



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentus turinčių elektroaktyvių
junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir
savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Domantas Lekavičius

Projekto autorius

Doc. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentus turinčių elektroaktyvių
junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir
savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Domantas Lekavičius

Projekto autorius

Doc. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

M. d. dr. Rita Butkutė

Recenzentė

Kaunas, 2025



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Domantas Lekavičius

Pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentus turinčių elektroaktyvių junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Domantas Lekavičius

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:

Cheminės technologijos fakulteto dekanė
prof. dr. V. Kitrytė-Syrpa

Suderinta:

Polimerų chemijos ir technologijos katedra
Vedėjas doc. dr. A. Bučinskas

Dekanės potvarkis Nr. V25-02-22
2025 m. gegužės 20 d.

2025 m. kovo mėn. 2 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentus turinčių elektroaktyvių junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – ištirti efektyviems, organiniams šviesos diodams skirtų, pirido[2,3-*b*]pirazinil- elektronakceptorinį fragmentą turinčių, elektroaktyvių junginių savybių priklausomybę nuo struktūros.

Uždaviniai:

1. susintetinti keturis pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentą turinčius junginius su skirtingais elektrondonoriniais pakaitais;
2. ištirti junginių termines, elektrochemines, fotoelektrines ir fotofizikines savybes;
3. sukonstruoti organinius šviesos diodus, jų struktūroje naudojant susintetintus pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentą turinčius junginius;
4. sudaryti 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) rekomendacinio pobūdžio technologinę schemą;

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanos 2024 m. kovo 06 d. potvarkiu Nr. V25-02-10 patvirtintuose „Pirmosios pakopos studijų programos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos studijų programos Chemijos inžinerija baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

Doc. dr. Rasa Keruckienė

2025-03-02

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau:

Domantas Lekavičius

2025-03-02

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Lekavičius, Domantas. Pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentus turinčių elektroaktyvių junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė doc. dr. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: pirido[2,3-*b*]pirazinas, organiniai šviesos diodai, karbazolas, fentiazinas.

Kaunas, 2025. 67 p.

Santrauka

Susintetinti keturi elektroaktyvūs junginiai, turintys pirido[2,3-*b*]pirazino akceptorinius fragmentus. Ištirta jų savybių priklausomybė nuo struktūros bei panaudojimo galimybės. Dėl palankių savybių taikymui optoelektronikoje, kaip elektrondonoriniai fragmentai pasirinkti karbazolas ir fentiazinas. Produktų sintezė atlikta pagal Buchwald'o–Hartwig'o metodiką. Galutinių junginių struktūros patvirtintos anglies (^{13}C) ir vandenilio (^1H) branduolių magnetinio rezonanso (BMR) ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijos (FTIR) metodais, o molekulinės masės – masių spektrometrijos (MS) metodu.

Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad visi junginiai yra termiškai stabilūs, nustatytos jų skilimo temperatūros. Junginių, su vienu karbazolo arba fentiazino elektrondonoriniu fragmentu, 5 % masės nuostolių temperatūros atitinkamai yra 345 ir 329 °C, o su dviem – 434 °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad visi junginiai yra morfologiškai stabilūs. Junginys, turintis du fentiazino fragmentus, bei abu junginiai, turintys po vieną karbazolo arba fentiazino fragmentą, pasižymėjo tik stiklėjimo virsmu (atitinkamai ties 134, 89, 82 °C). Du karbazolo fragmentus turinčiam produktui užfiksuoti stiklėjimo (155 °C), lydymosi (310 °C) ir kristalizacijos (249 °C) virsmai. Optiniu profilometru nustatyta, kad visi junginiai geba formuoti mažo paviršiaus šiurkštumo amorfinius sluoksnius (molekulinius stiklus).

Ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais nustatytos junginių jonizacijos potencialų vertės (atitinkamai 5,31–5,54 ir 5,25–5,55 eV) yra suderinamos su kitų OLED sluoksnių vertėmis. Visi junginiai yra elektrochemiškai stabilūs. Monopakeistiems junginiams būdinga grįžtama, o dipakeistiems – kvazigrįžtama oksidacija.

Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopijos metodu nustatyta, kad junginių tolueno tirpalai sugeria spinduliuotę iki 500 nm, o sluoksniai iki 650 nm. Fluorescencinės spektroskopijos metodu nustatyti junginių tolueno tirpalų (468–652 nm) ir sluoksnių (505–663 nm) emisijos bangų maksimumai. Junginių tolueno tirpalai geba spinduliuoti mėlyną–raudoną, o sluoksniai – žalią–raudoną šviesą. Atlikus temperatūrinę emisijos analizę ir apskaičiavus energijos skirtumą tarp singuletinės ir tripletinės būsenų (0,16–0,38 eV), nustatyta, kad junginiams būdinga termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.

Įvertinus tirtas savybes, padaryta išvada, kad visi junginiai gali būti panaudoti OLED emisiniame sluoksnyje. Sukonstravus OLED, pasiektas aukštas (18 %) išorinis kvantinis našumas.

Taip pat sudaryta 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) technologinė schema.

Lekavičius, Domantas. Synthesis and Investigation of the Properties of Pyrido[2,3-*b*]pyrazine-based Electroactive Compounds for Organic Light Emitting Diodes. Master's Final Degree Project / supervisor Assoc. Prof. Dr. Rasa Keruckienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: pyrido[2,3-*b*]pyrazine, organic light-emitting diodes, carbazole, phenothiazine.

Kaunas, 2025. 67 p.

Summary

Four electroactive compounds containing pyrido[2,3-*b*]pyrazine acceptor fragments were synthesised. Their properties-structure dependence, and potential applications were investigated. Due to their favourable properties for optoelectronic applications, carbazole and phenothiazine were chosen as electron-donating fragments. The compounds were synthesised using the Buchwald-Hartwig cross-coupling reaction. The structures of the final compounds were confirmed by ^{13}C and ^1H nuclear magnetic resonance and FTIR, while molecular weights were determined by MS.

Thermogravimetric analysis showed that all compounds are thermally stable, and their decomposition temperatures were determined. The 5 % weight loss temperatures of the compounds with one carbazole or phenothiazine fragment are 345 and 329 °C, respectively, and 434 °C for the compounds with two donor fragments. All compounds were found to be morphologically stable by differential scanning calorimetry. The compound containing two phenothiazine fragments and both compounds containing one carbazole or one phenothiazine fragment exhibited only glass transition (at 134, 89, and 82 °C, respectively). The product containing two carbazole fragments showed glass (155 °C), melting (310 °C), and crystallisation (249 °C) transitions. By analysis via an optical profilometer, it was confirmed that all compounds were capable of forming amorphous layers with a low surface roughness.

The ionisation potentials of the compounds, determined by cyclic voltammetry and photoemission yield spectroscopy in air (5,31–5,54 eV and 5,25–5,55 eV, respectively), are compatible with the typical values of other OLED layers. All compounds are electrochemically stable. Monosubstituted compounds exhibit reversible oxidation, while disubstituted ones show quasi-reversible oxidation.

UV-Vis spectroscopy showed that the toluene solutions of compounds absorb light up to 500 nm and thin films up to 650 nm. The emission maxima of the toluene solutions (468–652 nm) and thin films (505–663 nm) of compounds were determined via fluorescence spectroscopy. The toluene solutions emit blue to red light, while the films emit green to red light. Temperature-dependent emission analysis and the calculated singlet-triplet energy gaps (0,16–0,38 eV) confirmed that the compounds exhibit thermally activated delayed fluorescence.

Based on the evaluated properties, it was concluded that all compounds are suitable for use in the emissive layer of OLEDs. Upon constructing OLEDs, a high external quantum efficiency (18 %) was achieved.

A technological scheme was also developed for 10,10'-(pyrido[2,3-*b*]pyrazine-2,3-diylbis(4,1-phenylene))bis(10*H*-phenothiazine).

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	11
Įvadas.....	14
1. Literatūros apžvalga	15
1.1. Organiniai šviesą skleidžiantys diodai ir jų pritaikymas	15
1.1.1. NIR–OLED.....	15
1.1.2. OLED struktūra ir veikimo principas	15
1.1.3. OLED emisinis sluoksnis, jo struktūra.....	17
1.2. Liuminescencijos tipai ir pirmosios spinduolių kartos	18
1.2.1. Fluorescencija.....	18
1.2.2. Fosforescencija	19
1.3. Naujos kartos spinduoliai	19
1.3.1. Termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF)	19
1.3.2. Hiperfluorescencija.....	20
1.4. OLED kartų palyginimas.....	22
1.5. Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazino junginių panaudojimas OLED gamyboje	23
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	25
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis.....	26
2.1. Aparatūra	26
2.2. Medžiagos.....	28
2.3. Junginių sintezės aprašymas.....	29
2.4. Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazino junginių sintezė.....	33
2.5. Terminės ir morfologinės savybės.....	34
2.6. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės	36
2.7. Fotofizikinės savybės	38
2.8. Elektroliuminescencinės savybės	43
2.8.1. Pirmoji prietaisų serija.....	43
2.8.2. Antroji prietaisų serija	46
2.8.3. Trečioji prietaisų serija	48
2.9. Rezultatų apibendrinimas	51
3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)	52
3.1. Rekomendacinio pobūdžio 10,10'-(pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10 <i>H</i> -fentiazino) gamybos technologinė schema.....	52
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	54
4.1. Naudotos cheminės medžiagos, jų klasifikavimas ir pavojai.	54
4.2. Asmeninės apsaugos priemonės	58
4.3. Priešgaisrinės priemonės	59
Išvados	60
Literatūros sąrašas	61
Mokslinių veiklų sąrašas.....	67

Lentelių sąrašas

1 lentelė. SBPQ junginių fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Modifikuota pagal [34]	24
2 lentelė. Tiriamų junginių terminės charakteristikos	34
3 lentelė. Junginių sluoksnių paviršiaus šiurkštumo vertės	36
4 lentelė. Apskaičiuotos junginių E_{ox} ir IP reikšmės.....	36
5 lentelė. UV / RŠ ir FL spektroskopijos tyrimų rezultatai	38
6 lentelė. Pirmosios prietaisų serijos elektroluminescencijos parametrai	43
7 lentelė. Antrosios prietaisų serijos elektroluminescencijos parametrai	46
8 lentelė. Trečiosios prietaisų serijos elektroluminescencijos parametrai.....	48
9 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos, jų pavojus, klasifikavimas ir įspėjamieji ženklai.....	54

Paveikslų sąrašas

1 pav. OLED struktūra. Modifikuota pagal [5]	16
2 pav. Procesai vykstantys OLED veikimo metu: (I) krūvininkų injekcija, (II) krūvininkų judėjimas, (III) eksitonų formavimasis ir (IV) šviesos emisija. Modifikuota pagal [17]	17
3 pav. Legiruoto OLED emisinio sluoksnio atvaizdavimas. Modifikuota pagal [23]	18
4 pav. Fluorescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]	18
5 pav. Fosforescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]	19
6 pav. TADF atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]	20
7 pav. FWHM grafinis atvaizdavimas [29]	21
8 pav. Hiperfluorescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]	21
9 pav. OLED spinduolių kartų (K) emisijos spektrų palyginimas. Modifikuota pagal [9]	22
10 pav. Hiperfluorescencijos palyginimas su: a) fluorescencija (intensyvumas) ir b) TADF (spalvos grynumas). Modifikuota pagal [9]	22
11 pav. Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazino (A) ir 9 <i>H</i> -karbazolo bei 10 <i>H</i> -fentiazino (D) molekulių struktūros	23
12 pav. PP–DMAC ir PP–PXZ molekulinės struktūros. Modifikuota pagal [33]	23
13 pav. SBPQ junginių serijos molekulinės struktūros. Modifikuota pagal [34]	24
14 pav. SBPQ serijos junginių: a) normalizuoti tolueno tirpalų UV–RŠ absorbcijos ir sluoksnių fluorescencijos / fosforescencijos spektrai, b) normalizuoti tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai. Modifikuota pagal [34]	25
15 pav. 3-(4-Bromofenil)pirido[2,3- <i>b</i>]pirazinas (1)	29
16 pav. 2,3-Bis(4-bromofenil)pirido[2,3- <i>b</i>]pirazinas (2)	29
17 pav. 9-(4-(Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-3-il)fenil)-9 <i>H</i> -karbazolas (3)	30
18 pav. 10-(4-(Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-3-il)fenil)-10 <i>H</i> -fentiazinas (4)	30
19 pav. 9,9'-(Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(9 <i>H</i> -karbazolas) (5)	31
20 pav. 10,10'-(Pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10 <i>H</i> -fentiazinas) (6)	32
21 pav. Sintezės schema	33
22 pav. Tiriamų junginių (3–6): (a) TGA ir (b) DSK antrojo kaitinimo kreivės	34
23 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) bandinių paviršiaus morfologija nustatyta optiniu profilometru	35
24 pav. Junginių (3–6) ciklinės voltamperogramos 0,1 M NBu ₄ PF ₆ / DCM tirpale	36
25 pav. Junginių fotoemisijos ore spektrai	37
26 pav. Skylių (S) ir elektronų (E) judrumo priklausomybė nuo elektrinio lauko vakuume užgarintuose junginių sluoksniuose	37
27 pav. Junginių tolueno tirpalų (a) ir grynos medžiagos sluoksnių (b) absorbcijos spektrai	39
28 pav. Junginių tolueno tirpalų (a) ir grynos medžiagos sluoksnių (b) emisijos spektrai	39
29 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) emisijos gyvavimo trukmės kreivės	40
30 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) Zeonex sluoksnių FL spektrai oro ir bedeguonėje aplinkoje	41
31 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai 77K temperatūroje	42
32 pav. Junginio 3 grynos medžiagos sluoksnio FL spektrai skirtingose temperatūrose	43
33 pav. Pirmosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) elektroluminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos	44

