup> bāzes tika sintezēti savienojumi **15a**, **15b** un **15c**, kur  $\text{Ir}(\text{ppy})_3$  izstarotāja kodolam pievienotas attiecīgi viena, divas un trīs tritilgrupas (2.2. shēma). Šim nolūkam di- $\mu$ -hlor- dimēri **13a** un **13b** tika kompleksēti ar trešo ciklametalējošo ligandu, izmantojot *Colombo*<sup>[35]</sup> izstrādāto metodi, kas ļauj iegūt oktaedrālos irīdija(III) kompleksus *fac* konfigurācijā. Mērķsavienojumi tika sintezēti, reducējot ar  $\text{NaBH}_4$  attiecīgi vienu, divas vai trīs aldehīdgrupas saturošos kompleksus **14a**, **14b** un **14c** un iegūtos spirtus esterificējot ar 3,3,3-trifenilpropānskābi.

Ar tritilgrupām funkcionalizētie savienojumi ir šķīstoši viegli gaistošos organiskajos šķīdinātājos, un rotācijas uzklāšanas metode ir izmantojama, lai no šķīdumiem pagatavotu

kvalitatīvas šo materiālu plānās amorfās kārtiņas. Savienojumu **15a**, **15b** un **15c** stiklošanās temperatūras ir attiecīgi 158 °C, 142 °C un 131 °C. Stiklošanās temperatūras samazinājums savienojumu sērijā varētu būt saistīts ar konformacionālās brīvības palielināšanos, pieaugot tritilgrupu skaitam molekulās.



2.2. shēma. Ar tritilgrupām funkcionalizēto **Ir(ppy)<sub>3</sub>** atvasinājumu sintēze.

(a) AgOTf, diglīms; (b) NaBH<sub>4</sub>, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>/MeOH; (c) CPh<sub>3</sub>CH<sub>2</sub>COOH, DCC, DMAP, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>.

Savienojumu sērijā netika novērota būtiska tritilgrupu ietekme uz savienojumu absorbcijas un izstarošanas īpašībām šķīdumā (2.3. tab.).  $\Phi_{PL}$  THF šķīdumos ir augsts, sasniedzot vērtības no 0,90 līdz 0,94. Tīriem izstarotājiem amorfajās kārtiņās  $\Phi_{PL}$  nokrītas robežās no 0,01 līdz 0,08, kas liecina par intensīvu savienojumu agregāciju cietajā fāzē. Lai gan savienojumam **15c** ir funkcionalizēts ar trīs tritilgrupām, *fac* ligandu konfigurācijas dēļ tās telpiski ir vērstas vienā virzienā, nosedzot tikai vienu molekulas pusi. Tas ļauj izvirzīt hipotēzi, ka šajā gadījumā agregācijas rezultātā veidojas vāji izstarojoši kompleksa molekulu dimēri.

2.3. tabula

Ar tritilgrupām funkcionalizēto **Ir(ppy)<sub>3</sub>** atvasinājumu fotofizikālās īpašības

Savien.	$\lambda_{\max \text{ abs}}^a$ , nm	$\lambda_{\max \text{ em}}^b$ , nm	$\Phi_{PL}^c$	$\tau^d$ , $\mu\text{s}$	$k_r^d$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^d$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$
<b>Ir(ppy)<sub>3</sub></b>	379	522	0,94/-	1,7	5,5	0,35
<b>15a</b>	380	525	0,91/0,01	1,8	5,1	0,50
<b>15b</b>	379	525	0,90/0,03	1,7	5,3	0,58
<b>15c</b>	379	525	0,93/0,08	1,8	5,2	0,38

<sup>a</sup> Absorbcija, THF šķīdums. <sup>b</sup> Fosforescence, THF šķīdums. <sup>c</sup> THF šķīdums/tīra amorfā kārtiņa. <sup>d</sup> THF šķīdums.

Jauniegūto kompleksu elektroluminiscences īpašības tika pētītas (*Dr. phys. A. Vembris*), izmantojot šādu *OLED* struktūru: *ITO/PEDOT:PSS* (40 nm)/izstarojošais slānis (50 nm)/*TPBi*

(20 nm)/LiF (1 nm)/Al. Trīs veidu “saimnieks” (*host*) matricas tika izmantotas izstarojošā slāņa izveidei – pirmkārt, tīra pārsvarā caurumus transportējošā *PVK* matrica, otrkārt, *PVK* un pārsvarā elektronus transportējošā *OXD-7* maisījums 7 : 3 masu attiecībā, treškārt, *PVK* un *OXD-7* maisījums 3 : 7 masu attiecībā. Irīdija(III) kompleksi matricā tika iekļauti konstantā 7 % masas koncentrācijā, inertās tritilgrupas pieskaitot matricas masai. Izstarojošais slānis tika pagatavots no šķīduma ar rotācijas uzklāšanas metodi. Iegūtie rezultāti (2.4. tab.) liecina, ka nemodificētais **Ir(ppy)<sub>3</sub>** pārspēj ar tritilgrupām funkcionalizētos savienojumus *OLED* veiktspējas parametros. Turklāt, palielinoties tritilgrupu skaitam molekulā, novērojama tendence veiktspējas parametriem samazināties. Tika izvirzīta hipotēze, ka šo savienojumu gadījumā inertās tritilgrupas traucē lādiņnesēju pārnešanu uz izstarotāja molekulām, tādā veidā samazinot elektroluminiscenci. Šī iemesla dēļ savienojums **Ir(ppy)<sub>3</sub>**, kura mijiedarbību ar lādiņnesējmatricu nekavē stēriski apjomīgas inertās grupas, uzrāda visefektīvāko elektroluminiscenci. Ņemot vērā šos rezultātus, var secināt, ka ar šķīdumu metodēm izgatavojamu *OLED* izstarotājos agregācijas novēršanai nevajadzētu izmantot pasīvas izolējošās grupas. Kā labāku alternatīvu varētu piedāvāt perifērās grupas ar labām lādiņu transporta īpašībām un pielāgotiem enerģētiskajiem līmeņiem.

2.4. tabula

Ar tritilgrupām funkcionalizēto **Ir(ppy)<sub>3</sub>** atvasinājumu *OLED* raksturlielumi

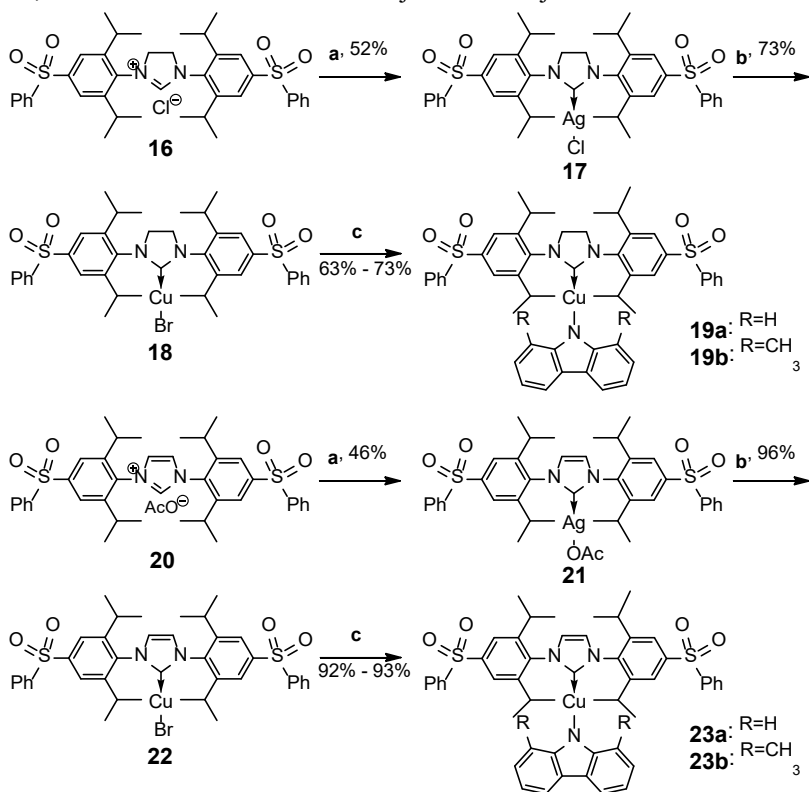
Izstarojošais slānis <sup>a</sup>	$V_{on}^b$ , V	$L_{max}$ , cd·m <sup>-2</sup>	$\eta_c^c$ , cd·A <sup>-1</sup>	$\eta_p^d$ , lm·W <sup>-1</sup>	Efekt. samaz. <sup>e</sup> , %
<b><i>PVK</i></b>					
<b>Ir(ppy)<sub>3</sub></b>	4,5	2446	6,8	3,9	44
<b>15a</b>	4,5	844	4,8	2,4	71
<b>15b</b>	6	127	1,6	0,6	–
<b>15c</b>	7	136	1,0	0,3	–
<b><i>PVK:OXD-7 (7:3)</i></b>					
<b>Ir(ppy)<sub>3</sub></b>	3,5	2983	7,8	4,4	6
<b>15a</b>	4	3308	6,9	3,7	10
<b>15b</b>	4	2692	7,3	3,9	27
<b>15c</b>	3,5	1794	6,6	3,8	10
<b><i>PVK:OXD-7 (3:7)</i></b>					
<b>Ir(ppy)<sub>3</sub></b>	3,5	1048	2,2	1,1	27
<b>15a</b>	3,5	638	2,0	1,0	23
<b>15b</b>	3,5	680	2,4	1,3	28
<b>15c</b>	4	560	2,2	1,3	25

<sup>a</sup> Irīdija (III) kompleksu masas koncentrācija izstarojošā slānī ir 7 % (inertās tritilgrupas pieskaitot matricas masai). <sup>b</sup> Spriegums, pie kura iekārtas spilgtums ir 1 cd·m<sup>-2</sup>. <sup>c</sup> Strāvas efektivitāte. <sup>d</sup> Jaudas efektivitāte. <sup>e</sup> Strāvas efektivitātes samazinājums intervālā no maksimālās vērtības līdz vērtībai pie maksimālā spilgtuma.