34 pav. Pirmosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) srovės tankio–įtampos–skaisčio ($J-V-L$) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės	45
35 pav. Antrosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) elektroluminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos	47
36 pav. Antrosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) srovės tankio–įtampos–skaisčio ($J-V-L$) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės	48
37 pav. (a) Trečiosios serijos prietaisų energijos lygmenų diagrama; (b) prietaisų (b_1 – 2 %, b_2 – 5 %, b_3 – 10 %, b_4 – 20 %) elektroluminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos	50
38 pav. Trečiosios serijos prietaisų (a – 2 %, b – 5 %, c – 10 %, d – 20 %) srovės tankio–įtampos–skaisčio ($J-V-L$) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės	51
39 pav. Rekomendacinio pobūdžio junginio 6 gamybos technologinė schema. 1 – 6 junginio (10,10'-(pirido[2,3- <i>b</i>]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10 <i>H</i> -fentiazino) reaktorius; 2 – 2 junginio (BPh ₂ PPZ) laikymo talpa; 3 – 10 <i>H</i> -fentiazino talpa; 4 – t-BuONa talpa; 5 – Pd ₂ (dba) ₃ talpa; 6 – XPhos talpa; 7 – išcentriniai siurbliai; 8 – sauso tolueno talpa; 9 – celito filtras; 10 – celito talpa; 11 – etilaceto talpa; 12 – rotacinis garintuvas; 13 – filtras; 14 – organinių atliekų talpa; 15 – sublimatorius; 16 – vandens talpa; 17 – produkto (6) laikymo talpa;	52

Santrumpų ir terminų sąrašas

A – elektronų akceptorius;

ASG – agregacijos sukeltas gesinimas;

BPh₂PPZ – 2,3-bis(4-bromofenil)pirido[2,3-*b*]pirazinas;

CV – ciklinė voltamperometrija;

d – dubletas;

D – elektronų donoras;

DCM – dichlormetanas (metileno chloridas);

dd – dubletų dubletas;

DF – uždelstoji fluorescencija;

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;

EBL – elektronų blokavimo sluoksnis;

EF – fotoelektronų emisijos spektroskopija;

EIL – elektronų injekcijos sluoksnis;

EML – emisinis sluoksnis;

EQE – išorinis kvantinis našumas;

E_S – singuleto energija;

E_T – tripleto energija;

ETL – elektronų pernašos sluoksnis;

eV – elektronvoltas;

FL – fluorescencija;

FRET – Förster'io rezonansinė energijos pernaša;

FTIR – Furjė transformacijos infraraudonosios srities spektroskopija;

FWHM – pilnojo pločio ties puse maksimumo indeksas;

HAT-CN – dipirazino[2,3-*f*:2',3'-*h*]chinoksalino-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilas;

HBL – skylių blokavimo sluoksnis;

HF – hiperfluorescencija;

HIL – skylių injekcijos sluoksnis;

HLCT – hibridizuota lokali ir krūvio pernašos fluorescencija;
HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
HTL – skylių pernašos sluoksnis;
IP – jonizacijos potencialas;
IQE – vidinis kvantinis našumas;
ISC – interkombinantinė konversija;
ITO – indžio–alavo oksidas;
LCD – skystųjų kristalų ekranas;
LD – lazerinis diodas;
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
m – multipletas;
m. d. – milijoninės dalys;
mCP – 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzenas;
MS – masės spektrometrija;
NBu₄PF₆ – tetrabutilamonioheksafluorfosfatas;
NIR – artimųjų infraraudonųjų spindulių sritis;
NPB – *N,N'*-di(1-naftilo)-*N,N'*-difenil-(1,10-bifenil)-4,40-diaminas;
OLED – organiniai šviesą skleidžiantys diodai;
P – fosforescencija;
Pd₂(dba)₃ – tris(dibenzilidenacetono)dipaladis(0);
PF – nuostovioji fluorescencija;
PHOLED – fosforescenciniai organiniai šviesą skleidžiantys diodai;
PLQY – fotoluminescencijos kvantinė išeiga;
rISC – atgalinė interkombinantinė konversija;
s – singletas;
S – singuletas;
SDS – saugos duomenų lapas.
SOC – sukinio–orbitos sąveika;

STA – singleto–tripleto anihiliacija;

T – tripletas;

TADF – termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija;

TCTA – tris(4-karbazoil-9-ilfenil)aminas;

TGA – termogravimetrinė analizė;

THF – tetrahidrofuranas;

TPBi – 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas);

TPG / TPA – tripleto–poliarono gesinimas / anihiliacija;

TTA – tripleto–tripleto anihiliacija;

XPhos – 2-(dicikloheksilfosfino)-2',4',6'-tri-izopropil-1,1'-bifenilas;

^{13}C BMR – anglies branduolių magnetinis rezonansas;

ΔE_{ST} – energijos skirtumas tarp mažiausios singuletinės ir tripletinės būsenų;

^1H BMR – vandenilio branduolių magnetinis rezonansas;

5TCzBN – 2,3,4,5,6-pentakis(3,6-di-tret-butyl-9*H*-karbazol-9-il)benzonitrilas;

Įvadas

Organiniai šviesą skleidžiantys diodai (OLED) – prietaisai, pagrįsti paprasta daugiasluoksne struktūra, kurią sudaro elektrodai bei tarp jų esantys organiniai sluoksniai. Įjungus įtampą, vyksta krūvininkų injekcija. Elektronai ir skylės migruoja į organinius sluoksnius, kur jų rekombinacijos metu vyksta šviesos emisija [1]. OLED spinduoliai – medžiagos, kurių struktūra leidžia efektyviai generuoti šviesą regimajame elektromagnetinio spektro diapazone. Jos pasižymi lengvai modifikuojama chemine ir elektronine struktūra. Dėl šių savybių buvo sukurti prietaisai, apimantys visą regimąjį spalvų spektrą. Kai kurie iš jų gali spinduliuoti šviesą ir artimojoje ultravioletinių (< 400 nm), ar artimojoje infraraudonųjų (NIR) spindulių srityje [2]. Šiuo metu OLED'ai yra itin plačiai taikomi. Stengiamasi juos naudoti įvairiose srityse: mažuose ir vidutinio dydžio mobiliuosiuose įrenginiuose, apšvietimo įrangoje ar didelių televizorių ekranuose [3]. Naudojant minėtuosius NIR prietaisus, pritaikymas galimas ir biologinio vaizdavimo, įvairių jutiklių ar šviesolaidinės komunikacijos srityse [4].

Pirmosios kartos fluorescencinių spinduolių emisija vyksta tik iš singuletinės (S) būsenos. Tai riboja jų efektyvumą iki 25 % [5]. Siekiant įveikti šiuos trūkumus, buvo pereita prie fosforescencinių spinduolių, kurie gali panaudoti ir singuletinius, ir tripletinius eksitonus [6]. Tačiau fosforescencinių spinduolių struktūra apsiriboja organometaliniiais junginiais, kuriuose yra retųjų metalų (pvz.: iridis, platina ir kt.) [3]. Šie iššūkiai lėmė šiuo metu naujausios OLED spinduolių kartos, termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescenciją (TADF) pasižyminčių medžiagų atsiradimą [6]. TADF molekulės pasižymi itin mažu energijos skirtumu tarp S_1 ir T_1 (ΔE_{ST}) lygmenų. Todėl gali vykti atgalinė interkombinantinė konversija (rISC), kurios metu tripletiniai eksitonai gali virsti singuletiniais [7]. TADF medžiagos ir prietaisai sulaukė itin daug dėmesio, nes naudojant visiškai organines medžiagas galima panaudoti singuletinius ir tripletinius eksitonus, taip pasiekiant 100 % teorinį efektyvumą [8].

Nepaisant to, vis dar susiduriama su tam tikrais iššūkiais, kaip prietaisų stabilumas, ilgaamžiškumas ar spalvų grynumas [5,9]. Būtent todėl itin svarbi naujų, efektyvių organinių spinduolių paieška taikymui įvairiose srityse.

Darbo tikslas – ištirti efektyviems, organiniams šviesos diodams skirtų, pirido[2,3-*b*]pirazinil-elektronakceptorinį fragmentą turinčių, elektroaktyvių junginių savybių priklausomybę nuo struktūros.

Uždaviniai

1. susintetinti keturis pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentą turinčius junginius su skirtingais elektrondonoriniais pakaitais;
2. ištirti junginių termines, elektrochemines, fotoelektrines ir fotofizikines savybes;
3. sukonstruoti organinius šviesos diodus, jų struktūroje naudojant susintetintus pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentą turinčius junginius;
4. sudaryti 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) rekomendacinio pobūdžio gamybos technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai šviesą skleidžiantys diodai ir jų pritaikymas

Organiniai šviesą skleidžiantys diodai – optoelektroniniai prietaisai, kurie elektros energiją paverčia šviesa [10].

OLED, lyginant su skystųjų kristalų ekranais (LCD), nereikia foninio apšvietimo. Tai ne tik taupo energiją, nes neaktyvūs OLED pikseliai neskleidžia šviesos ir nenaudoja energijos, bet ir leidžia sukurti "tikros juodos spalvos" pojūtį. Taip pat galima gaminti plonesnius ir lengvesnius ekranus. OLED ekranai pasižymi geresne skiriamąja geba, platesniu regėjimo kampų, kontrastingomis spalvomis, greitesne atsako trukme, galimybe kurti skaidrius ar lanksčius ekranus. Dėl minėtų privalumų šie prietaisai dažniausiai naudojami išmaniųjų telefonų ar televizorių ekranuose, taip pat ir apšvietimo pramonėje [11].

1.1.1. NIR–OLED

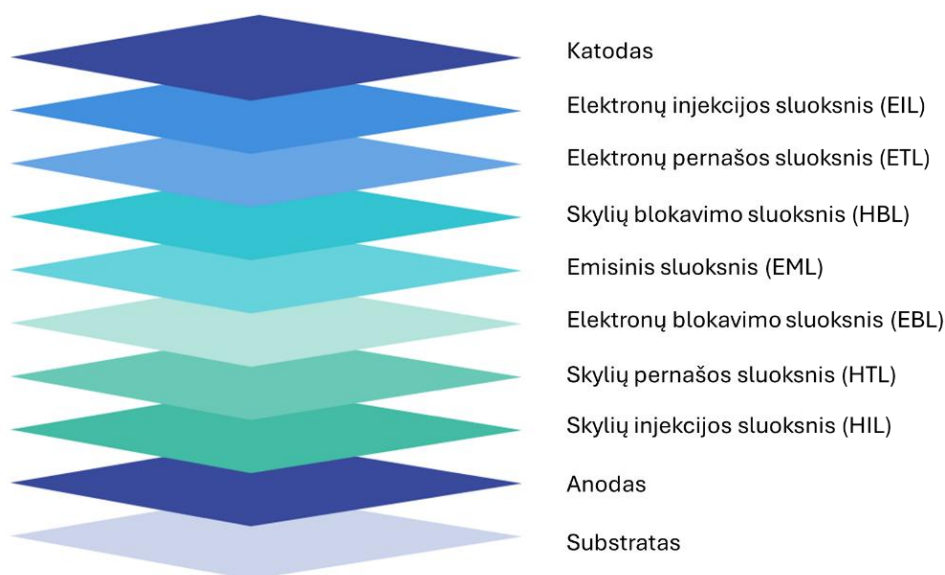
Artimųjų infraraudonųjų spindulių (NIR) srities (700–2000 nm) šviesa pasižymi unikaliomis savybėmis, tokiomis kaip pralaidumas ir neinvazyvumas gyvuose organizmuose, maža šviesos sklaida atmosferoje. Naudojant neorganinius šviesos diodus, neorganinius lazerinius diodus (LD) ir šviesą priimančius prietaisus, atsiveria plačios pritaikymo galimybės jutiklių, biologinės informacijos atvaizdavimo, šviesolaidinės komunikacijos ar atstumo matavimo (LiDAR) srityse [3].

Pastaraisiais metais skiriamas didelis dėmesys NIR medžiagų panaudojimui OLED, saulės elementuose, biologinio vaizdavimo, informacijos saugojimo ir fototerapijos prietaisuose. Viena iš svarbiausių NIR liuminescencinių medžiagų panaudojimo sričių yra būtent NIR OLED, kurie vaidina svarbų vaidmenį ne tik naktinio matymo įrenginių, optinio ryšio, bet ir ekranų bei šviestuvų pramonėje [12]. Šiuo metu naudojami efektyviausi NIR šviesos diodai yra pagrįsti spinduoliais, turinčiais tauriųjų pereinamųjų metalų (pvz. platinos). Tai nėra pageidautina dėl jų toksiškumo ir tvarumo, todėl daug dėmesio susilaukia NIR šviesos diodų, pagamintų netoksiškų, organinių medžiagų pagrindu, sritis [13]. Viena iš šio tikslo siekimo strategijų – naudoti termiškai aktyvuojama uždelstą fluorescenciją pasižyminčius spinduolius, kadangi jie geba panaudoti ir singuletinius, ir tripletinius eksitonus [4].

Ypač tikimasi, kad OLED, pasižyminčių NIR elektroluminescencinėm savybėmis, realizavimas ne tik padidins OLED, kaip ekranų įrenginių vertę, bet ir atvers naujas galimybes naudoti juos kaip šviesos jutiklius [3]. Tačiau daugelis raudonųjų TADF spinduolių (ypač tamsiai raudonųjų ir NIR), šiuo metu negali užtikrinti aukšto emisijos efektyvumo. Pagrindinė to priežastis yra ta, kad dėl mažo ΔE_{ST} dažnai prarandama daug energijos dėl nespindulinio skilimo [14].

1.1.2. OLED struktūra ir veikimo principas

OLED sudaryti iš kelių sluoksnių: anodo, katodo ir organinių sluoksnių tarp jų. Organinius prietaiso sluoksnius galima suskirstyti į emisinį sluoksnį (EML) ir laidžius, krūvį reguliuojančius sluoksnius [1,15]. Įprastos OLED struktūros pavyzdys pateikiamas 1 pav.

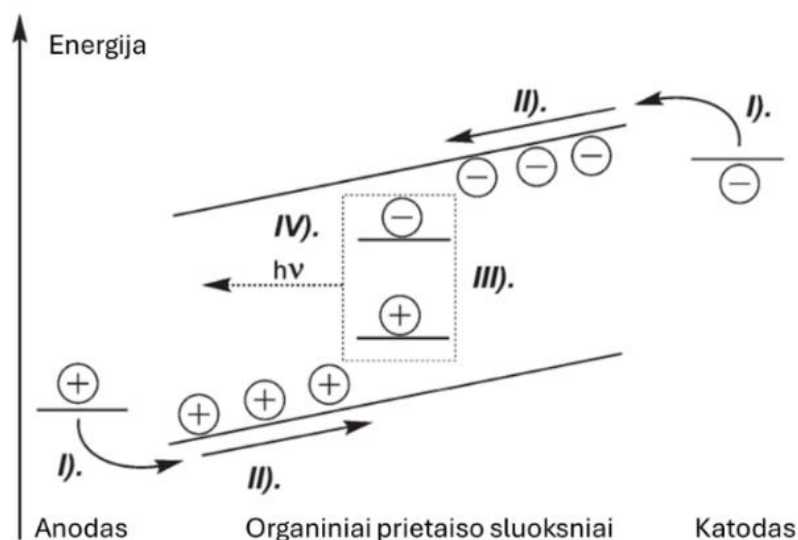


1 pav. OLED struktūra. Modifikuota pagal [5]

OLED paprastai yra ploni daugiasluoksniai prietaisai, sudaryti iš substrato, elektrodų ir organinių puslaidininkų sluoksnių. Kad prietaiso generuojama šviesa galėtų patekti į išorę, substratas privalo būti skaidrus. Jis taip pat turėtų pasižymėti aukštu atsparumu deguonies ar vandens poveikiui. Šiam tikslui dažniausiai naudojamas stiklas, tačiau taip pat galima naudoti ir lanksčius, minėtomis savybėmis pasižyminčius plastikus. Anodas taip pat turi būti skaidrus. Siekiant užtikrinti ominių sąlytį, anodo išlaisvinimo darbas turi būti suderinamas su elektroluminescencinės medžiagos aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) energija. Organinėje optoelektronikoje, kaip skaidrus anodas, dažniausiai naudojamas indžio–alavo oksidas (ITO). Ploni ITO sluoksniai dažniausiai nusodinami vakuuminio užgarinimo būdu [1,5].

Ijungus išorinę įtampą, krūvininkų injekcija į elektronų ir skylių injekcijos sluoksnius (EIL ir HIL) vykdoma atitinkamai katode ir anode. Tada krūvininkai per elektronų ir skylių pernašos (ETL ir HTL) sluoksnius migruoja į emisinį sluoksnį (EML), kuriame vyksta jų rekombinacija, susidarant eksitonams. Elektroluminescencija (EL) vyksta, kai šios dalelės spinduliuojamuoju šuoliu grįžta iš sužadintos į pagrindinę (S_0) būseną [11]. Siekiant užtikrinti palankų krūvininkų srautą, kiekvienos sluoksnį sudarančios medžiagos HOMO ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) energijos vertės paprastai yra panašios į kaimyninių sluoksnių HOMO ir LUMO vertes [5].

OLED'o ilgaamžiškumas, elektroluminescencijos vidinis kvantinis našumas (IQE) ir energijos vartojimo efektyvumas ženkliai pagerėja tarp pernašos ir emisinio sluoksnio įterpus krūvininkus blokuojančius sluoksnius (HBL / EBL) [16]. Skylių blokavimo sluoksnis (HBL) leidžia elektronams patekti į emisinį sluoksnį, tačiau nepraleidžia skylių. Sluoksnio veikimas pagrįstas tuo, kad jo LUMO energija yra panaši į emisinio ir elektronų pernašos sluoksnių, o HOMO – žemesnė už emisinio sluoksnio. Elektronus blokuojantis sluoksnis (EBL) veikia tokiu pačiu principu, tačiau praleidžia skyles ir sulaiko elektronus, kurių LUMO energija yra aukštesnė. Naudojant HBL ir EBL, užtikrinama krūvininkų rekombinacija būtent emisiniame prietaiso sluoksnyje [5].



2 pav. Procesai vykstantys OLED veikimo metu: (I) krūvininkų injekcija, (II) krūvininkų judėjimas, (III) eksitonų formavimasis ir (IV) šviesos emisija. Modifikuota pagal [17]

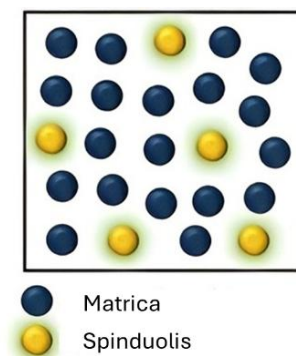
1.1.3. OLED emisinis sluoksnis, jo struktūra

OLED emisiniam sluoksniui paprastai naudojamos medžiagos, pasižyminčios dvipoline krūvių pernaša (galinčios pernešti ir elektronus, ir skyles). Naudojant tokias medžiagas, skylių ir elektronų pasiskirstymas visame sluoksnyje yra tolygus, todėl išlaikomas krūvių balansas, lemiantis didesnę efektyvumą [5]. Siekiant kuo didesnio prietaiso ilgaamžiškumo ir stabilumo, EML medžiaga taip pat turėtų pasižymėti aukšta stiklėjimo temperatūra, terminiu stabilumu ir gebėjimu formuoti amorfinius sluoksnius [1,18].

Daugumoje aukšto efektyvumo OLED (sukonstruotų vakuuminio užgarinimo būdu), emisinis sluoksnis yra sudaromas legiruojant spinduolį atitinkamoje matricoje (žr. 3 pav.). Tuo siekiama sumažinti agregacijos sukeltą gesinimą (ASG), kuris atsiranda dėl π -elektronų sąveikos kietoje būsenoje [19]. Matricų naudojimas taip pat gali sukelti ir spinduliuojamos šviesos bangos ilgio poslinkį. Aukšto poliškumo matricos, tokios kaip bis[2-(difenilfosfinofenil)fenil]eterio oksidas (DPEPO), yra linkusios sukelti šviesos bangos ilgio batochrominį (raudonąjį) poslinkį, lyginant su mažesnio poliškumo matricomis, tokiomis kaip 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzenas (mCP) [20,21].

Dėl aukšto TADF spinduolių poliškumo bei ilgos emisijos gyvavimo trukmės dažnu atveju susiduriama ir su kitais reiškiniais, mažinančiais emisijos efektyvumą, pvz., tripleto–tripleto anihiliacija (TTA), singuleto–tripleto anihiliacija (STA) ir tripleto–poliarono gesinimas / anihiliacija (TPG / TPA). Šiuo atveju matricų naudojimas sumažina minėtų procesų veikimą, apribojant tarpmolekulinę sąveiką tarp emisiniame sluoksnyje esančių spinduolio molekulių [22].

Daugeliu atvejų matrica sudaro didžiąją dalį OLED emisinio sluoksnio (kartais 90 % ar daugiau, pagal masę). Todėl nuo matricos pasirinkimo priklauso ir svarbios prietaisų charakteristikos, kaip pvz., galios efektyvumas, darbinė įtampa ir kt. [22].



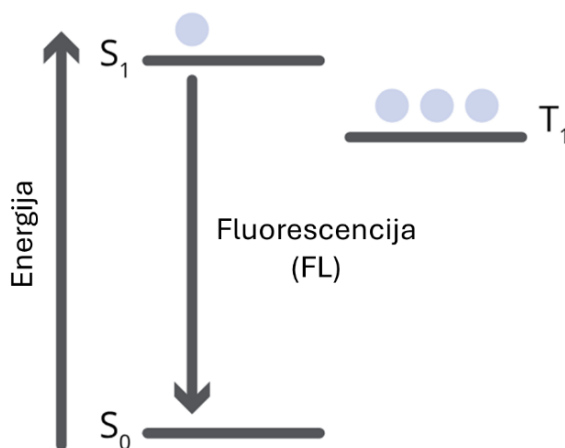
3 pav. Legiruoto OLED emisinio sluoksnio atvaizdavimas. Modifikuota pagal [23]

1.2. Liuminescencijos tipai ir pirmosios spindulių kartos

Kaip ir organinės liuminescencijos atveju, kai liuminescencija atsiranda dėl elektrinio sužadavimo (t.y. vykstant elektroluminescencijai), spinduliuotės prigimtis gali būti fluorescencija (FL) arba fosforescencija (P) [3]. OLED spinduliai, pagal jų elektroluminescencijos mechanizmus, skirstomi į atskiras kartas [24].

1.2.1. Fluorescencija

Fluorescencija pasižyminčios molekulės yra pirmosios kartos spinduliai. Pagal sukinio statistiką (*angl. „Spin-statistics“*), skylės ir elektrono rekombinacijos metu susidaro tik 25 % singuletinių eksitonų, kuriuos galima veiksmingai panaudoti elektroluminescencijai, ir 75 % nespindulinių tripletų. Toks neefektyvus eksitonų konversijos procesas turi įtakos bendram OLED veikimui. Be to, didžioji dalis generuojamos šviesos atsispindi prietaiso viduje ir yra sulaikoma organiniuose sluoksniuose arba substrate. Be papildomų priemonių (mikro lęšių, išsklaidančiųjų sluoksnių ar substrato modifikacijų), tik apie 20 % viduje spinduliuojamos šviesos gali ištrūkti iš prietaiso. Tai dar labiau sumažina prietaiso išorinį kvantinį našumą (EQE). Prietaiso EQE yra IQE ir prietaisą paliekančios šviesos sandauga. Tradicinių fluorescencinių OLED teorinė IQE riba yra 25 %, o prietaisą gali palikti apie 20 % šviesos, todėl teorinė EQE riba pirmosios kartos OLED yra tik 5 % [24].

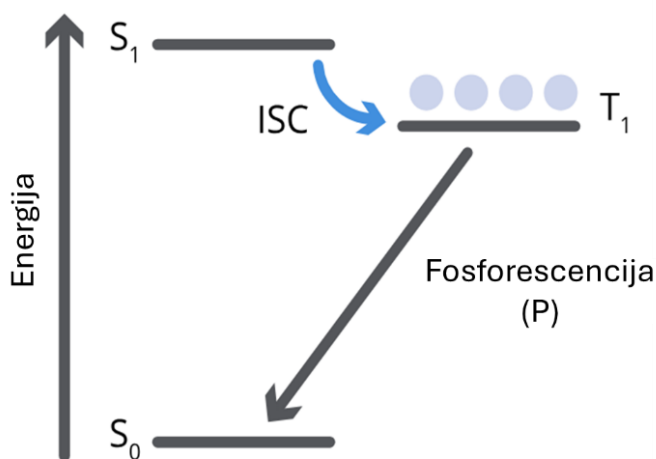


4 pav. Fluorescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]

1.2.2. Fosforescencija

Siekiant panaudoti likusius 75 % tripletinių eksitonų, kaip OLED spinduoliai, buvo tirti ir sukurti fosforescenciniai sunkiųjų metalų kompleksai. Sunkiųjų metalų atomai pagerina sukinio–orbitos sąveiką (SOC), todėl gautieji kompleksai geba fosforescuoti, eksitonams grįžtant tiesiogiai iš tripletinės būsenos T_1 į pagrindinę S_0 būseną. Geresnis SOC taip pat palengvina ir interkombinantinę konversiją (ISC) iš žemiausios singuletinės būsenos S_1 į žemiausią tripletinę būseną T_1 . Ši tripletų panaudojimo strategija ir relaksacijos kelias leidžia fosforescenciniams sunkiųjų metalų spinduoliams pasiekti iki 100 % vidinį kvantinį našumą, kuris yra labai svarbus norint gauti OLED su aukštu EQE [11].

Nors fosforescencinių sunkiųjų metalų kompleksų pagrindu pagaminti spinduoliai yra perspektyvūs ir yra naudojami komerciniuose elektroluminescenciniuose prietaisuose, atsižvelgiant į aplinkosaugos reikalavimus bei medžiagų kainą, sunkiųjų metalų atomų naudojimas riboja tolimesnę fosforescencinių OLED (PHOLED) spinduolių rinkos plėtrą [3,11].



5 pav. Fosforescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]

1.3. Naujos kartos spinduoliai

Kaip paminėta 1.2.1 ir 1.2.2 skyreliuose, pirmosios ir antrosios kartų spinduoliai turėjo tam tikrų trūkumų: pirmosios kartos atveju – efektyvumo stoka, o antrosios – sunkiųjų metalų kaina ir toksiškumas. Ieškant pigesnių liuminescencinių medžiagų ir kuriant naujus OLED spinduolius, taip pat buvo tirti ir kiti tripletinių eksitonų panaudojimo sprendimai, tokie kaip tripleto–tripleto anihiliacija, hibridizuota lokali ir krūvio pernašos fluorescencija (HLCT) ir termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF). Šie reiškiniai dar vadinami tripletų surinkimo (*angl. „Triplet harvesting“*) strategijomis. Iš jų daugiausiai dėmesio sulaukė TADF pasižymintys spinduoliai, kurie per pastaruosius metus padarė didžiausią pažangą [25].