Originālpublicācijas par šajā nodaļā aprakstītajiem pētījumiem – promocijas darba 1. un 2. pielikumā.

### 3. Karbēna-metāla-amīda kompleksu sintēze un *TADF* īpašības

Reto pārejas metālu (Ir, Pt u. c.) dārdzības, kā arī vides faktoru dēļ pēdējos gados tiek meklētas iespējas aizstāt fosforescentos izstarotājus ar *TADF* materiāliem. Lai nodrošinātu iespējami zemu  $\Delta E_{ST}$ , kas veicinātu *RISC*, visbiežāk lietotā *TADF* molekulārā dizaina stratēģija ietver donora (D) un akceptora (A) molekulas fragmentu telpisku atdalīšanu, samazinot *HOMO* un *LUMO* pārklāšanos.<sup>[36]</sup> Tomēr vāja spina-orbītas mijiedarbība noved pie lēnas *RISC* un zema radiatīvo procesu ātruma.<sup>[37]</sup> Karbēna-metāla-amīda (*CMA*) kompleksi uzskatāmi par jaunu *TADF* materiālu klasi, kurā  $d^{10}$  metāla (Cu, Ag vai Au) atoms veido lineāras ģeometrijas kompleksu ar elektronakceptoro *N*-heterociklisko karbēna (*NHC*) ligandu un elektrondonoro amīda ligandu. Šāda ligandu konfigurācija nodrošina efektīvu frontālo molekulāro orbitāļu telpisko atdalīšanu, samazinot  $\Delta E_{ST}$ . Savukārt metāla atoms veicina spina-orbītas mijiedarbību, kas nepieciešama ātrai *RISC*. Tādēļ iespējams īstenot *TADF* ar augstu  $\Phi_{PL}$  un fotoluminiscences dzīves laiku zem 1  $\mu$ s. Šo iemeslu dēļ *CMA* izstarotāji *OLED* iekārtās uzrāda veiktspējas parametrus, kas ir salīdzināmi ar fosforescentajiem izstarotājiem.<sup>[38-41]</sup>



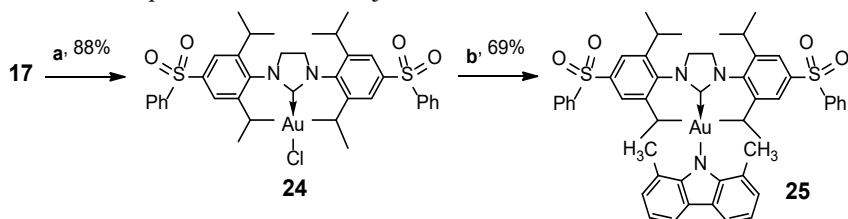
3.1. shēma. Ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizētu Cu(I) *CMA* atvasinājumu sintēze.

(a)  $\text{Ag}_2\text{O}$ , MeCN; (b) CuBr,  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ ; (c) Karbazola atvasinājums, KOtBu, THF.

Promocijas darba ietvaros tika sintezēta *CMA* savienojumu sērija, kurā imidazola tipa *NHC* atvasinājuma 2,6-diizopropilfenilgrupām (*Dipp*) 4-pozīcijā pievienotas akceptorās

fenilsulfonylgrupas. *NHC* atvasinājumu sintēzei nepieciešamie 4,5-dihidro-1*H*-imidazolijs un 1*H*-imidazolijs sāļi **16** un **20** tika iegūti, modificējot literatūrā aprakstītu metodi.<sup>[42]</sup> Savienojumu **16** un **20** reakcijā ar Ag<sub>2</sub>O tika iegūti sudraba(I) kompleksi **17** un **21**, no kuriem transmetalēšanas reakcijā ar CuBr sudrabs tika nomainīts ar varu, iegūstot vara(I) kompleksus **18** un **22**. Reakcijā ar deprotonētu karbazolu (*Cbz*) vai arī 1,8-dimetilkarbazolu (*MeCbz*) tika iegūti *CMA* kompleksi **19a**, **19b**, **23a** un **23b** (3.1. shēma).

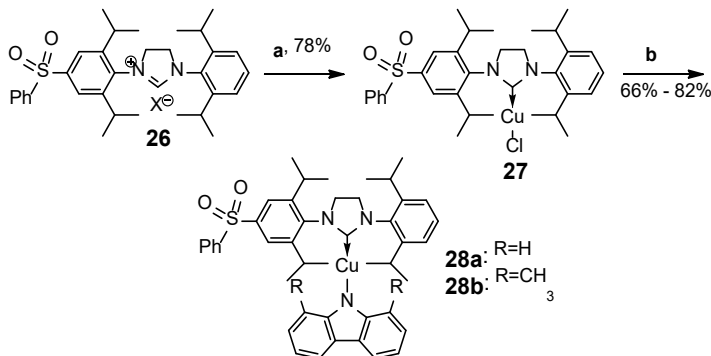
Lai noteiktu metāla atoma ietekmi uz ar fenilsulfonylgrupām funkcionalizēto *CMA* izstarotāju luminiscences īpašībām, tika iegūts kompleksa **19a** analogs **25**, kurā vara atoms nomainīts ar zelta atomu (3.2. shēma). Savienojuma **25** iegūšanai nepieciešamā izejviela **24** tika iegūta, sudraba kompleksu **17** transmetalējot ar AuCl·Me<sub>2</sub>S.



3.2. shēma. Ar fenilsulfonylgrupām funkcionalizēta Au(I) *CMA* atvasinājuma **25** sintēze.

(a) AuCl·Me<sub>2</sub>S, DCM; (b) Karbazola atvasinājums, KO*t*Bu, THF.

Savienojumu sērija tika paplašināta tālāk, iegūstot nesimetriskus kompleksus **28a** un **28b**, kuros tikai vienai no *Dipp* grupām ir fenilsulfonyl aizvietotājs (3.3. shēma). Šajā gadījumā vara(I) komplekss **27** no 4,5-dihidro-1*H*-imidazolijs hlorīda **26** tika iegūts vienā stadijā, izmantojot *Santoro* izstrādāto procedūru.<sup>[43]</sup> Izmantojot šo metodi, nav nepieciešams vispirms iegūt sudraba kompleksu, ko tālāk izmanto transmetalēšanas reakcijā.

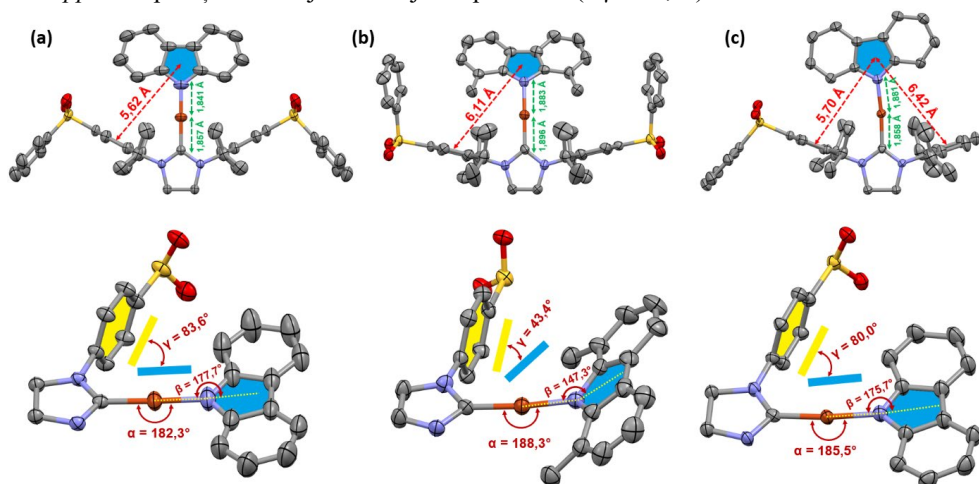


3.3. shēma. Nesimetrisku ar fenilsulfonylgrupu funkcionalizētu Cu(I) *CMA* atvasinājumu sintēze.

(a) CuCl, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, acetons; (b) karbazola atvasinājums, KO*t*Bu, THF.

Iegūtie kompleksi ir baltas vai vāji iedzeltenas kristāliskas vielas. Cietā stāvoklī savienojumi ir stabili gaisā un neuzrāda sadalīšanās pazīmes pēc vairāku mēnešu glabāšanas. Vielām ir tendence sadalīties šķīdinātājos protonu avotu (H<sub>2</sub>O, HCl u. c.) klātienē.