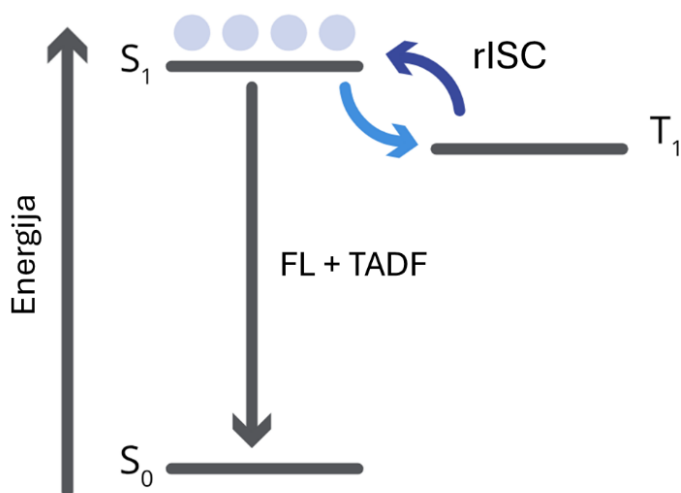
1.3.1. Termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija (TADF)

TADF mechanizmas – būdas surinkti tripletinius eksitonus, jiems pereinant į singuletinę būseną, vykstant atgalinei interkombinantinei konversijai (rISC). Šioms molekulėms būdingas nedidelis

energijos tarpas (ΔE_{ST}) tarp žemiausios singuletinės būsenos (S_1) ir žemiausios tripletinės būsenos (T_1) [11]. S_1 būsenos energijos lygis paprastai yra aukštesnis už T_1 (žr. 6 pav.), todėl rISC yra procesas, kuris gali būti termiškai aktyvuojamas, kai ΔE_{ST} yra pakankamai mažas ($< 0,5$ eV) [25,26]. Vykstančios rISC rezultatas – šviesos emisija, kurios charakteristikos bus tokios pačios kaip ir nuostoviosios junginio fluorescencijos (*angl.* „*Prompt fluorescence*“) (PF), tačiau jos gyvavimo trukmė bus ženkliai ilgesnė [25]. Kadangi rISC yra lėtas procesas, tripletinėje būsenoje buvusių eksitonų fluorescencija pasireiškia praėjus tik tam tikram laikui po PF, vykstančios praktiškai akimirksniu. Iš to ir kilo terminas „uždelstoji fluorescencija“ (DF) [27].

TADF spinduoliuose rISC aktyvuoti pakanka šiluminio molekulių virpėjimo, kuris pasireiškia aukštesnėje nei 300 K ($\sim 26,85$ °C) temperatūroje. Teoriškai šis procesas leidžia visiems eksitonams, kurie susidaro po sužadinimo, spinduliniu šuoliu grįžti į pagrindinę būseną, todėl teorinis TADF IQE taip pat siekia 100 % [25].

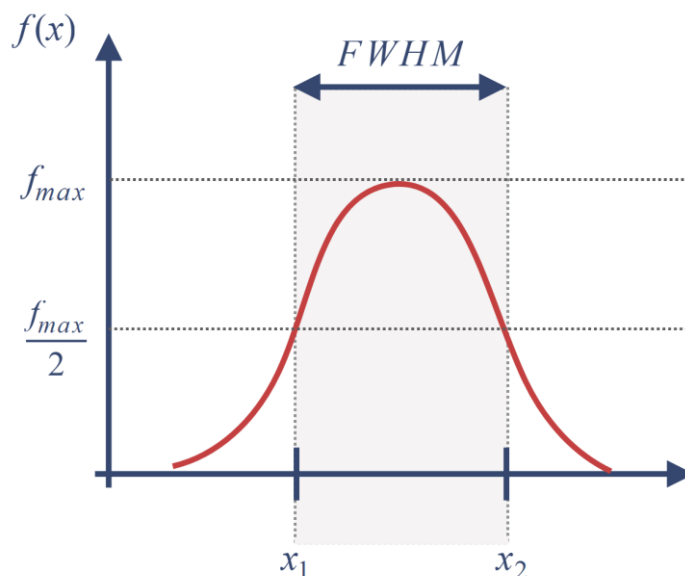
Kadangi TADF procese dalyvauja tripletiniai eksitonai, šių medžiagų pagrindu pagamintų OLED fluorescencija jautriai reaguoja į tripletinį deguonį, temperatūrą ir išorinę mechaninę jėgą. Todėl šie spinduoliai yra perspektyvūs taikymui ne tik ekranų ar apšvietimo pramonėje, bet ir gaminant jutiklius [25].



6 pav. TADF atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]

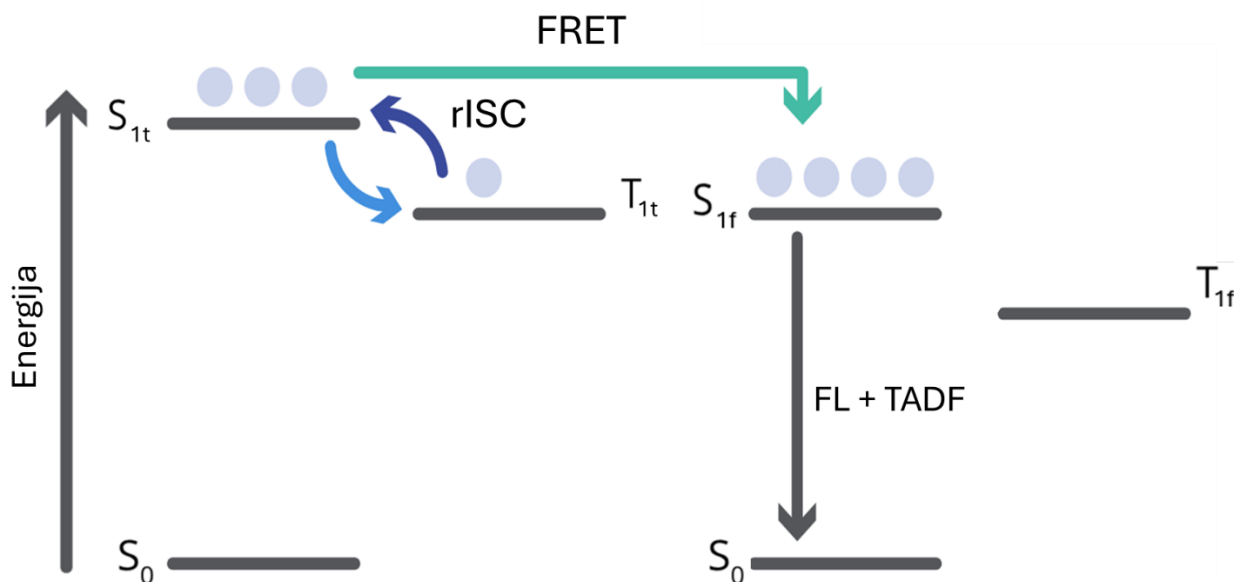
1.3.2. Hiperfluorescencija

Organiniai TADF spinduoliai užtikrina itin efektyvią emisiją nenaudojant retųjų metalų (pvz., iridžio ar platinos). Tačiau vienas iš šių spinduolių trūkumų – dėl plataus emisijos spektro atsirandantis mažas spalvų grynumas, ypač taikant juos ekranuose. Emisijos spalvos grynumą apibūdina pilnojo pločio ties puse maksimumo (*angl.* „*Full width at half maximum*“) (FWHM) indeksas (žr. 7 pav.). Vidutiniškai TADF FWHM yra nuo 80 iki 100 nm. Šiuo metu siekiama, kad naujos kartos ekranuose taikomos medžiagos pasižymėtų itin gryna raudonos, mėlynos ir žalios (RGB) spalvos emisija (FWHM $\sim 30\text{--}40$ nm), norint užtikrinti platų galimų atvaizduoti spalvų spektrą [9,28].



7 pav. FWHM grafinis atvaizdavimas [29]

Lyginant su fosforescencija ar TADF, fluorescencijai būdingas didesnis spalvų grynumas, kadangi jos emisijos spektras yra siauras [9]. Remiantis tuo, Nakanotani's ir kolegos pasiūlė tripletinius eksitonus panaudoti legiruojuant fluorescencinį spinduolį TADF sensibilizatoriuje [30]. Šiuo atveju, TADF (t) molekulėje–sensibilizatoriuje, tripletiniai eksitonai pereina į singuletinę būseną ($T_{1t} \rightarrow S_{1t}$) vykstant rISC. Tada, pagal Förster'io rezonansinės energijos pernašos (FRET) mechanizmą, singuletai iš TADF sensibilizatoriaus migruoja į fluorescenciją (f) pasižyminčią molekulę–spinduolį ($S_{1t} \rightarrow S_{1f}$), kaip pavaizduota 8 pav. Galiausiai vyksta fluorescencija, kurios teorinė IQE riba – 100 % [9].

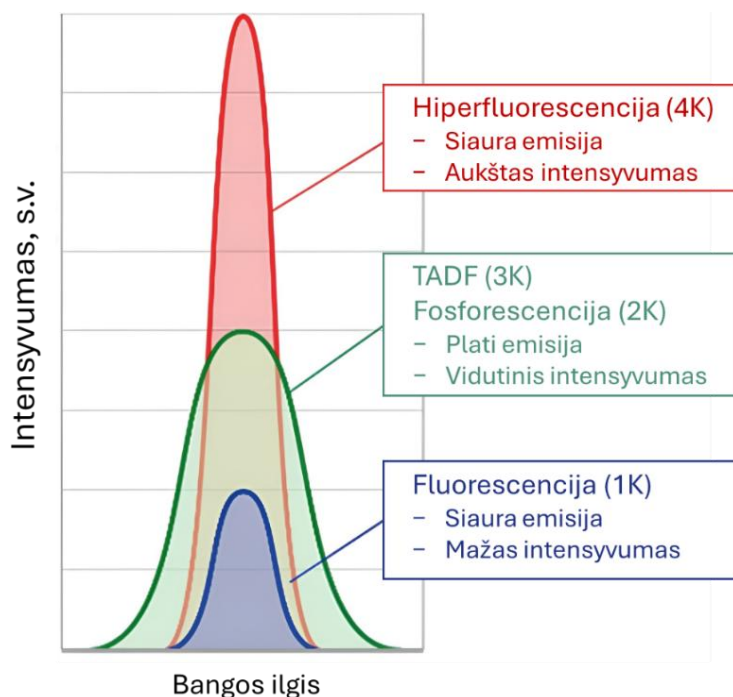


8 pav. Hiperfluorescencijos atvaizdavimas Jablonski diagramoje. Modifikuota pagal [5]

Ši emisijos technologija, apjungianti pirmąją ir trečiąją OLED kartas, vadinama TADF asistuojama fluorescencija (TAF) arba hiperfluorescencija (HF). Šia strategija pagrįsti prietaisai laikomi ketvirtosios kartos OLED [9,31].

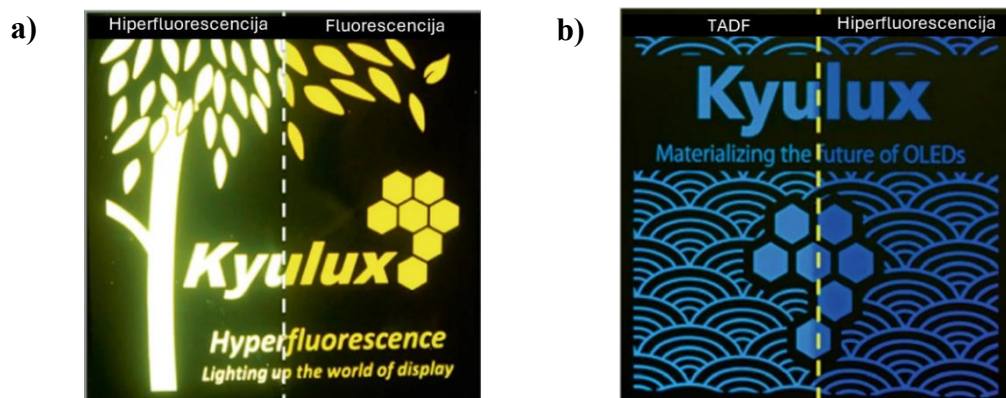
1.4. OLED kartų palyginimas

9 pav. pateikiamas praeituose poskyriuose aptartų emisijos kartų palyginimas, vaizduojantis jų šviesos emisijos spektrus.



9 pav. OLED spinduolių kartų (K) emisijos spektrų palyginimas. Modifikuota pagal [9]

Fluorescencija pasižymi puikiomis savybėmis, išskyrus efektyvumą. Fosforescencijai būdingas aukštas efektyvumas, tačiau prastas spalvų grynumas ir problemos, susijusios su retųjų metalų naudojimu. Šiuo metu, net ir po dešimtmečius trukusių mokslinių tyrimų, nėra komerciškai prieinamo mėlyna emisija pasižyminčio fosforescencinio spinduolio. Organiniai TADF spinduoliai pasižymi aukštu efektyvumu ir žemomis medžiagų sąnaudomis, tačiau taip pat nukenčia nuo prasto spalvų grynumo. Tikėtina, kad būtent dėl to mėlynos emisijos TADF spinduolio komercializavimas bus sudėtingas. Hiperfluorescencija pasižymi geriausiomis charakteristikomis visose kategorijose: aukštas efektyvumas, maža kaina ir aukštas spalvų grynumas. Atsižvelgiant į tai, tikimasi, kad hiperfluorescencija taps technologija, kuri pilnai atitiks visus OLED keliamus reikalavimus [9].

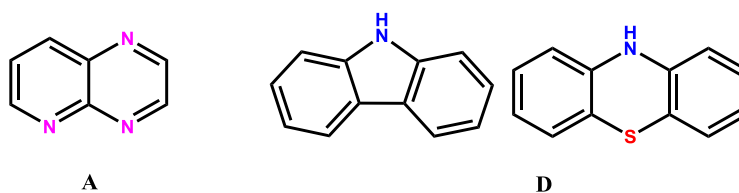


10 pav. Hiperfluorescencijos palyginimas su: a) fluorescencija (intensyvumas) ir b) TADF (spalvos grynumas). Modifikuota pagal [9]

1.5. Pirido[2,3-*b*]pirazino junginių panaudojimas OLED gamyboje

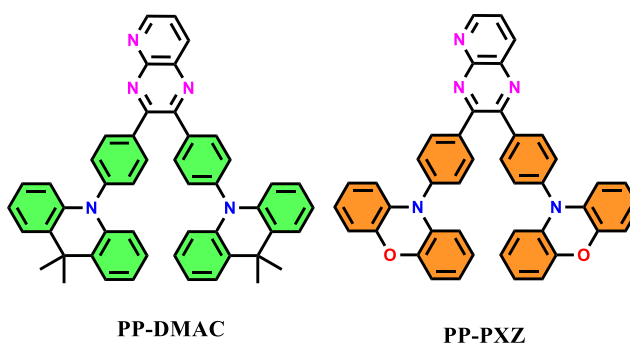
Donoro–akceptoriaus (D–A) struktūros molekulės su chinoksalino, pirido[2,3-*b*]pirazino, fenazino ir panašiais akceptoriniais fragmentais yra gerai žinomos dėl puikių puslaidininkinių ir emisinių savybių. Daugelis šių fragmentų pagrindu susintetintų junginių pasižymi TADF emisija. Pirido[2,3-*b*]pirazinas (žr. 11 pav.), lyginant su minėtaisiais akceptoriniais fragmentais, išsiskiria itin geromis elektronakceptorinėmis savybėmis, kurias sustiprina papildomas azoto atomas, esantis fragmento struktūroje. Todėl šis akceptorius plačiai naudojamas įvairių elektroluminescencinių prietaisų gamybai [32].

Tuo tarpu, kaip donoriniai fragmentai, D–A sistemose dažnai naudojami tokie D kaip karbazolas, fentiazinas ar fenoksazinas (žr. 11 pav.), nes jie padeda suderinti optoelektronines savybes, pasižymi aukštu laidumu ir suteikia terminio stabilumo [32].



11 pav. Pirido[2,3-*b*]pirazino (A) ir 9*H*-karbazolo bei 10*H*-fentiazino (D) molekulių struktūros

Huang'as su kolegomis susintetino ir ištyrė kelis skirtingus spinduolius, turinčius chinoksalino arba jo modifikuotų darinių A fragmentus. Du iš jų, pirido[2,3-*b*]pirazino akceptorinį fragmentą turintys, spinduoliai – 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazino-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(9,9-dimetil-9,10-dihidroakridanas) (PP–DMAC) ir 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazino-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fenoksazinas) (PP–PXZ) (žr. 12 pav.). Lyginant tarpusavyje, PP–DMAC pasižymėjo efektyvia (sluoksnio PLQY – 83 %) žalios, o PP–PXZ – oranžinės spalvos TADF emisija (sluoksnio PLQY – 31 %) [33].



12 pav. PP–DMAC ir PP–PXZ molekulinės struktūros. Modifikuota pagal [33]

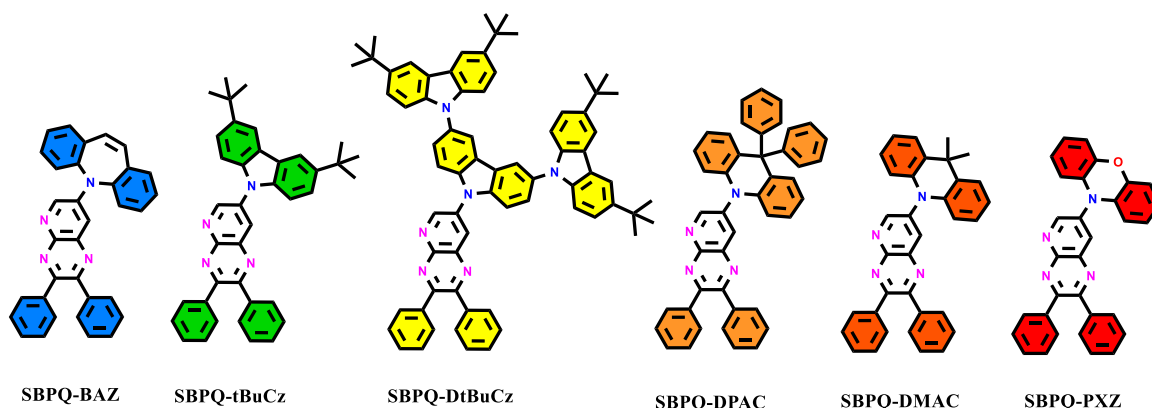
Spinduoliai buvo taikyti OLED gamybai. Panaudojant skirtingas jų koncentracijas emisiniame sluoksnyje, aukštesniu EQE pasižymėjo PP–DMAC (14,1 %). PP–PXZ EQE buvo artimas (13 %) [33].

Taip pat verta paminėti, kad didėjant srovės tankiui (t.y. didėjant prietaiso skaisčiui), pirido[2,3-*b*]pirazino A fragmentą turintys junginiai išlaikė pakankamai aukštą EQE (pvz. PP–PXZ atveju, 12,98 %, 11,10 % ir 4,63 % atitinkamai esant 100, 1000 ir 5000 cd/m² skaisčiui). Kitaip tariant, EQE sumažėjimas, didėjant skaisčiui, buvo 0,2 %, 14,6 % ir 64,4 % (lyginant su maksimalia 13 %

reikšme). Tuo tarpu junginių, turėjusių įprasto chinoksalino A fragmentą, prietaisų EQE sumažėjimas, skaisčiui didėjant nuo 100 iki 5000 cd/m², buvo 54,6 %, 83,3 % ir 90,7 % [33].

Toks OLED EQE kritimas (*angl. „EQE roll-off“*) yra plačiai pastebėtas reiškinys. Norint taikyti OLED ekranuose ir apšvietimo pramonėje, siekiama kuo mažesnio našumo kritimo didėjant srovės tankiui [3].

Akceptoriniam fragmentui parodžius perspektyvius rezultatus, kiek vėliau, Yu su kolegomis susintetino ir ištyrė 6 junginių, turinčių pirido[2,3-*b*]pirazino akceptorinį fragmentą, seriją (žr. 13 pav.). Serijos junginiai pasižymėjo plačiu spinduliuotės diapazonu, apimančiu visą regimąjį spektrą. Du iš junginių, 10-(2,3-difenilpirido[2,3-*b*]pirazin-7-il)-9,9-difenil-9,10-dihidroakridanas (SBPQ–DPAC) ir 10-(2,3-difenilpirido[2,3-*b*]pirazin-7-il)-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridanas (SBPQ–DMAC), pasižymėjo geltona ir oranžine TADF emisija. Jų pagrindu buvo sukonstruoti OLED [34].



13 pav. SBPQ junginių serijos molekulinės struktūros. Modifikuota pagal [34]

Junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu nustatytos junginių terminio skilimo temperatūros ($T_{D-5\%}$) išsidėsto nuo 350 iki 469 °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) matavimai parodė, kad junginiams būdingos aukštos stiklėjimo temperatūros (T_g), kurios išsidėsto nuo 97 iki 139 °C. SBPQ–DtBuCz atveju, T_g nustatyti nepavyko [34]. Junginių fotofizikinės ir elektrocheminės savybės pateikiamos 1 lentelėje.

1 lentelė. SBPQ junginių fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Modifikuota pagal [34]

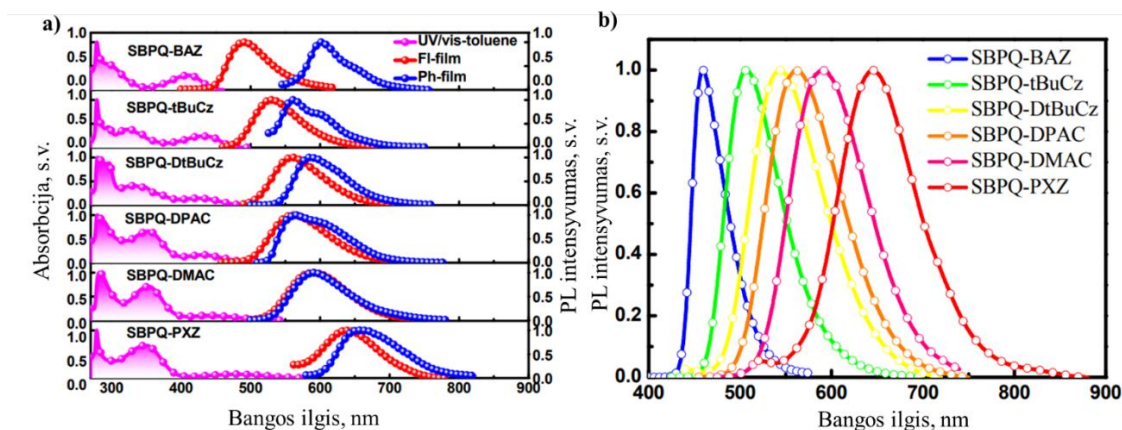
Junginys	UV ¹ $\lambda_{\max}$, nm	FL ² $\lambda_{\max}$, nm	PH ³ $\lambda_{\max}$, nm	ΔE_{ST} , eV	ΔE_g^4 , eV	HOMO ⁵ / LUMO ⁶ , eV
SBPQ–BAZ	278/409	459/490	601	0,47	2,78	-5,39/-2,60
SBPQ–tBuCz	324/431	507/530	562	0,13	2,62	-5,39/-2,77
SBPQ–DtBuCz	332/426	544/560	586	0,09	2,58	-5,36/-2,78
SBPQ–DPAC	352/431	561/561	564	0,01	2,51	-5,37/-2,86
SBPQ–DMAC	352/440	591/591	592	0,01	2,38	-5,33/-2,95
SBPQ–PXZ	349/481	644/637	656	0,06	2,19	-5,25/-3,06

čia 1 – tolueno tirpalų kambario temperatūroje, 2 – tolueno tirpalų / sluoksnių kambario temperatūroje, 3 – sluoksnių 77K temperatūroje, 4 – grafiškai apskaičiuotas pagal UV–RŠ spektrą, 5 – nustatytas pagal oksidacijos potencialą, 6 – apskaičiuotas iš HOMO ir ΔE_g .

Junginių eksperimentinės HOMO vertės buvo nustatytos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Taip pat buvo užrašyti junginių tolueno tirpalų ir sluoksnių UV–RŠ ir fotoluminescencijos (PL) spektrai (žr. 14 pav.). Kaip matyti pagal 14 pav. a), ši junginių serija pasižymi plačia ir silpna

absorbcijos juosta (žemos energijos srityje) dėl intramolekulinės krūvio pernašos (ICT) tarp D ir A fragmentų. Nustatyta, kad stiprėjant D elektronodonorinėms savybėms, ICT absorbcijos juosta batochromiškai slenkasi nuo 409 nm (SBPQ–BAZ) iki 481 nm (SBPQ–PXZ) (žr. 1 lentelę) [34].

SBPQ–BAZ, SBPQ–tBuCz, SBPQ–DtBuCz, SBPQ–DPAC, SBPQ–DMAC ir SBPQ–PXZ tolueno tirpalų FL spektrų emisijos maksimumai atitinkamai yra 459, 507, 544, 561, 591 ir 644 nm (žr. 14 pav. b) ir 1 lentelę), bei apima visą regimąjį šviesos spektrą [34].



14 pav. SBPQ serijos junginių: a) normalizuoti tolueno tirpalų UV–RŠ absorbcijos ir sluoksnių fluorescencijos / fosforescencijos spektrai, b) normalizuoti tolueno tirpalų fluorescencijos spektrai. Modifikuota pagal [34]

Siekiant nustatyti junginių ΔE_{ST} , buvo užrašyti junginių sluoksnių fosforescencijos spektrai, esant 77K temperatūrai (žr. 14 pav. a)). Gautos vertės išsidėsto intervale nuo 0,01 iki 0,47 eV (žr. 1 lentelę). Nors visi junginiai pasižymi žemomis ΔE_{ST} vertėmis, tolimesni gyvavimo trukmės ir temperatūrinės analizės matavimai parodė, kad TADF būdinga tik SBPQ–DPAC ir SBPQ–DMAC [34].

Panaudojant šiuos spinduolius, buvo sukonstruoti A (SBPQ–DPAC) ir B (SBPQ–DMAC) prietaisai, pasižymėję atitinkamai geltonos ir oranžinės spalvos emisija. Aukštesne išorinio kvantinio našumo verte pasižymėjo prietaisas A, kurio maksimali EQE (EQE_{max}) vertė buvo itin aukšta (20 %). Prietaiso B EQE_{max} buvo 15,4 %. Šiuo atveju, EQE sumažėjimas buvo 5 % ir 26,5 %, skaisčiui atitinkamai esant 100 ir 1000 cd/m^2 (A prietaiso atveju, lyginant su maksimalia 20 % verte) [34]. Nors Huang‘ui ir kolegoms pavyko pasiekti mažesnę EQE kritimą, šie prietaisai pasižymėjo ženkliai aukštesnėmis EQE_{max} vertėmis (ypač prietaiso A atveju), o taip pat ir, net esant 1000 cd/m^2 skaisčiui, abiejų prietaisų EQE buvo virš 10 %. Todėl galima teigti, jog prietaisų EQE kritimas yra pakankamai mažas [33,34].

1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Apibendrinant apžvelgtą literatūrą, galima teigti, kad elektroaktyvūs organiniai spinduoliai, taikomi OLED gamybai, yra svarbi mokslo tyrimų sritis. Patys prietaisai, kuriuos galima taikyti ne tik ekranams, bet ir įvairiems jutikliams ar kitiems optoelektroniniams prietaisams, taip pat yra nuolat auganti bei perspektyvi pramonės šaka.

Remiantis tuo, kad pastaraisiais metais daugiausiai dėmesio susilaukia būtent TADF pasižyminčios medžiagos, kaip trečiosios kartos spinduoliai ir ketvirtosios kartos matricos, galima teigti, jog naujų, geromis terminėmis, elektrocheminėmis, fotofizikinėmis ir fotoelektrinėmis savybėmis pasižyminčių TADF junginių paieška yra itin reikšminga siekiant toliau tobulinti OLED technologiją.