Nesimetriskajiem vienu fenilsulfonilgrupu saturošajiem kompleksiem **28a** un **28b** piemīt labāka šķīdība mazpolāros šķīdinātājos nekā simetriskajiem kompleksiem. Savienojumiem **19a**, **23b** un **28a** struktūras kristāliskā stāvoklī izdevās raksturot ar rentgenstruktūranalīzes palīdzību (3.1. att.). Nozīmīgākās savienojumu struktūras variācijas ir novērojamas amīda liganda ietekmē. Savienojumiem **19a** un **28a** (ar *Cbz* ligandu) Cu(I) metāla koordinācijai ir lineāra ģeometrija ar nelielu izliekumu pie metāla centra ( $\alpha$ ) un nelielu nobīdi no planārās  $sp^2$  ģeometrijas ( $\beta$ ) pie karbazolīda N atoma. *Cbz* un imidazolidīna plaknes šajos savienojumos ir novietotas praktiski koplānāri. Savienojumā **23b** *MeCbz* liganda metilgrupu stēriskā efekta dēļ novērojamas ievērojamas nobīdes no lineārās kompleksa ģeometrijas, kas galvenokārt izpaužas kā ievērojama karbazolīda N atoma piramidalizācija ( $\beta = 147,3^\circ$ ). Tā rezultātā *MeCbz* liganda un *Dipp* cikla plakņu novietojums tuvojas koplānāram ( $\gamma = 43,4^\circ$ ).

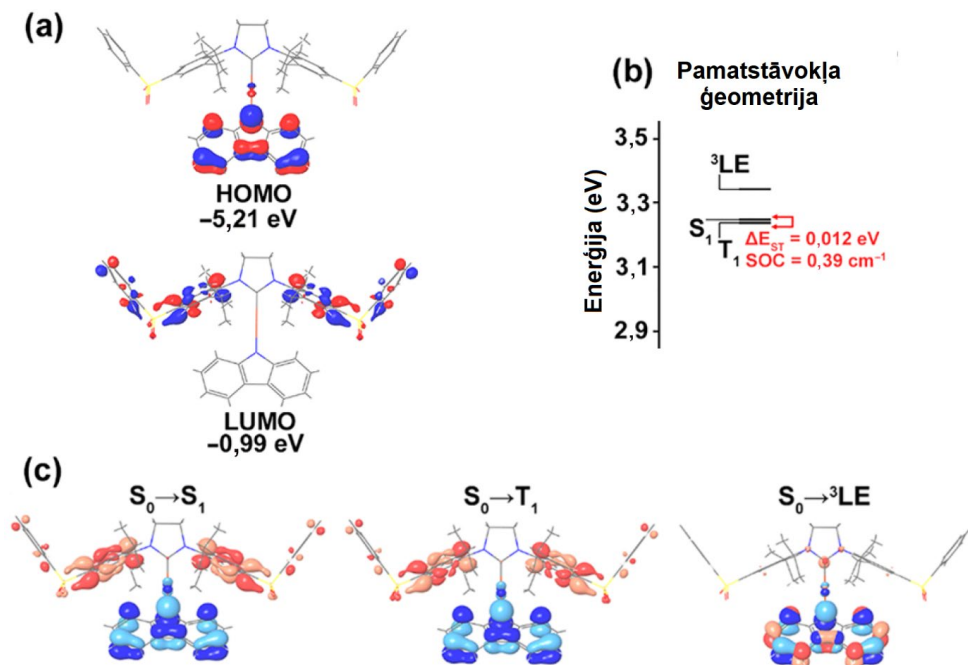


3.1. att. Savienojumu **19a** (a) **23b** (b) un **28a** (c) rentgenstruktūras un galvenie struktūru raksturojošie parametri.

Izmantojot no laika atkarīgos *DFT* (*TD-DFT*) aprēķinus, tika noskaidrots, ka visiem sērijas savienojumiem *HOMO* pamatā atrodas uz karbazolīda liganda un tai ir neliels metāla atoma ieguldījums (3.2. att., a). *LUMO* ir novietota uz difenilsulfongrupas bez centrālā karbēna cikla un metāla atoma ieguldījuma šajā orbitālē, kas ir būtiska atšķirība no literatūrā aprakstītajiem *CMA* izstarotājiem.<sup>[44–46]</sup> Šāds ortogonāls frontālo molekulāro orbitāļu novietojums noved pie ļoti mazas *HOMO* un *LUMO* pārklāšanās.

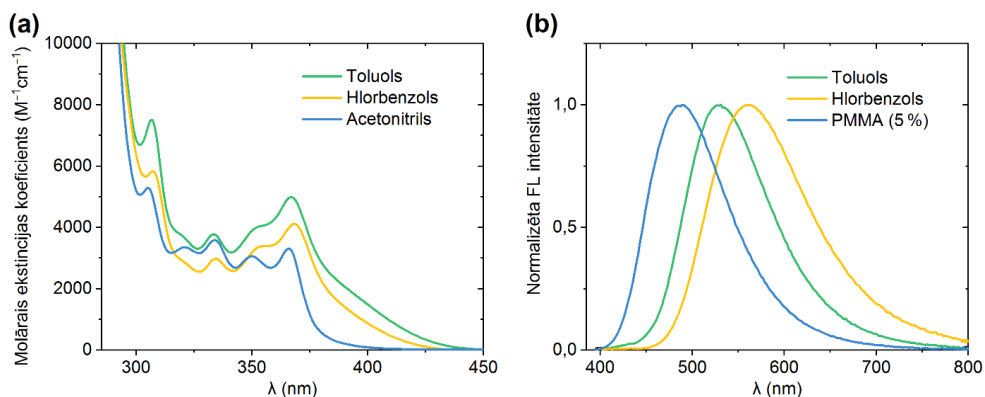
Zemākās enerģijas singleta pāreja ( $S_0 \rightarrow S_1$ ) norisinās ar caurtelpas (*through-space*) ligands-ligands lādiņa pārnesei (*LLCT*) mehānismu (3.2. att., c). Visiem sērijas savienojumiem  $S_0 \rightarrow S_1$  pārejas paredzamais oscilatora spēks ir zems (robežās no 0,0021 līdz 0,0069). Kompleksiem ar *MeCbz* ligandu  $S_0 \rightarrow S_1$  pārejai ir paredzams lielāks oscilatora spēks nekā kompleksiem ar *Cbz* ligandu, kas saistīts ar leņķa  $\gamma$  samazināšanos (3.1. att.) starp donora karbazola un akceptora *Dipp* plaknēm. Frontālās molekulārās orbitāles ir telpiski atdalītas, tāpēc paredzamā enerģijas starpība starp  $S_1$  un  $T_1$  stāvokļiem ir zema ( $\Delta E_{ST} = 0,007\text{--}0,021$  eV). Niecīgā metāla atoma ieguldījuma *LUMO* orbitālē dēļ *SOC* starp  $S_1$  un  $T_1$  stāvokļiem ir zemāka nekā citiem *CMA*

kompleksiem (3.2. att., b).<sup>[47]</sup> Tomēr arī neliela *SOC* var nodrošināt ātru *RISC*, ņemot vērā zemās  $\Delta E_{ST}$  vērtības.<sup>[48]</sup>



3.2. att. (a) *HOMO* un *LUMO* orbitāles savienojumam **19a**. (b) Zemākās enerģijas ierosināto stāvokļu enerģētiskā diagramma. (c) Naturālās pārejas (*natural transition*) orbitāles.

Visiem savienojumiem sērijā piemīt praktiski identiska *UV-Vis* absorbcijas aina. 300–380 nm apgabalā novērojamas vairākas strukturētas absorbcijas joslas, kuru novietojums un forma dažādas polaritātes šķīdinātājos mainās maz (3.3. att., a). Šīs absorbcijas joslas ir attiecināmas uz karbazolīda liganda lokālajām  $\pi-\pi^*$  pārejām. *CT* pārejai šajos savienojumos atbilst plata vājas intensitātes absorbcijas josla, kas mazpolāros šķīdinātājos turpinās līdz aptuveni 450 nm. Šīs absorbcijas joslas *LLCT* raksturu apstiprina hipsohromā nobīde, kas novērojama, palielinoties šķīdinātāja polaritātei.<sup>[40]</sup> Pārklāšanās ar karbazolīda liganda  $\pi-\pi^*$  absorbcijas joslām dēļ *CT* joslas intensitātes precīza noteikšana ir apgrūtināta. Toluola šķīdumos *CT* absorbcijas joslas ekstincijas koeficientu var aptuveni novērtēt robežās no  $1000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$  līdz  $3000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ . Turklāt savienojumu sērijas ietvaros savienojumiem ar *MeCbz* ligandu novērojama intensīvāka *CT* absorbcija nekā savienojumiem ar *Cbz* ligandu, apstiprinot *TD-DFT* aprēķinu rezultātus.



3.3. att. (a) Savienojuma **19b** *UV-Vis* absorbcija dažādos šķīdinātājos ( $10^{-5}$  M); (b) savienojuma **19b** fotoluminiscence toluolā, hlorbenzolā ( $10^{-5}$  M) un *PMMA* (5 % masas koncentrācija).

Savienojumiem raksturīgas līdzīgas luminiscētās īpašības toluola šķīdumos (3.1. tab.). Kompleksiem toluola šķīdumā novērojama izstarošana no *CT* ierosinātā stāvokļa ar maksimumu pie 519–547 nm. Palielinoties šķīdinātāja polaritātei, *CT* izstarošanas joslai novērojama batohroma nobīde (3.3. att., b). Dažādu iespējamo vibracionālās relaksācijas procesu dēļ toluola šķīdumā kompleksu  $\Phi_{PL}$  nepārsniedz 0,39. Turklāt, līdzīgi kā fosforescento irīdija kompleksu gadījumā, skābekļa klātienē *CMA* kompleksu  $\Phi_{PL}$  samazinās, netieši liecinot par tripleta ierosināto stāvokļu iesaisti izstarošanas mehānismā.