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Aparatūra

Masių spektrometrija. Junginių masių spektrai buvo užrašyti *Waters SQ Detector 2* spektrometru. Gauti duomenys pateikiami kaip masės ir krūvio santykio (m/z) priklausomybė nuo signalo stiprumo (%).

Infraraudonųjų spindulių spektroskopija. IR spektrai buvo užrašyti *Vertex 70 Bruker* spektrometru. Analizė atlikta susilpninto visiško atspindžio (ATR) metodu. Spektro duomenys pateikiami kaip bangų skaičiaus (ν) priklausomybė nuo pralaidumo (T).

Branduolių magnetinis rezonansas. ^1H (400 MHz) ir ^{13}C (101 MHz) branduolių magnetinio rezonanso spektrai buvo užrašyti *Bruker Avance III* spektrometru. Spektro duomenys pateikiami milijoninėmis dažnio dalimis (m. d.). Bandiniai buvo ruošti ištirpinant po 10 mg tiriamos medžiagos 0,7 ml deuteriuoto chloroformo (CDCl_3).

Ciklinė voltamperometrija (CV). Elektrocheminių savybių tyrimas atliktas potenciostatu / galvanostatu *Autolab III*. Naudota elektrocheminė celė sudaryta iš 3 elektrodų (darbinio – Pt / silikonas, pagalbinio – Pt, palyginamojo – Ag). Voltamperogramos sudarytos tiriant medžiagų dichlormetano tirpalus (DCM) kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonioheksafluorofosfatą.

Termogravimetrinė analizė (TGA). Analizė atlikta naudojantis *TA Instruments Q50* analizatoriumi. Bandiniai buvo kaitinami $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. greičiu iki $800\text{ }^\circ\text{C}$.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Bandiniai tirti *TA Instruments DSC Q2000* įranga. Medžiagos kaitintos ir šaldytos $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$. greičiu.

Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV / RŠ). Junginių tolueno tirpalų, grynos medžiagos ir matricoje sluoksnių šviesos absorbcijos spektrai užrašyti *Perkin Elmer Lambda 35* spektrometru.

Fluorescencinė (FL) spektroskopija. Junginių tolueno tirpalų, grynos medžiagos, polimero (Zeonex) ir kitose matricose sluoksnių fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh Instruments FLS 980* fluorimetru.

Fotoelektronų emisijos spektrometrija (EF). Gautų junginių sluoksnių jonizacijos potencialams (IP_{EF}) nustatyti buvo naudojama fotoelektronų emisijos spektrometrija. Fotoelektronų emisijos spektrų registravimui sluoksniai buvo ruošiami liejant chloroformo tirpale ištirpintą medžiagą ant švaraus padėklo. 300 V neigiama įtampa buvo tiekama į mėginio substratą. Bandinių apšvietimui monochromatine šviesa buvo naudojama UV deuterio šviesos šaltinis *ASBN-DI30-CM* ir *CM110 1/8 m* monochromatorius.

Vakuuminis užgarinimas. Kieti bandiniai (sluoksniai) emisijos kvantinių efektyvumų, jonizacijos potencialo ir krūvininkų pernašos matavimams bei OLED buvo ruošti vakuuminio užgarinimo metodu su inertinės aplinkos ir vakuuminio užgarinimo sistema *MB EcoVap4G*. Proceso metu palaikomas slėgis $\leq 2 \cdot 10^{-6}\text{ Pa}$, sluoksnių formavimo greitis $0,5\text{--}1,5\text{ Å/s}$.

Optinis profilometras. Atspindint šviesą nuo bandinio ir matuojant aukščio pokyčius, kietų bandinių (sluoksnių) paviršiaus šiurkštumas ir sluoksnio storis buvo išmatuotas naudojant optinį profilometrą ProFilm3D.

OLED elektroluminescencinės charakteristikos. Srovės tankio–įtampos ir skaisčio–įtampos charakteristikos buvo išmatuotos naudojant *Keithley 6517* elektrometrą, iš karto po prietaisų paruošimo. Skaisčio matavimai atlikti naudojant kalibruotą *PH100-Si-HA-D0* fotodiodą. Pagal srovės tankio–įtampos–skaisčio charakteristikas apskaičiuojami prietaisų efektyvumo parametrai: srovės efektyvumas (cd/A), galios efektyvumas (lm/W) ir išorinis kvantinis našumas (%). Elektroluminescencijos spektrai užrašyti *Avaspec-2048L* spektrometru.

2.2. Medžiagos

1,3-Bis(*N*-karbazolil)benzenas, $C_{30}H_{20}N_2$, Aldrich, 97 %.

2-(4-Bromfenil)-2-oksoacetaldehydas, $C_8H_5BrO_2$, AmBeed, 95 %;

2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas), $C_{45}H_{30}N_6$, Ossila, 99,5 %;

2,3-Diaminopiridinas, $C_5H_7N_3$, Aldrich, 98 %;

4,4'-Dibrombenzilas, $C_{14}H_8Br_2O_2$, Aldrich, 97 %.

Acetonas, C_3H_6O , Eurochemicals, an. gr.;

Chloroformas, $CHCl_3$, Eurochemicals, an. gr.;

Dichlormetanas, CH_2Cl_2 , Eurochemicals, an. gr.,

Dipirazino[2,3-*f*:2',3'-*h*]chinoksalino-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilas, $C_{54}H_{36}N_4$, Aldrich, 98 %;

Etilacetatas, $C_4H_8O_2$, Eurochemicals, an. gr.;

Fentiazinas, $C_{12}H_9NS$, Sigma–Aldrich, 98 %;

Ferocenas, $Fe(C_5H_5)_2$, Aldrich, 98 %,

Heksanas, C_6H_{14} , Eurochemicals, an. gr.;

Karbazolas, $C_{12}H_9N$, Sigma–Aldrich, 98 %;

Ledinė acto rūgštis, $C_2H_4O_2$, Eurochemicals, 99,5 %;

Ličio fluoridas, LiF , Aldrich, 99,99 %;

Metanolis, CH_3OH , Eurochemicals, an. gr.;

***N,N'*-di(1-naftilo)-*N,N'*-difenil-(1,10-bifenil)-4,40-diaminas**, $C_{44}H_{32}N_2$, Aldrich, 99 %;

Natrio tret-butoksidas, $NaOC(CH_3)_3$, Aldrich, 97 %;

Tetrabutylamonioheksafluorfosfatas, Nbu_4PF_6 , Labochema, an. gr.

Toluenas, C_7H_8 , Eurochemicals, an. gr.;

Tris(4-karbazoil-9-ilfenil)aminas, $C_{54}H_{36}N_4$, Aldrich, 99 %.

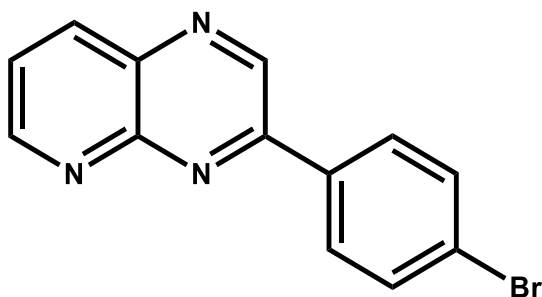
Tris(dibenzilidenacetono)dipaladis(0), $Pd_2(dba)_3$, Fluorochem, 99 %;

XPhos, $C_{33}H_{49}P$, Fluorochem, 98%;

Visų reakcijų eiga sekama plonasluoksne chromatografija naudojant aliuminio plokšteles, padengtas silikageliu. (Sigma–Aldrich)

Substratai kietos būsenos (sluoksnių) matavimams bei indžio–alavo oksidu padengti substratai OLED gamybai gauti iš Ossila.

2.3. Junginių sintezės aprašymas

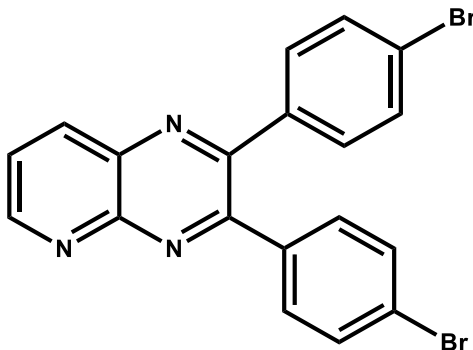


15 pav. 3-(4-Bromofenil)pirido[2,3-b]pirazinas (1)

3-(4-Bromofenil)pirido[2,3-b]pirazinas (1). Į apvaliadugnę kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 1,5 g (1 ekv.) 2,3-diaminopiridino, 2,93 g (1 ekv.) 2-(4-bromfenil)-2-oksoacetaldehido ir 40 ml ledinės acto rūgšties. Kolba su oro kondensatoriumi kaitinama ant elektrinės plytelės ir reakcija vykdoma 24 h virimo temperatūroje. Po reakcijos mišinys atvėsintas, supilamas į stiklinę su vandeniu. Gautas mišinys ekstrahuojamas, kaip ekstrahentą naudojant chloroformą. Po ekstrakcijos gauta medžiaga perkristalinama iš metanolio. Gaunama 3,184 g šviesiai rudų miltelių. Išeiga 80,9 %.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9,42 (s, **1H**), 9,19 (d, J = 2,7 Hz, **1H**), 8,48 (d, J = 8,6 Hz, **1H**), 8,22 (d, J = 8,1 Hz, **2H**), 7,72 (d, J = 8,3 Hz, **3H**).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 154,7, 153,5, 150,7, 143,8, 138,2, 137,0, 134,6, 132,5, 129,5, 126,0, 125,0.

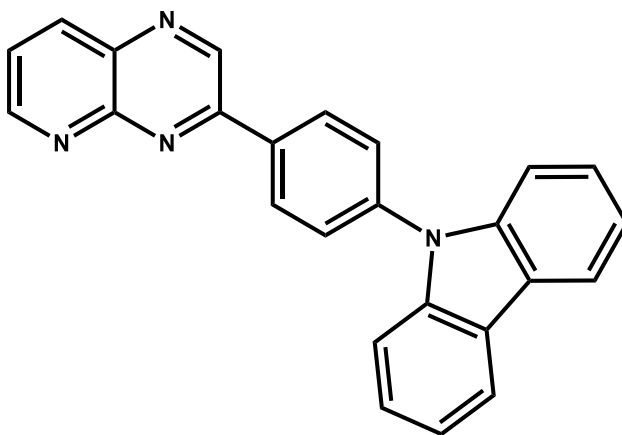


16 pav. 2,3-Bis(4-bromofenil)pirido[2,3-b]pirazinas (2)

2,3-Bis(4-bromofenil)pirido[2,3-b]pirazinas (2). Į apvaliadugnę kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 0,561 g (1 ekv.) 2,3-diaminopiridino, 1,89 g (1 ekv.) 4,4'-dibrombenzilo ir 30 ml ledinės acto rūgšties. Toliau reakcija ir medžiagos gryninimas vykdomas analogiškai kaip ir **1** junginio. Gaunama 0,753 g tamsiai rudų miltelių. Išeiga 34 %.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9,19 (dd, J = 4,2; 1,9 Hz, **1H**), 8,51 (dd, J = 8,3; 1,9 Hz, **1H**), 7,75 (dd, J = 8,5; 4,2 Hz, **1H**), 7,57 – 7,49 (m, **5H**), 7,44 (d, J = 8,5 Hz, **2H**), 7,27 (s, **1H**).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 154, 154, 153, 149, 138, 137, 136, 136, 132, 132, 131, 131, 131, 131, 125, 124, 124.



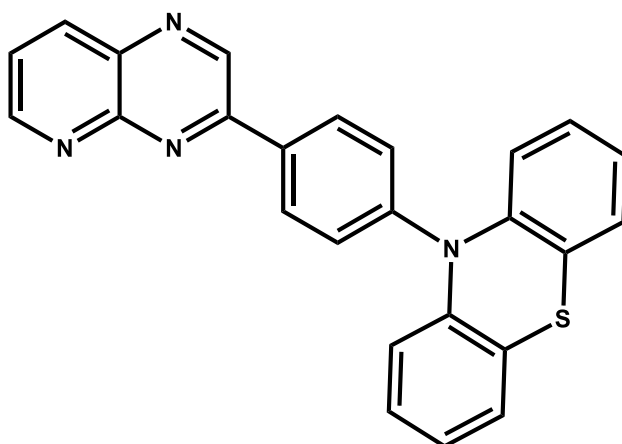
17 pav. 9-(4-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-9*H*-karbazolas (**3**)

9-(4-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-9*H*-karbazolas (3**).** Į Šlenk'o kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 0,9 g (1 ekv.) **1** junginio, 1,05 g (2 ekv.) karbazolo, 1,06 g (3,5 ekv.) natrio tret-butoksido, 0,144 g (0,05 ekv.) tris(dibenzilidenacetono)dipaladžio(0), 0,075 g (0,05) ligando Xphos (2-(dicikloheksilfosfino)-2',4',6'-tri-izopropil-1,1'-bifenilo) ir 20 ml sauso, degazuoto tolueno. Kolba kaitinama ant elektrinės plytelės, azoto dujomis palaikant inertines sąlygas. Taip reakcija 24 h vykdoma virimo temperatūroje. Po reakcijos mišinys atvėsinaamas ir produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu. Kaip eliuentas naudojamas heksanas, heksano ir etilacetato mišinys (4:1, 3:1, 2:1, 1:1). Gaunama 0,576 g šviesiai gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 49 %. Junginio formulė – C₂₅H₁₆N₄ MM – 372,43 g/mol.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9,57 (s, **1H**), 9,24 (d, J = 2,7 Hz, **1H**), 8,61 (d, J = 8,2 Hz, **2H**), 8,53 (d, J = 8,3 Hz, **1H**), 8,17 (d, J = 7,7 Hz, **2H**), 7,84 (d, J = 8,1 Hz, **2H**), 7,75 (dd, J = 8,4; 4,2 Hz, **1H**), 7,54 (d, J = 8,2 Hz, **2H**), 7,46 (t, J = 7,7 Hz, **2H**), 7,33 (t, J = 7,4 Hz, **2H**).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 154, 153, 151, 144, 140, 140, 138, 137, 134, 129, 127, 126, 125, 123, 120, 109.