3.1. tabula

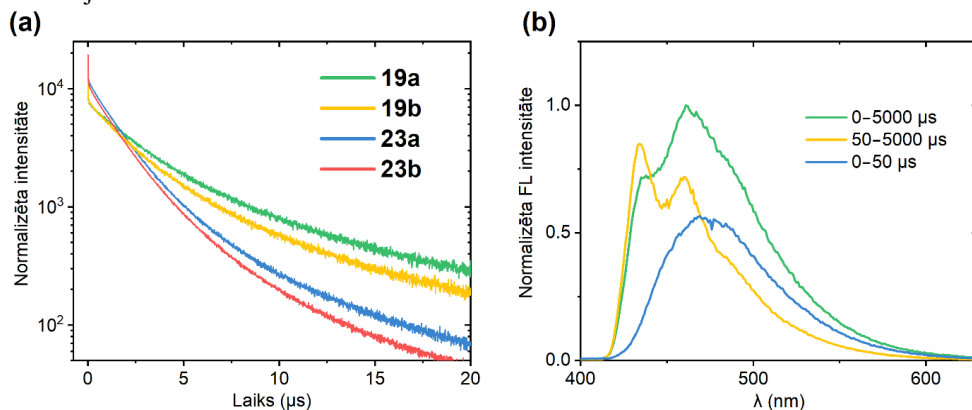
Ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizēto *CMA* atvasinājumu luminiscences raksturlielumi

Savien.	$\lambda_{\max em}^a$ , nm	$\Phi_{PL}^a$	$\lambda_{\max em}^b$ , nm	$\Phi_{PL}^b$	$\tau_{\text{prompt}}^b$ , ns	$\tau_1^b$ , $\mu\text{s}$	$\tau_2^b$ , $\mu\text{s}$	$k_r^b$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$	$k_{nr}^b$ , $\times 10^5 \text{ s}^{-1}$
<b>19a</b>	523	0,31	472	0,86	6 (0,2 %)	2,5 (45,4 %)	10,6 (54,4 %)	1,25	0,20
<b>19b</b>	521	0,25	482	0,84	12 (0,4 %)	1,5 (61,6 %)	5,2 (38,0 %)	2,89	0,55
<b>23a</b>	547	0,21	488	0,90	10 (0,4 %)	2,0 (46,6 %)	8,3 (53,0 %)	1,68	0,19
<b>23b</b>	541	0,28	492	0,84	19 (0,8 %)	1,4 (59,8 %)	4,3 (39,4 %)	3,32	0,63
<b>25</b>	521	0,27	502	0,69	1 (0,2 %)	1,4 (31,8 %)	4,7 (68,0 %)	1,89	0,85
<b>28a</b>	519	0,38	464	0,80	19,4	2,3	9,9	–	–
<b>28b</b>	521	0,39	476	0,79	37,2 (0,7 %)	1,4 (44,3 %)	5,4 (55,0 %)	2,21	0,59

<sup>a</sup> Luminiscence, toluola šķīdums. <sup>b</sup> Luminiscence, *PMMA* filma (5 % masas koncentrācija).



Cietajā fāzē samazinās molekulārās kustības iespējas, tādēļ, salīdzinot ar šķīdumiem, plānajās amorfajās kārtiņās (*PMMA*, 5 % izstarotāja masas koncentrācija) kompleksu  $\Phi_{PL}$  ievērojami pieaug, sasniedzot maksimālo vērtību 0,90 savienojumam **23a**. Salīdzinot ar šķīdumiem, *PMMA* filmām novērojama izstarošanas hipsohroma nobīde (rigidohromisms<sup>[49]</sup>). Kompleksu *PMMA* filmām raksturīgs samērā sarežģīts *TADF* mehānisms ar dažādām variācijām savienojumu sērijas ietvaros. Visiem savienojumiem raksturīga trieksponenciāla fotoluminiscences dzīveslaika kinētika (3.4. att., a). Lēnas *ISC* dēļ savienojumiem novērojama *TADF* tūlītējā (*prompt*) fluorescences ( $\tau_{prompt} = 6 - 37$  ns), tās ieguldījums kopējā fotoluminiscences intensitātē nepārsniedz 1 %. Starpsistēmu pārejas ātrumu šajā gadījumā samazina zemā *SOC* starp  $S_1$  un  $T_1$  līmeņiem. Savienojumiem novērojamas divas *TADF* aizkavētās fluorescences komponentes: pirmā ar dzīves laiku ( $\tau_1$ ) robežās no 1,36  $\mu$ s līdz 2,50  $\mu$ s un otrā ar dzīves laiku ( $\tau_2$ ) robežās no 4,25  $\mu$ s līdz 10,59  $\mu$ s. Abu aizkavēto fluorescences komponentu ieguldījums kopējā fotoluminiscences intensitātē ir samērojams. Aizkavēto fluorescences komponentu *TADF* daba tika pierādīta, dzesējot paraugus un novērojot pakāpenisku radiatīvo procesu ātrumu konstantes ( $k_r$ ) samazināšanos. Eksperimentāli noteiktā *TADF* aktivācijas enerģija ( $\Delta E_{ST}$ ) savienojumu sērijā mainās robežās no 0,0068 eV līdz 0,0110 eV, kas sakrīt ar *TD-DFT* aprēķinos paredzētajām vērtībām. Duālā *TADF* šajā gadījumā ir izskaidrojama ar izstarošanu no divām dažādām molekulas konformācijām. Kā izņēmums jāmin Au(I) komplekss **25**, kam ātrākā komponente ( $\tau_1$ ) ir *TADF* izstarošana, savukārt lēnākā komponente ( $\tau_2$ ) saistīta ar fosforescenci no  $S_1$  enerģētiski tuvā  $T_2$  stāvokļa. Kopējā radiatīvo procesu ātrumu konstante savienojumu sērijā mainās robežās no  $1,25 \cdot 10^5$  līdz  $3,32 \cdot 10^5$  s<sup>-1</sup>. Kompleksiem ar *MeCbz* ligandu  $k_r$  vērtības ir lielākas nekā kompleksiem ar *Cbz* ligandu, kas saistīts ar lielāku oscilatora spēku zemākās enerģijas *CT* pārejām šajos savienojumos.



3.4. att. (a) Savienojumu **19a–b** un **23a–b** fotoluminiscences kinētika *PMMA*;  
(b) savienojuma **19b** laikā atkarīgā fotoluminiscence, *PMMA* filma (5 % masas konc.) 77 K temperatūrā.

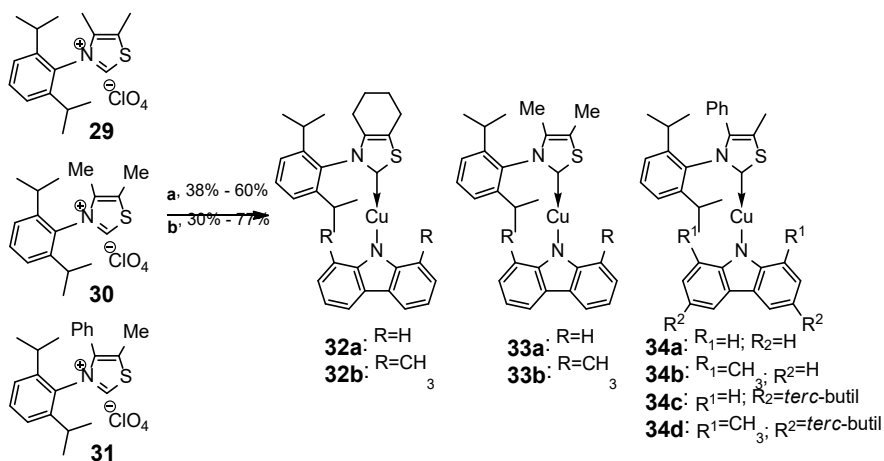
Bez *TADF* un iespējamās fosforescences no  $T_2$  stāvokļa (savienojums **25**) jāņem vērā arī izstarošana no karbazolīda lokālā tripleta ierosinātā stāvokļa (<sup>3</sup>*LE*). Salīdzinot ar *TADF*, šai

izstarošanai ir ļoti ilgs dzīves laiks (vairāki simti līdz tūkstoši  $\mu\text{s}$ ), tādēļ laikā atkarīgā (*time resolved*) emisijas spektroskopija ir izmantojama, lai izšķirtu šo luminiscences komponenti (3.4. att., b). Izstarošanai no  $^3LE$  ir novērojama karbazola atvasinājumu fosforescenci raksturīga sīkstruktūra.<sup>[41]</sup> Savienojuma **23a** (*PMMA* filma) gadījumā karbazolīda lokālā tripleta izstarošana novērojama istabas temperatūrā, pārējiem savienojumiem tā parādās, paraugus dzesējot. Saskaņā ar *TD-DFT* aprēķiniem  $^3LE$  līmenis pēc enerģijas ir samērā tuvs  $S_1$  līmenim. Atdzesējot paraugus, notiek *PMMA* rigidifikācija, kas destabilizē ar *LLCT* procesu saistīto  $S_1$  līmeni. Tā rezultātā  $S_1$  pēc enerģijas var tuvināties  $^3LE$  līmenim vai pat pārsniegt to, padarot iespējamu fosforescenci no  $^3LE$  ierosinātā stāvokļa.