MS: m/z: 372 [M⁺].



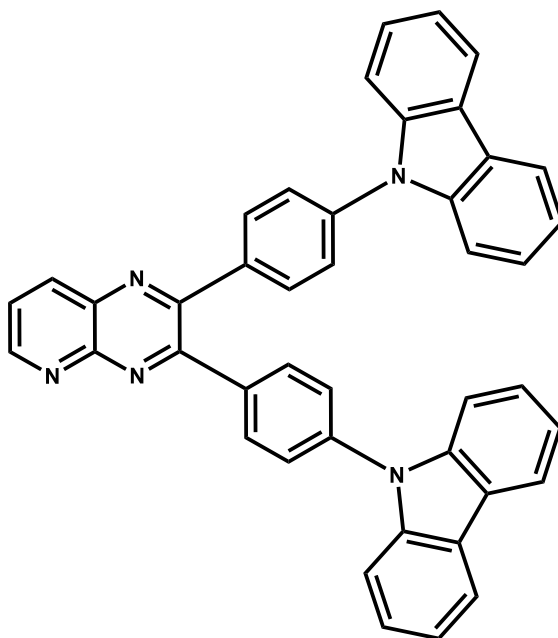
18 pav. 10-(4-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-10*H*-fentiazinas (**4**)

10-(4-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-10*H*-fentiazinas (4). Į Šlenk'o kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 0,504 g (1 ekv.) **1** junginio, 0,702 g (2 ekv.) fentiazino, 0,592 g (3,5 ekv.) natrio tret-butoksido, 0,081 g (0,05 ekv.) tris(dibenzilidenacetono)dipaladžio(0), 0,042 g (0,05) ligando Xphos (2-(dicikloheksilfosfino)-2',4',6'-tri-izopropil-1,1'-bifenilo) ir 15 ml sauso, degazuoto tolueno. Toliau reakcija ir medžiagos gryninimas vykdomas analogiškai kaip ir **3** junginiui. Gaunama 0,335 g tamsiai gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 47 %. Junginio formulė – C₂₅H₁₆N₄S, MM – 404,49 g/mol.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9,40 (s, **1H**), 9,13 (d, J = 4,7 Hz, **1H**), 8,40 (dd, J = 16,1; 8,3 Hz, **3H**), 7,64 (dd, J = 8,5; 4,2 Hz, **1H**), 7,40 (d, J = 8,2 Hz, **2H**), 7,15 (d, J = 7,6 Hz, **2H**), 7,01 (t, J = 7,7 Hz, **2H**), 6,93 (t, J = 7,5 Hz, **2H**), 6,69 (d, J = 8,0 Hz, **2H**).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ: 154, 153, 150, 145, 144, 142, 138, 136, 132, 130, 127, 127, 125, 125, 124, 124, 120.

MS: m/z: 404 [M⁺].



19 pav. 9,9'-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(9*H*-karbazolas) (**5**)

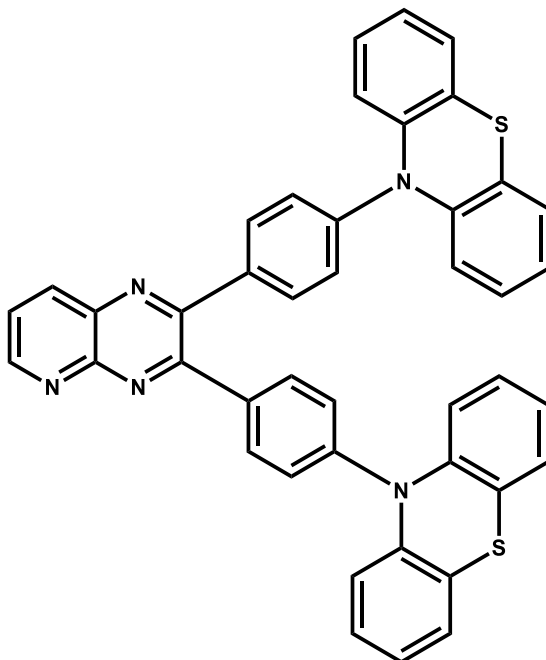
9,9'-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(9*H*-karbazolas) (5). Į Šlenk'o kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 0,375 g (1 ekv.) **2** junginio, 0,284 g (2 ekv.) karbazolo, 0,286 g (3,5 ekv.) natrio tret-butoksido, 0,039 g (0,05 ekv.) tris(dibenzilidenacetono)dipaladžio(0), 0,020 g (0,05) ligando Xphos (2-(dicikloheksilfosfino)-2',4',6'-tri-izopropil-1,1'-bifenilo) ir 15 ml sauso, degazuoto tolueno. Kolba kaitinama ant elektrinės plytelės, azoto dujomis palaikant intertines sąlygas. Taip reakcija 24 h vykdoma virimo temperatūroje. Po reakcijos mišinys atvėsinaamas ir nufiltruojamas per stiklo filtrą su celitu, plaunant etilacetatu ir chlorofomu. Tirpikliai nugarinami ir gauta medžiaga perkristalinama iš etilacetato. Gaunama 0,342 g tamsiai rudos spalvos kristalų. Išeiga 65 %. Junginio formulė – C₄₃H₂₇N₅, MM – 613,72 g/mol, *T_M*(DSK) = 310 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ: 9,27 (dd, J = 4,2; 1,8 Hz, **1H**), 8,62 (dd, J = 8,3; 1,9 Hz, **1H**), 8,16 (d, J = 7,7 Hz, **4H**), 8,01 (d, J = 8,1 Hz, **2H**), 7,94 (d, J = 8,2 Hz, **2H**), 7,81 (dd, J = 8,4; 4,2 Hz, **1H**),

7,70 (dd, $J = 11,0; 8,2$ Hz, **4H**), 7,50 (d, $J = 8,2$ Hz, **4H**), 7,43 (t, $J = 7,6$ Hz, **4H**), 7,32 (t, $J = 7,4$ Hz, **4H**).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 155, 154, 153, 150, 140, 139, 139, 138, 137, 136, 136, 132, 131, 127, 126, 126, 125, 123, 120, 120, 109, 109.

MS: m/z : 614 $[\text{M}^+]$.



20 pav. 10,10'-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazinas) (**6**)

10,10'-(Pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazinas) (6**).** Į Šlenk'o kolbą su magnetiniu maišikliu suberiama 0,354 g (1 ekv.) **2** junginio, 0,320 g (2 ekv.) fentiazino, 0,380 g (4,93 ekv.) natrio tret-butoksido, 0,036 g (0,05 ekv.) tris(dibenzilidenacetono)dipaladžio(0), 0,019 g (0,05) ligando Xphos (2-(dicikloheksilfosfino)-2',4',6'-tri-izopropil-1,1'-bifenilo) ir 15 ml sauso, degazuoto tolueno. Toliau reakcija ir medžiagos gryninimas vykdomas analogiškai kaip ir **5** junginiui. Gaunama 0,345 g tamsiai gelsvos / oranžinės spalvos miltelių. Išeiga 63 %. Junginio formulė – $\text{C}_{43}\text{H}_{27}\text{N}_5\text{S}_2$, MM – 677,84 g/mol.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ : 9,22 (dd, $J = 4,2; 1,9$ Hz, **1H**), 8,56 (dd, $J = 8,4; 1,9$ Hz, **1H**), 7,80 (d, $J = 8,4$ Hz, **2H**), 7,76 (dd, $J = 8,4; 4,8$ Hz, **3H**), 7,34 (dd, $J = 16,7; 8,1$ Hz, **4H**), 7,18 – 7,08 (m, **4H**), 6,95 – 6,82 (m, **8H**), 6,51 (dd, $J = 6,0; 3,6$ Hz, **2H**), 6,47 (dd, $J = 7,7; 1,8$ Hz, **2H**).

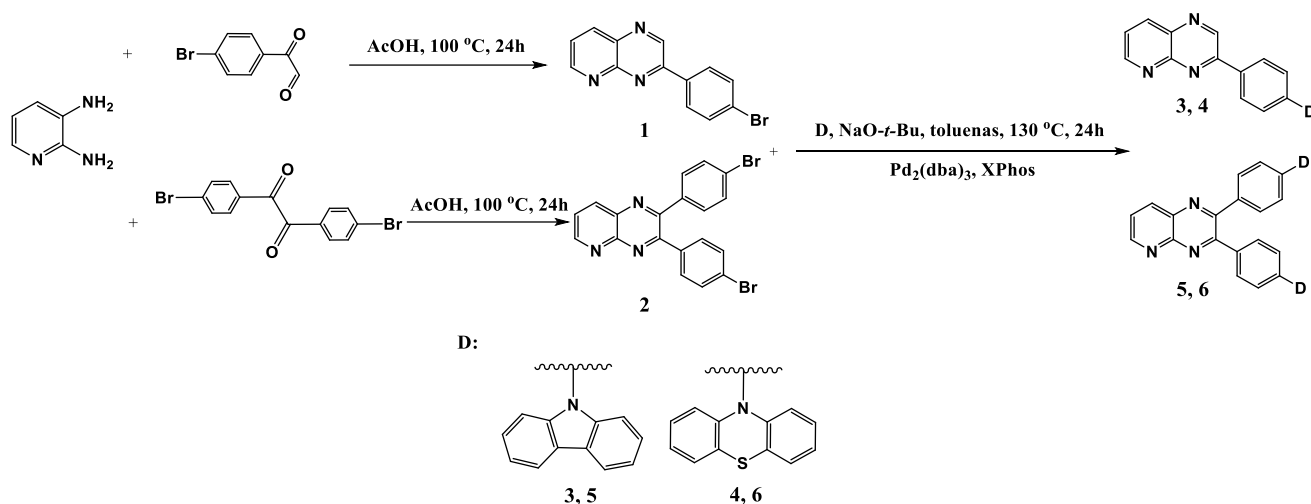
^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ : 155, 154, 154, 150, 143, 143, 143, 143, 138, 136, 136, 136, 132, 132, 127, 127, 127, 127, 126, 125, 124, 123, 123, 118, 118.

MS: m/z : 677 $[\text{M}^+]$.

2.4. Pirido[2,3-*b*]pirazino junginių sintezė

Galutiniai junginiai (**3–6**) gaunami vykdant dviejų pakopų sintezę. Pirmosios pakopos metu vykdoma ciklinimo reakcija, gaunami akceptoriai **1** ir **2**. Junginiai **3–6** gaunami vykdant paladžio katalizuojamą Buchwald'o–Harwtig'o reakciją, skirtą C–N ryšiams sudaryti tarp aminų ir arilo halogenidų [35].

Bendra reakcijos schema pateikiama 21 pav.



21 pav. Sintezės schema

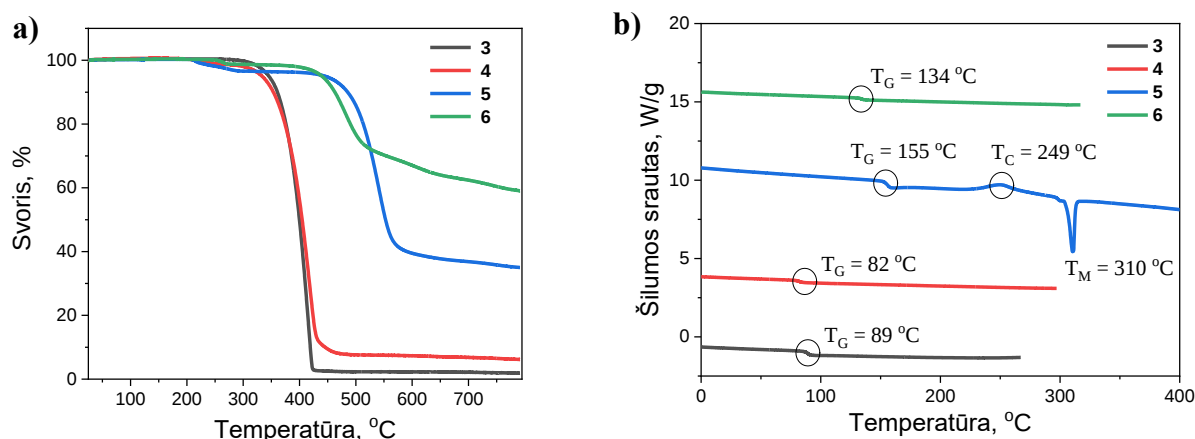
Po reakcijos, **1** ir **2** junginiai gryninami reakcijos mišinį ekstrahuojant ir gautą medžiagą perkristalinant iš metanolio. Po antrosios pakopos, **3** ir **4** junginiai gryninami panaudojant kolonėlinę chromatografijos metodą, o **5** ir **6** – per adsorbentą celitą nufiltruotą tirpalą nugarinus ir surinktą medžiagą perkristalinant iš etilacetato.

Gautų junginių **1** ir **2** struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR, o **3–6** ^1H , ^{13}C BMR, FTIR ir masės spektrometrijos metodais. Junginių BMR spektruose užfiksuoti būdingi aromatiniai (^1H : 6 – 9 m. d., ^{13}C : 100 – 160 m. d.) signalai. Visų junginių (**3–6**) FTIR spektruose pastebimi aromatiniai valentiniai C–H ($3056\text{--}3040\text{ cm}^{-1}$) bei aromatiniai valentiniai C=C ($1500\text{--}1600\text{ cm}^{-1}$) svyravimai, atitinkantys konjuguotą aromatinę sistemą. Užfiksuoti aromatiniai ne plokštuminiai deformaciniai C–H svyravimai ($750\text{--}850\text{ cm}^{-1}$) patvirtina, kad junginiuose yra pakeistų aromatinių struktūrų. Junginių FTIR spektruose taip pat pastebimi valentiniai C–N svyravimai ($1300\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$), atsirandantys dėl pirido[2,3-*b*]pirazinilfragmentų, esančių junginių struktūrose. Junginių **4** ir **6** spektruose (pirštų antspaudų srityje) užfiksuoti $850\text{--}750\text{ cm}^{-1}$ srityje esantys C–S valentiniai svyravimai, atsirandantys dėl abiejuose junginiuose naudojamų fentiazino elektrondonorinių fragmentų.