Lai gan jauniegūto savienojumu sērijas savienojumi pēc struktūras atbilst *CMA* izstarotāju klasei, luminiscences mehānismi būtiski atšķiras. Šajā gadījumā *TADF* tiek īstenota ar caurtelpas (*through-space*) *CT* mehānismu. Tādēļ izstarotājiem ir ļoti zemas  $\Delta E_{ST}$  vērtības. Savukārt nelielā *SOC*, ko nodrošina kompleksa metāla atoms, veicina *RISC*. Tādējādi sasniegtās  $\Phi_{PL}$  un  $k_r$  vērtības ir salīdzināmas ar šobrīd labākajiem *CMA* klases izstarotājiem.<sup>[50]</sup> Karbēna cikls jaunajos savienojumos no fotofizikālo īpašību skatpunkta ir inerts savienojošais struktūrelements starp donora un akceptora fragmentiem.

Lai izvērtētu savienojumu elektroluminiscences īpašības, komplekss **23b** tika izmantots, lai izgatavotu *OLED* (*Dr. phys. A. Vembris*) ar šādu struktūru: *ITO/PEDOT:PSS* (40 nm)/*PolyTPD* (30 nm)/**23b** (20 masas %):*CzSi* (40 nm)/*TPBi* (40 nm)/*LiF* (1 nm)/*Al* (100 nm). Izstarojošais slānis tika pagatavots no vielu šķīduma, izmantojot rotācijas uzklāšanas metodi. Iekārta uzrādīja 6 V ieslēgšanās spriegumu, 1,7 cd/A strāvas efektivitāti, 0,6 lm/W jaudas efektivitāti un 0,8 % ārējo kvantu efektivitāti. Iekārtas elektroluminiscences spektrs liecina par izstarošanu no kompleksa *CT* stāvokļa. Iegūtie rezultāti demonstrē savienojumu piemērotību elektroluminiscento ierīču izveidei, tomēr ierīču veikspējas uzlabošanai nepieciešama tālāka optimizācija.

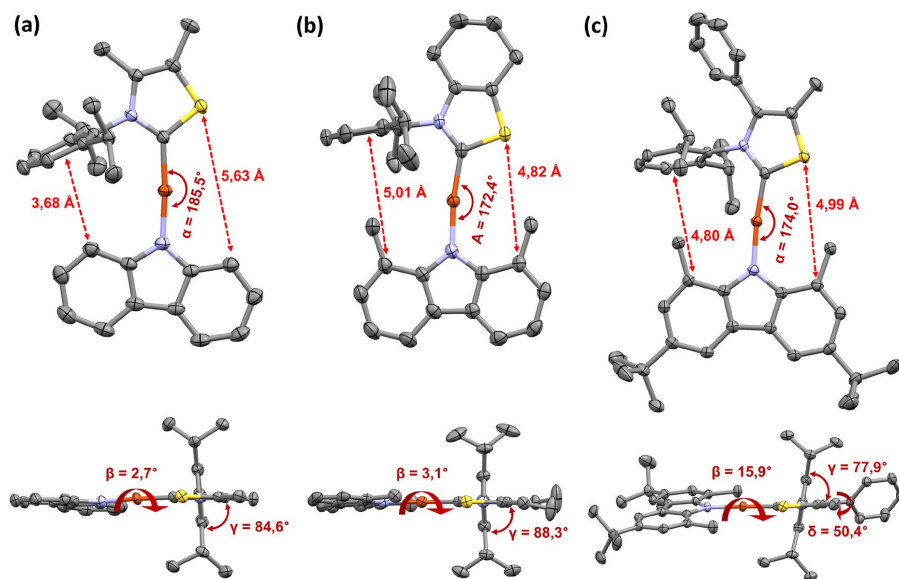
Promocijas darba turpinājumā tika pētītas uz 1,3-tiazol-2-ilidēna karbēna fragmenta bāzētu *CMA* atvasinājumu fotofizikālās īpašības un elektroluminiscences pielietojuma iespējas. Mērķsavienojumu sintēzei kā izejvielas tika izmantoti literatūrā aprakstītie 1,3-tiazolija perhlorāta sāļi **29–31** (3.4. shēma).<sup>[51]</sup> No perhlorāta sāļiem *CuCl* klātbūtnē *in situ* iegūstot brīvus karbēnus, vispirms tika sintezēti karbēna–*Cu*–*Cl* kompleksi, kas tālāk tika izmantoti *CMA* atvasinājumu sintēzē. Izmantojot dažādus karbazola atvasinājumu ligandus, tika iegūta astoņu savienojumu sērija: **32a**, **33a** un **34a** ar karbazola (*Cbz*) ligandu, **32b**, **33b** un **34b** ar 1,8-dimetilkarbazola (*MeCbz*) ligandu, **34c** ar 3,6-di-*terc*-butilkarbazola (*tBuCbz*) un **34d** ar 3,6-di-*terc*-butil-1,8-dimetilkarbazola (*MetBuCbz*) ligandu. Savienojumi cietajā fāzē ir stabili, uzglabājot gaisā, un ar vidēji labu šķīdību organiskajos šķīdinātājos, piemēram, toluolā, hlorbenzolā, dihlorometānā un THF. Savienojumu šķīdību ievērojami uzlabo *terc*-butilgrupas. Kā interesants izņēmums jānosauc savienojums **34b**, kuram istabas temperatūrā ir ļoti zema šķīdība organiskajos šķīdinātājos.



### 3.4. shēma. Uz 1,3-tiazol-2-ilidēna karbēna fragmenta bāzēto Cu(I) CMA atvasinājumu sintēze.

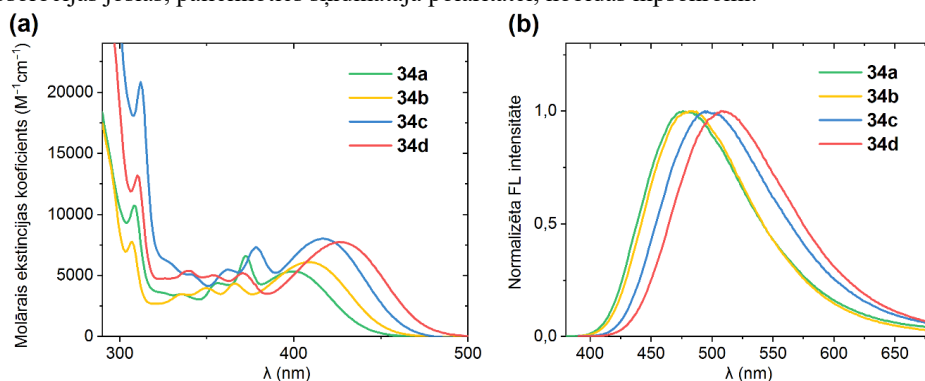
(a) CuCl, NaOtBu, THF; (b) karbazola atvasinājums, KOtBu, THF.

Savienojumiem raksturīga praktiski lineāra ģeometrija pie kompleksveidotāja metāla atoma un koplānārs karbazolīda un karbēna ciklu novietojums (3.5. att.). Dažādas strukturālās deformācijas ievieš aizvietotāji pie karbazolīda liganda (1,8-dimetilgrupas), kā arī pie 1,3-tiazol-2-ilidēna cikla (4-fenilgrupa). 1,8-Dimetilgrupas pie karbazolīda liganda izraisa atgrūšanos no *Dipp* grupas, pagriežot  $\alpha$  stēriski neaizsegtā sēra atoma virzienā, kā arī pagarinot Cu-N un Cu-C<sub>karbēns</sub> saišu garumus. Savukārt 4-fenilgrupa pie karbēna cikla izraisa *Dipp* ( $\alpha\gamma$ ) un karbazolīda ( $\alpha\beta$ ) plakņu pagriešanos attiecībā pret karbēna cikla plakni. Attiecīgās grupas ievieš ne tikai strukturālās deformācijas, bet arī samazina molekulas konformacionālo brīvību, ierobežojot *Dipp*, 4-fenilgrupas un karbazolīda liganda rotācijas iespējas. Savienojuma **34b** zemā šķīdība varētu būt tieši saistīta ar rigīdo molekulāro struktūru, kas paaugstina molekulas tendenci veidot vāji šķīstošus kristālus.



3.5. att. Savienojumu **33a** (a), **32b** (b) un **34d** (c) rentgenstruktūras un galvenie struktūru raksturojošie parametri.

Līdzīgi kā ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizēto *CMA* gadījumā, arī 1,3-tiazol-2-ilidēna atvasinājumiem toluola šķīdumā apgabālā no 300 nm līdz 380 nm novērojamas karbazolīda liganda lokālo  $\pi$ - $\pi^*$  pāreju *UV-Vis* absorbcijas joslas (3.6. att., a). Savukārt kompleksu zemākās enerģijas absorbcijas joslas ir atbilstošas *CT* pārejai, kuras intensitāte ir ievērojami lielāka nekā fenilsulfonilfunkcionalizētajiem *CMA* atvasinājumiem, sasniedzot molārās ekstincijas koeficientu  $8,0 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$  savienojuma **34c** gadījumā. *CT* absorbcijas maksimuma novietojums ir atkarīgs no aizvietotājiem pie karbazolīda liganda. Pievienojot karbazolīda ligandam vāji elektrondonorās metil- vai *tert*-butilgrupas, novērojama neliela absorbcijas maksimuma batohroma nobīde. Raksturīgi *CMA* tipa savienojumiem, kompleksu *CT* absorbcijas joslas, palielinoties šķīdinātāja polaritātei, nobīdās hipsohromi.<sup>[40]</sup>



3.6. att. (a) Savienojumu **34a–d** *UV-Vis* absorbcija toluolā ( $10^{-5} \text{ M}$ ); (b) savienojumu **34a–d** fotoluminiscence *PMMA* filmā (5 % masas koncentrācija).

Savienojumu toluola šķīdumu un plāno amorfo kārtiņu (*PMMA*, 5 % izstarotāja masas koncentrācija) luminiscences raksturlielumi apkopoti 3.2. tabulā. Izstarošana norisinās no *CT* ierosinātā stāvokļa. Līdzīgi kā *UV-Vis* absorbcijas gadījumā, luminiscences maksimuma novietojums ir atkarīgs no aizvietotājiem pie karbazolīda liganda (3.6. att., b). Salīdzinot ar kompleksu šķīdumiem, cietajā fāzē novērojama  $\Phi_{PL}$  palielināšanās un luminiscences maksimuma hipsohroma nobīde. Cietajā fāzē novērojama korelācija starp kompleksu struktūru un  $k_r$ . Kompleksiem ar 1,8-dimetilaizvietotu karbazolīda ligandu  $k_r$  ir 1,1–1,6 reizes lielāka nekā struktūras analogiem ar 1,8 pozīcijās neaizvietotu karbazolīdu. Turklāt vislielākās  $k_r$  vērtības ir kompleksiem **34b** un **34d**, kuriem bez 1,8-dimetilaizvietota karbazolīda ir 4-fenilaizvietots 1,3-tiazol-2-ilidēna cikls. Tādēļ var secināt, ka karbazolīda liganda rotācijas ierobežošana palielina  $k_r$  vērtības.

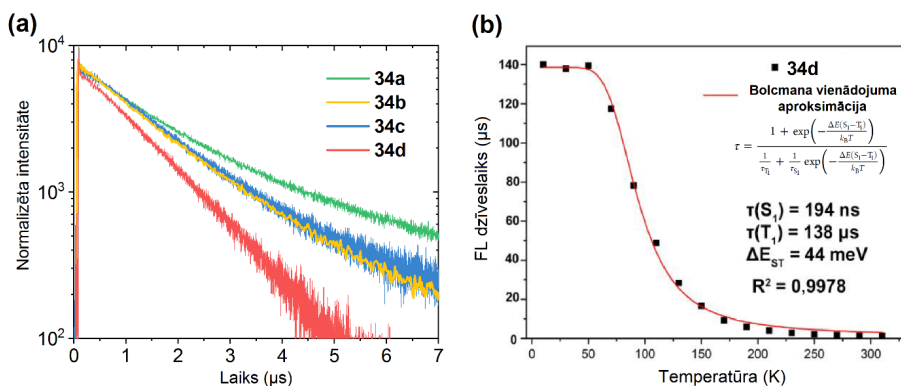
3.2. tabula

1,3-Tiazol-2-ilidēna karbēna Cu(I) *CMA* atvasinājumu luminiscences raksturlielumi

Savien.	$\lambda_{\max em}^a$ , nm	$\Phi_{PL}^a$	$\lambda_{\max em}^b$ , nm	$\Phi_{PL}^b$	$\tau^b$ , μs	$k_r^b$ , $\times 10^5 s^{-1}$	$k_{nr}^b$ , $\times 10^5 s^{-1}$
<b>32a</b>	511	0,37	471	0,74	2,6	2,8	1,0
<b>32b</b>	517	0,42	478	0,82	1,9	4,3	0,9
<b>33a</b>	507	0,41	467	0,68	1,9	3,6	1,6
<b>33b</b>	513	0,79	474	0,84	2,1	4,0	0,8
<b>34a</b>	521	0,39	479	0,71	2,1	3,4	1,4
<b>34b</b>	527	0,23	484	0,78	1,6	4,9	1,4
<b>34c</b>	549	0,73	499	0,73	1,6	4,6	1,7
<b>34d</b>	554	0,76	509	0,86	1,2	7,2	1,2

<sup>a</sup> Luminiscence, toluola šķīdums. <sup>b</sup> Luminiscence, *PMMA* filma (5 % masas koncentrācija).

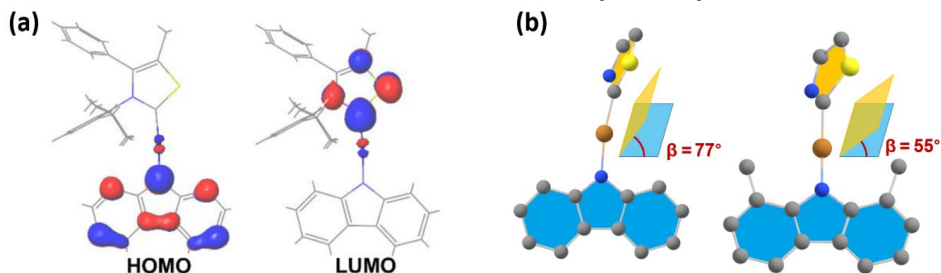
Savienojumiem *PMMA* filmās novērojama monoeksponenciāla fotoluminiscences dzīveslaika kinētika ar  $\tau_{PL}$  robežās no 1,2 μs līdz 2,6 μs (3.7. att., a). Visiem sērijas savienojumiem, izņemot **34d**, dzesējot paraugu, parādās izstarošana no karbazolīda lokālā tripleta ierosinātā stāvokļa (<sup>3</sup>*LE*). Līdzīgi kā ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizēto *CMA* gadījumā, luminiscence no <sup>3</sup>*LE* ir izskaidrojama ar *PMMA* matricas rigidifikāciju un tās izraisītu *CT* līmeņu destabilizāciju. Savienojums **34d** šajā gadījumā ir izņēmums, jo tā *CT* līmenis pēc enerģijas ir nobīdīts pārāk tālu no <sup>3</sup>*LE* līmeņa. Tādēļ savienojumam **34d** visā temperatūru apgabālā no  $T_{ist}$  līdz 10 K ir raksturīga tikai *CT* izstarošanas josla, kuras maksimumam pie pakāpeniskas dzesēšanas novērojama hipsohromā nobīde. Paraugu dzesējot, novērojams arī  $\tau_{PL}$  pieaugums līdz 140 μs pie 10 K (3.7. att., b), kas liecina par *CT* izstarošanas *TADF* dabu. Ja istabas temperatūrā ir novērojama *TADF* no *S*<sub>1</sub> līmeņa, tad, pakāpeniski atdzesējot paraugu, pieaug fosforescences intensitāte no *T*<sub>1</sub> līmeņa, līdz 50 K temperatūrā izstarošana notiek praktiski tikai no *T*<sub>1</sub> līmeņa. Attiecinot  $\tau_{PL}$  atkarību no temperatūras pret pārveidotu Bolcmana vienādojumu<sup>[52]</sup> (3.7. att., b), tika noteikta  $\Delta E_{ST}$ , kas savienojumam **34d** ir 0,044 eV.



3.7. att. (a) Savienojumu **34a–d** fotoluminiscences kinētika, *PMMA* filma (5 % masas koncentrācija); (b) savienojuma **34d** fotoluminiscences dzīves laika atkarības no temperatūras attiecināšana pret pārveidotu Bolcmana vienādojumu, *PMMA* filma (5 % masas koncentrācija).

Lai izpētītu luminiscences mehānismu un izprastu stērisko efektu ietekmi uz luminiscences īpašībām, kompleksiem **34a** un **34b** tika veikti *TD-DFT* aprēķini (*Dr. chem. G. Baryshnikov*). Aprēķinu rezultātā tika noskaidrots, ka savienojumiem *HOMO* atrodas uz karbazolīda liganda, savukārt *LUMO* – uz 1,3-tiazol-2-ilidēna fragmenta (3.8. att., a). Tādēļ pārejai uz  $S_1$  ierosināto stāvokli ir *LLCT* daba. Gan *HOMO*, gan *LUMO* ir neliels metāla atoma ieguldījums, tāpēc palielinās gan  $S_0 \rightarrow S_1$  pārejas oscilatora spēks, gan  $\Delta E_{ST}$ .

Saskaņā ar *TD-DFT* aprēķiniem, 1,3-tiazol-2-ilidēna un karbazolīda liganda ciklu plaknes ir praktiski koplānāras pamatstāvoklī  $S_0$  un  $T_1$  ierosinātajā stāvoklī. Savukārt  $S_1$  ierosinātajā stāvoklī šīm plaknēm ir tendence ieņemt perpendikulāru novietojumu (3.8. att., b), savienojuma **34a** gadījumā ieņemot pagriešanās leņķi  $\alpha\beta = 77^\circ$ . Tikmēr 1,8-dimetilgrupu un *Dipp* grupu stēriskās mijiedarbības dēļ karbazolīda liganda pagriešanās savienojumā **34b** ir traucēta, tādēļ pagriešanās leņķis ir mazāks ( $\alpha\beta = 55^\circ$ ). Šī iemesla dēļ pārejas  $S_1 \rightarrow S_0$  aprēķinātais oscilatora spēks savienojumam **34b** ir divas reizes lielāks nekā **34a**, kas noved arī pie divreiz ātrākas aizkavētās fluorescences. Tādējādi stēriski apjomīgo grupu mijiedarbība palielina radiatīvo procesu ātruma konstanti 1,3-tiazol-2-ilidēna *CMA* atvasinājumu sērijā.



3.8. att. (a) *HOMO* un *LUMO*, savienojums **34a**,  $S_0$  ģeometrija; (b) divplakņu kakta leņķi starp 1,3-tiazol-2-ilidēna un karbazolīda liganda ciklu plaknēm savienojumos **34a** un **34b**,  $S_1$  ģeometrija.

Savienojums **34d** cietajā fāzē uzrāda gan visaugstāko  $\Phi_{PL}$ , gan lielāko  $k_r$ , tāpēc tas kopā ar struktūras analogu **34c** tika izvēlēts *OLED* izveidei (*Dr. C. H. Chang*). No četriem izstarojošā slāņa matricas materiāliem (*CBP*, *mCBP*, *mCP* un *DPEPO*) kā visefektīvākais tika izvēlēts *mCBP*. *OLED* izveidei izmantota šāda struktūra – *ITO/TAPC* (35 nm)/*TCTA* (5 nm)/izstarojošais slānis (25 nm)/*TmPyPB* (50 nm)/*LiF* (1,5 nm)/*Al* (150 nm) ar izstarotāja masas koncentrāciju izstarojošā slānī 1 %, 5 %, 10 % un 20 %. Izstarojošais slānis tika pagatavots ar vakuuma uzklāšanas metodi. Visaugstākos veiktspējas parametrus uzrādīja ierīce, kurā kā izstarotājs izmantots savienojums **34c** 10 % masas koncentrācijā, sasniedzot 16,5 % ārējo kvantu efektivitāti un 44215  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$  maksimālo spožumu (3.3. tab.).

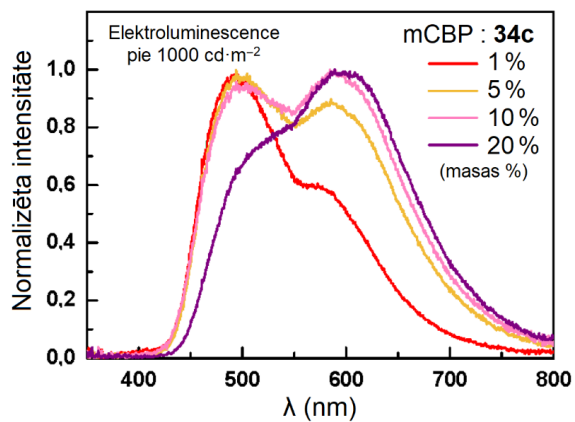
Savienojumam **34c** elektroluminiscences spektrā novērojamas divas izteiktas izstarošanas joslas ar maksimumiem pie 495 nm un 600 nm (3.9. att.). Turklāt, palielinoties izstarotāja koncentrācijai, izstarošanas joslas pie 600 nm relatīvā intensitāte pret izstarošanas joslu pie 495 nm pieaug. Elektroluminiscence pie 495 nm tiek skaidrota ar **34c** *TADF* izstarošanu, savukārt elektroluminiscence pie 600 nm varētu būt saistīta ar savienojuma **34c** dimēru izstarošanu, citiem vārdiem, eksimēru elektroluminiscenci. Rezultātā iegūts ļoti plats elektroluminiscences spektrālais profils, kas ir pielietojams baltās gaismas *OLED* izveidei. Savienojumam **34d** eksimēru elektroluminiscence ir novērojama daudz mazākā mērā nekā **34c**. Šajā gadījumā 1,8-dimetilgrupu ierosinātie stēriskie efekti samazina savienojuma **34d** iespējas izstarojošajā slānī veidot dimērus.

3.3. tabula

Savienojumu **34c** un **34d** *OLED* raksturlielumi

Izstarojošais slānis	$V_{\text{on}}^a$ , V	$L_{\text{max}}$ , $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$	$\eta_{\text{ext}}^b$ , %	$\eta_c^c$ , $\text{cd}\cdot\text{A}^{-1}$	$\eta_p^d$ , $\text{lm}\cdot\text{W}^{-1}$
<b>34c:mCBP</b>					
1 %	3,8	13542	10,3/7,0 <sup>e</sup>	22,7/15,4 <sup>e</sup>	19,8/9,3 <sup>e</sup>
5 %	3,6	17839	13,7/9,8	25,9/18,6	22,3/11,6
10 %	3,5	44215	16,5/16,1	34,1/33,1	27,1/23,6
20 %	3,7	41695	15,7/14,6	26,0/25,5	20,2/17,0
<b>34d:mCBP</b>					
1 %	3,7	35947	12,9/10,6	31,5/25,8	25,4/17,0
5 %	3,6	42773	12,2/11,6	31,9/30,4	26,0/20,4
10 %	3,8	36478	9,2/9,1	21,7/21,6	15,5/13,2
20 %	3,8	37183	5,9/5,8	14,8/13,4	9,4/8,6

<sup>a</sup> Spriegums, pie kura iekārtas spilgtums ir 1  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ . <sup>b</sup> *OLED* ārējā kvantu efektivitāte. <sup>c</sup> Strāvas efektivitāte. <sup>d</sup> Jaudas efektivitāte. <sup>e</sup> Maksimālās sasniegtās vērtības un vērtības noteiktas pie 100  $\text{cd}\cdot\text{m}^{-2}$ .



3.9. att. Savienojuma **34c** elektroluminiscences spektri pie  $1000 \text{ cd}\cdot\text{m}^{-2}$  spožuma dažādām izstarotāja koncentrācijām.

Oriģinālpublikācijas par šajā nodaļā aprakstītajiem pētījumiem – promocijas darba 3.–6. pielikumā.



## SECINĀJUMI

1. Organisko izstarotāju funkcionalizēšana ar tritilgrupām ir izmantojama, lai iegūtu luminiscentus materiālus, kas no viegli gaistošiem šķīdinātājiem veido morfoloģiski stabilas amorfās plānās kārtiņas. Tas ļauj iegūtus savienojumus lietot *OLED* iekārtu izgatavošanai ar rotācijas pārklāšanas metodi.
2. Tritilgrupas traucē lādiņnesēju pārnesei uz izstarotāja molekulām, tādējādi samazinot elektroluminiscences efektivitāti.
3. Demonstrētajiem ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizētajiem un 1,3-tiazol-2-ilidēna karbēna fragmentu saturošajiem *CMA* tipa Cu(I) kompleksiem cietajā fāzē novērojama efektīva fotoluminiscence ar augstu  $\Phi_{PL}$  un dažu mikrosekunžu dzīves laiku.
4. Ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizēto *CMA* atvasinājumu sērijā *TADF* tiek īstenota ar caurtelpas (*through-space*) lādiņa pārnese mehānismu. Zemas  $\Delta E_{ST}$  vērtības kombinācijā ar metāla atoma nodrošināto spina-orbītas sadarbību veicina efektīvu un ātru *TADF* tipa izstarošanu.
5. Stēriskie efekti ietekmē pētīto *CMA* atvasinājumu fotofizikālās īpašības. Ar fenilsulfonilgrupām funkcionalizēto *CMA* savienojumu sērijā karbazolīda liganda 1,8-dimetilgrupu stēriskie efekti noved pie labvēlīgāka D un A fragmentu savstarpējā novietojuma, tādējādi palielinot radiatīvo procesu konstanti. Savukārt 1,3-tiazol-2-ilidēna *CMA* atvasinājumu sērijā radiatīvos procesus veicina stēriski apjomīgo grupu mijiedarbība, kas samazina karbazolīda liganda pagriešanos ierosinātajā  $S_1$  stāvoklī.
6. 1,3-Tiazol-2-ilidēna *CMA* atvasinājumu sērijā novērojama efektīva eksimēru elektroluminiscence, kas var tikt izmantota baltu gaismu izstarojošu *OLED* izveidē.

## LITERATŪRAS SARAKSTS

- [1] B. Geffroy, P. le Roy, C. Prat, *Polym. Int.* **2006**, *55*, 572–582.
- [2] F. So, J. Kido, P. Burrows, *MRS Bull.* **2008**, *33*, 663–669.
- [3] S. Wang, H. Zhang, B. Zhang, Z. Xie, W.-Y. Wong, *Mater. Sci. Eng. R Reports* **2020**, *140*, 100547.
- [4] R. Karlicek, C. C. Sun, G. Zissis, R. Ma, *Handbook of Advanced Lighting Technology*, Springer International Publishing, Cham, **2017**.
- [5] L. Duan, L. Hou, T.-W. Lee, J. Qiao, D. Zhang, G. Dong, L. Wang, Y. Qiu, *J. Mater. Chem.* **2010**, *20*, 6392–6407.
- [6] Y. Zou, S. Gong, G. Xie, C. Yang, *Adv. Opt. Mater.* **2018**, *6*, 1800568.
- [7] L. Xiao, Z. Chen, B. Qu, J. Luo, S. Kong, Q. Gong, J. Kido, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 926–952.
- [8] Y. Im, M. Kim, Y. J. Cho, J. A. Seo, K. S. Yook, J. Y. Lee, *Chem. Mater.* **2017**, *29*, 1946–1963.
- [9] C. W. Tang, S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.* **1987**, *51*, 913–915.
- [10] J. Bauri, R. B. Choudhary, G. Mandal, *J. Mater. Sci.* **2021**, *56*, 18837–18866.
- [11] C. Zhong, C. Duan, F. Huang, H. Wu, Y. Cao, *Chem. Mater.* **2011**, *23*, 326–340.
- [12] J.-H. Jou, S. Kumar, A. Agrawal, T.-H. Li, S. Sahoo, *J. Mater. Chem. C* **2015**, *3*, 2974–3002.
- [13] T. Chatterjee, K.-T. Wong, *Adv. Opt. Mater.* **2019**, *7*, 1800565.
- [14] H. Yersin, A. F. Rausch, R. Czerwieńiec, T. Hofbeck, T. Fischer, *Coord. Chem. Rev.* **2011**, *255*, 2622–2652.
- [15] K.-L. Wong, J.-C. G. Bünzli, P. A. Tanner, *J. Lumin.* **2020**, *224*, 117256.
- [16] S. Ghosh, S. Mandal, C. Banerjee, V. G. Rao, N. Sarkar, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 9482–9491.
- [17] G. Hong, X. Gan, C. Leonhardt, Z. Zhang, J. Seibert, J. M. Busch, S. Bräse, *Adv. Mater.* **2021**, *33*, 2005630.
- [18] K. Mori, T. P. M. Goumans, E. van Lenthe, F. Wang, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16*, 14523–14530.
- [19] M. Y. Wong, E. Zysman-Colman, *Adv. Mater.* **2017**, *29*, 1605444.
- [20] T. Huang, W. Jiang, L. Duan, *J. Mater. Chem. C* **2018**, *6*, 5577–5596.
- [21] K. Traskovskis, I. Mihailovs, A. Tokmakovs, A. Jurgis, V. Kokars, M. Rutkis, *J. Mater. Chem.* **2012**, *22*, 11268–11276.
- [22] K. Traskovskis, K. Lazdovica, A. Tokmakovs, V. Kokars, M. Rutkis, *Dye. Pigment.* **2013**, *99*, 1044–1050.
- [23] E. Zarins, K. Balodis, A. Ruduss, V. Kokars, A. Ozols, P. Augustovs, D. Saharovs, *Opt. Mater.* **2018**, *79*, 45–52.
- [24] I. R. Laskar, T.-M. Chen, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 111–117.
- [25] T. Giridhar, W. Cho, Y.-H. Kim, T.-H. Han, T.-W. Lee, S.-H. Jin, *J. Mater. Chem. C* **2014**, *2*, 9398–9405.
- [26] J.-H. Jang, M. J. Kim, H. U. Kim, S. B. Lee, J. Lee, D.-H. Hwang, *J. Nanosci.*

- Nanotechnol.* **2016**, *16*, 8580–8584.
- [27] X. Jiang, J. Peng, J. Wang, X. Guo, D. Zhao, Y. Ma, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8*, 3591–3600.
- [28] S. E. Zieger, A. Steinegger, I. Klimant, S. M. Borisov, *ACS Sensors* **2020**, *5*, 1020–1027.
- [29] T. Giridhar, W. Cho, J. Park, J.-S. Park, Y.-S. Gal, S. Kang, J. Y. Lee, S.-H. Jin, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 2368–2378.
- [30] J. Li, R. Wang, R. Yang, W. Zhou, X. Wang, *J. Mater. Chem. C* **2013**, *1*, 4171–4179.
- [31] R. Wang, D. Liu, H. Ren, T. Zhang, X. Wang, J. Li, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 15494–15500.
- [32] C. Fan, L. Zhu, B. Jiang, Y. Li, F. Zhao, D. Ma, J. Qin, C. Yang, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 19134–19141.
- [33] J.-H. Choi, C.-H. Jung, J. Y. Kwon, H.-J. Cho, J. Lee, J.-I. Lee, H.-Y. Chu, D.-H. Hwang, *Synth. Met.* **2009**, *159*, 1517–1521.
- [34] M. A. Baldo, S. Lamansky, P. E. Burrows, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **1999**, *75*, 4–6.
- [35] M. G. Colombo, T. C. Brunold, T. Riedener, H. U. Guedel, M. Fortsch, H.-B. Buergi, *Inorg. Chem.* **1994**, *33*, 545–550.
- [36] Q. Zhang, B. Li, S. Huang, H. Nomura, H. Tanaka, C. Adachi, *Nat. Photonics* **2014**, *8*, 326–332.
- [37] M. Cai, M. Auffray, D. Zhang, Y. Zhang, R. Nagata, Z. Lin, X. Tang, C.-Y. Chan, Y.-T. Lee, T. Huang, X. Song, Y. Tsuchiya, C. Adachi, L. Duan, *Chem. Eng. J.* **2021**, *420*, 127591.
- [38] D. Di, A. S. Romanov, L. Yang, J. M. Richter, J. P. H. Rivett, S. Jones, T. H. Thomas, M. Abdi Jalebi, R. H. Friend, M. Linnolahti, M. Bochmann, D. Credgington, *Science* **2017**, *356*, 159–163.
- [39] R. Hamze, S. Shi, S. C. Kapper, D. S. Muthiah Ravinson, L. Estergreen, M.-C. Jung, A. C. Tadle, R. Haiges, P. I. Djurovich, J. L. Peltier, R. Jazzar, G. Bertrand, S. E. Bradforth, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 8616–8626.
- [40] R. Hamze, J. L. Peltier, D. Sylvinson, M. Jung, J. Cardenas, R. Haiges, M. Soleilhavoup, R. Jazzar, P. I. Djurovich, G. Bertrand, M. E. Thompson, *Science* **2019**, *363*, 601–606.
- [41] S. Shi, M. C. Jung, C. Coburn, A. Tadle, D. Sylvinson M. R., P. I. Djurovich, S. R. Forrest, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141*, 3576–3588.
- [42] S. Leuthäuffer, D. Schwarz, H. Plenio, *Chem. - A Eur. J.* **2007**, *13*, 7195–7203.
- [43] O. Santoro, A. Collado, A. M. Z. Slawin, S. P. Nolan, C. S. J. Cazin, *Chem. Commun.* **2013**, *49*, 10483–10485.
- [44] R. Hamze, M. Idris, D. S. Muthiah Ravinson, M. C. Jung, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *Front. Chem.* **2020**, *8*.
- [45] T. Li, D. S. Muthiah Ravinson, R. Haiges, P. I. Djurovich, M. E. Thompson, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 6158–6172.
- [46] A. S. Romanov, M. Linnolahti, M. Bochmann, *Dalt. Trans.* **2021**, *50*, 17156–17164.
- [47] M. Gernert, L. Balles-Wolf, F. Kerner, U. Müller, A. Schmiedel, M. Holzapfel, C. M. Marian, J. Pflaum, C. Lambert, A. Steffen, *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142*, 8897–8909.

- [48] P. K. Samanta, D. Kim, V. Coropceanu, J.-L. Brédas, *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, *139*, 4042–4051.
- [49] A. J. Lees, *Comments Inorg. Chem.* **1995**, *17*, 319–346.
- [50] J. Hossain, R. Akhtar, S. Khan, *Polyhedron* **2021**, *201*, 115151.
- [51] I. Piel, M. D. Pawelczyk, K. Hirano, R. Fröhlich, F. Glorius, *European J. Org. Chem.* **2011**, *2011*, 5475–5484.
- [52] R. Czerwieniec, J. Yu, H. Yersin, *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 8293–8301.

## PATEICĪBAS

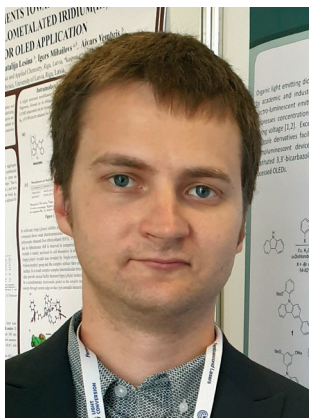
Liels paldies kolēģiem par ieguldījumu promocijas darba tapšanā!

- *Dr. chem.* Kasparam Traskovskim un *Dr. chem.* Valdim Kokaram par promocijas darba vadīšanu;
- Lietišķās ķīmijas institūta kolektīvam par atbalstu darba sagatavošanā;
- *Dr. chem.* Baibai Turovscai un *Dr. phys.* Sergejam Beļakovam par savienojumu cikliskās voltametrijas analīzi un rentgenstruktūranalīzi;
- Latvijas Universitātes Cietvielu fizikas institūta Organisko materiālu laboratorijas kolektīvam *Dr. phys.* Aivara Vembra vadībā par ieguldījumu *OLED* sagatavošanā un dažādu mērījumu veikšanā;
- starptautiskajiem sadarbības partneriem par ieguldījumu *OLED* sagatavošanā un *DFT* aprēķiniem;
- Laurai Drunkai par manuskripta labošanu.

Armands Rudušs

Promocijas darba pētījumi izstrādāti, pateicoties LZP projekta Nr. Izp-2019/1-0231 un RTU doktorantūras granta Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes doktorantiem finansējumam.

Šis darbs izstrādāts ar Eiropas Sociālā fonda atbalstu darbības programmas «Izaugsme un nodarbinātība» 8.2.2. specifiskā atbalsta mērķa «Stiprināt augstākās izglītības institūciju akadēmisko personālu stratēģiskās specializācijas jomās» projekta Nr. 8.2.2.0/20/I/008 «Rīgas Tehniskās universitātes un Banku augstskolas doktorantu un akadēmiskā personāla stiprināšana stratēģiskās specializācijas jomās» ietvaros.



**Armands Rudušs** dzimis 1992. gadā Limbažos. Rīgas Tehniskajā universitātē ieguvis bakalaura (2015) un maģistra (2017) grādu ķīmijas tehnoloģijā. Darba gaitas sācis RTU Materiālzinātnes un lietišķās ķīmijas fakultātes Lietišķās ķīmijas institūtā (MLĶF LĶI) 2014. gadā vecākā laboranta zinātniskajā darbā amatā. Paralēli darbam un studijām ķīmijas nozarē studējis Latvijas Universitātē, iegūstot otrā līmeņa profesionālo augstāko izglītību un skolotāja kvalifikāciju (2021). No 2020. līdz 2022. gadam strādājis par ķīmijas un ģeogrāfijas skolotāju Ādažu vidusskolā. Zinātniskās intereses saistītas ar fotonikā lietojamu organisko materiālu sintēzi un pētījumiem. Patlaban ir MLĶF LĶI pētnieks.