Susintetinti junginiai gauti kaip (**3** – šviesiai geltonos; **4** – tamsiai geltonos; **6** – tamsiai geltonos / oranžinės) spalvos milteliai, bei (**5** – tamsiai rudos) spalvos kristalai (išeigos: **3** – 49 %, **4** – 47 %, **5** – 65 %, **6** – 63 %). Monopakeistų produktų **3** ir **4** išeigos mažesnės, lyginant su dipakeistų junginių **5** ir **6**. Tai galima paaiškinti tuo, kad junginių **5** ir **6** gryninimui nebuvo naudojama kolonėlinė chromatografija. Nustatytos junginių molinės masės: **3** – 372,43 g/mol, **4** – 404,49 g/mol, **5** – 613,72 g/mol, **6** – 677,84 g/mol. Produktai vidutiniškai tirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose. Nustatyta, kad junginiai geriau tirpsta poliniuose (pvz: etilacetate) ir halogenintuose tirpikliuose (pvz: chloroforme) nei nepoliniuose (pvz: heksane).

2.5. Terminės ir morfologinės savybės

Norint gaminti OLED terminio užgarinimo metodais (pvz. vakuuminis užgarinimas), būtinas aukštas junginių terminis stabilumas [36]. Susintetintų produktų (**3–6**) terminės savybės buvo tirtos termogravimetrinės analizės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais. Gautos junginių TGA ir DSK kreivės pateikiamos atitinkamai 22 pav. a) ir b).



22 pav. Tiriamų junginių (**3–6**): (a) TGA ir (b) DSK antrojo kaitinimo kreivės

Atlikus analizę, buvo nustatytos visų junginių 5 proc. masės nuostolių ($T_{D-5\%}$), stiklėjimo (T_G), lydymosi (T_M) bei kristalizacijos (T_C) temperatūros. Gautos vertės pateikiamos 2 lentelėje.

2 lentelė. Tiriamų junginių terminės charakteristikos

Matavimas	TGA	DSK		
Junginys	$T_{D-5\%}, ^\circ\text{C}$	$T_G, ^\circ\text{C}$	$T_M, ^\circ\text{C}$	$T_C, ^\circ\text{C}$
3	345	89	–	–
4	329	82	–	–
5	434	155	310	249
6	434	134	–	–

Visi junginiai pasižymi aukštomis 5 proc. masės nuostolių temperatūromis. Junginių **3–4** ir **5–6** $T_{D-5\%}$ vertės tarpusavyje yra panašios dėl giminingos junginių struktūros. Nustatyta, kad dipakeisti (**5** ir **6**) junginiai, turintys po 2 karbazolo arba fentiazino fragmentus, pasižymi aukštesne terminio skilimo temperatūra (434°C).

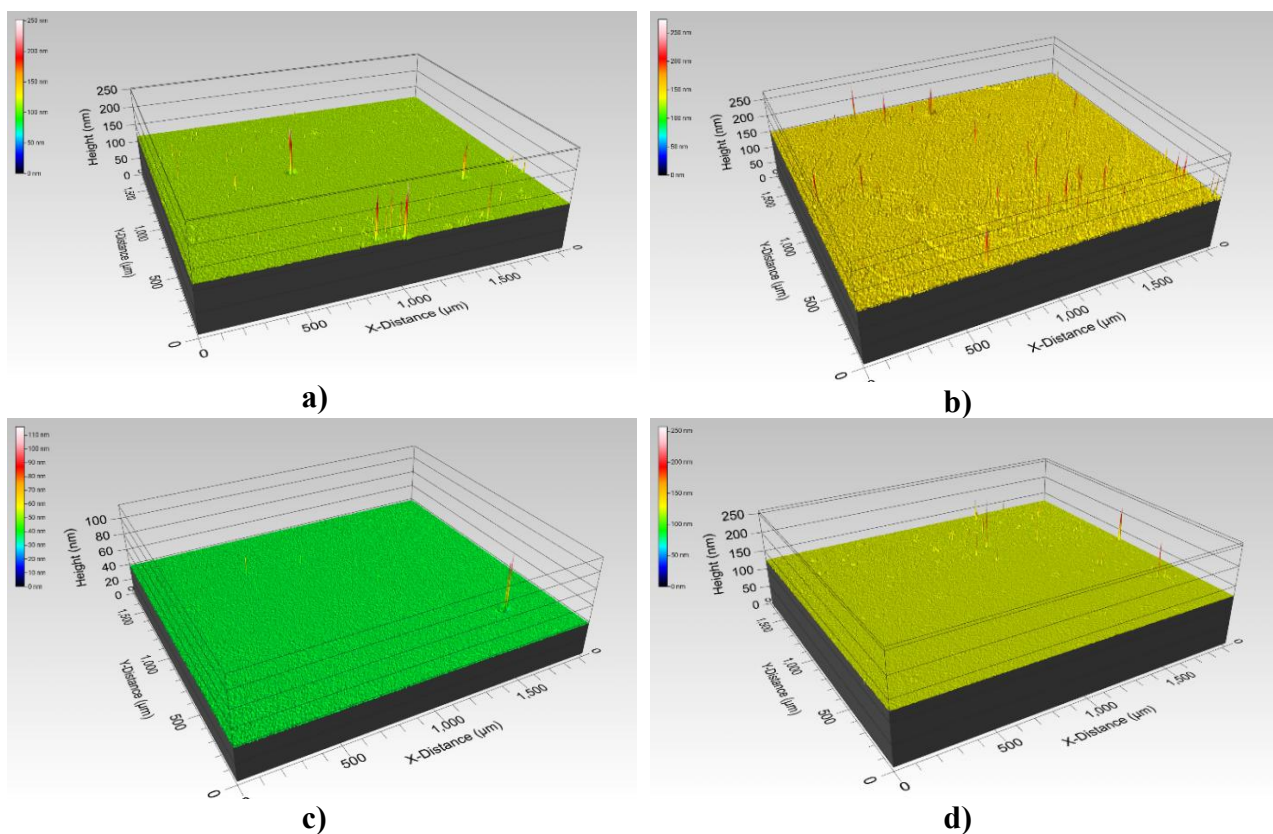
Pagal DSK matavimų rezultatus (žr. 22 pav. b)) matyti, kad junginiai **3**, **4** ir **6** pasižymi tik stiklėjimo virsmu. Todėl galima teigti, kad tai amorfinės medžiagos. Tuo tarpu junginys **5** pasižymėjo stiklėjimo, lydymosi ir kristalizacijos virsmiais, to pasekoje galima padaryti išvadą, jog ši medžiaga gali būti ir amorfinės, ir kristalinės būsenos. Fazinių virsmų temperatūros taip pat panašios, tarpusavyje lyginant mono- ir dipakeistus junginius (t.y. **3** su **4** ir **5** su **6**).

Nustatytos temperatūrų vertės taip pat yra artimos giminingos struktūros junginiams (turintiems chinoksalino, pirido[2,3-*b*]pirazino ar panašių struktūrų akceptorinius fragmentus kartu su vienu ar dviem donoriniais fragmentais), minimiems literatūroje. **10-(dibenzo[*a,j*]fenazin-3-il)-10H-fenoksazinas** (junginys turintis vieną donorinį fragmentą) turi panašią į **3** ir **4** junginių $T_{D-5\%}$ (342°C) [36]. Tuo tarpu literatūroje minimi, bei du donorinius fragmentus turintys, junginiai kaip **2,3-**

bis(4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil)chinoksalinas, 10,10'-(pirido[3,4-*b*]pirazino-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fenoksazinas), 5,5'-(pirido[2,3-*b*]pirazino-2,3-diil)bis(*N,N*-difeniltiofen-2-aminas) pasižymi $T_{D-5\%}$ vertėmis artimomis **5** ir **6** junginiams (visų minėtų junginių $T_{D-5\%}$ artima arba nedaug didesnė už 400 °C) [37,38]. **1.5 poskyryje** aptartos SBPQ serijos junginių stiklėjimo temperatūros išsidėsto panašiam intervale, kaip ir susintetintų junginių (nuo 97 iki 139 °C) [39]. Tuo tarpu **2,3-difenil-6,7-di(piren-2-il)chinoksalino** bei **6,7-di([1,1'-bifenil]-4-il)-2,3-difenilchinoksalino** lydymosi temperatūros atitinkamai yra 324 ir 296 °C, o kristalizacijos – 300 ir 253 °C [40]. Taip pat nustatyta, kad ir literatūroje minimų, ir susintetintų (**3–6**) junginių fazinių virsmų bei skilimo temperatūros didėja, didėjant medžiagos molekulinei masei bei įvedant karbazolo D fragmentą.

Kaip paminėta **2.1 poskyryje**, junginių kietos būsenos bandiniai (sluoksniai) buvo ruošiami vakuuminio užgarinimo metodu. Nors yra daug įvairių skaidrių laidžiųjų oksidų (TCO), OLED anodas dažniausiai yra plonas mišraus indžio ir alavo oksido sluoksnis. ITO dažniausiai pasirenkamas dėl savo prieinamumo, gero skaidrumo regimajame diapazone ir mažos varžos [41]. ITO anodas, su kuo lygesniu medžiagos sluoksniu, gali sumažinti trumpojo jungimo tikimybę organiniuose sluoksniuose [42]. Taigi, svarbu, kad medžiaga, ją nusodinant, gebėtų formuoti kuo lygesnio paviršiaus (mažesnio šiurkštumo) sluoksnius.

Paruoštų bandinių paviršiaus morfologijos trimatis vaizdas suformuotas pasinaudojant optiniu profilometru. Rezultatai pateikiami 23 pav.



23 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) bandinių paviršiaus morfologija nustatyta optiniu profilometru

Optiniu profilometru nustatytos bandinių vidutinio paviršiaus šiurkštumo (*angl. „Root mean square“*) vertės pateikiamos 3 lentelėje.

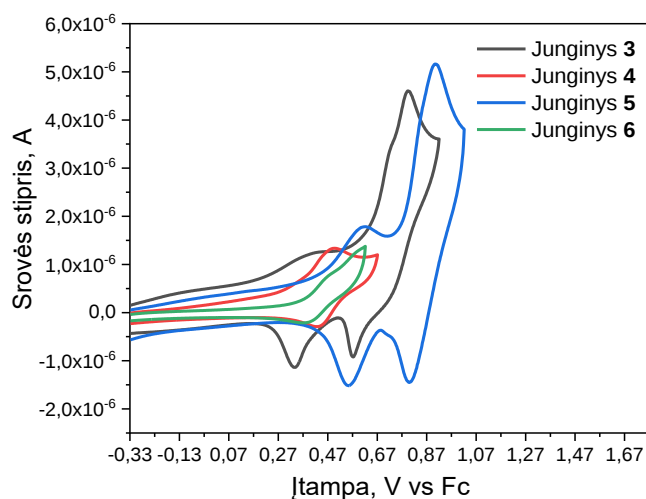
3 lentelė. Junginių sluoksnių paviršiaus šiurkštumo vertės

Junginys	Paviršiaus šiurkštumas, nm
3	1,45
4	2,55
5	0,57
6	1,01

Gautos vertės svyruoja nuo 2,55 iki 0,57 nm ir yra artimos literatūroje minimoms mažo šiurkštumo sluoksnių vertėms (0,19 – 3,97 nm) [43,44].

2.6. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginių elektrocheminės savybės tirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Naudota 3 elektrodų elektrocheminė celė (darbinio – Pt padengto silikonu, pagalbinio – Pt, palyginamojo – Ag). Bandiniai tirt ištirpinant medžiagas dichlormetane (DCM) kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonioheksafluorfosfatą. Gautos junginių **3–6** voltamperogramos pateikiamos 24 pav.

**24 pav.** Junginių (**3–6**) ciklinės voltamperogramos 0,1 M NBu₄PF₆ / DCM tirpale

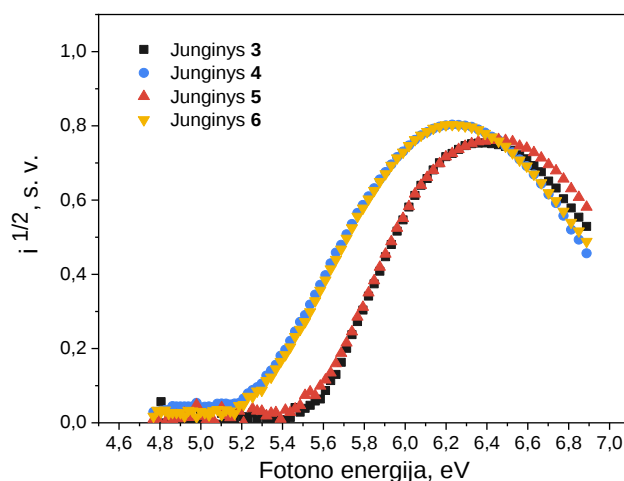
Iš voltamperogramų (24 pav.) nustatyta, kad junginiai **3** ir **4** pasižymi grįžtama oksidacija, o **5** ir **6** junginiai – kvazigrįžtama oksidacija. Iš to galima padaryti išvadą, kad gauti junginiai, turintys po vieną (**3** – karbazolo, **4** – fentiazino) donorinį fragmentą, yra elektrochemiškai stabilesni. Pagal voltamperogramas taip pat apskaičiuotos ir 4 lentelėje pateikiamos junginių oksidacijos (E_{ox}) ir jonizacijos (IP) potencialų vertės.

4 lentelė. Apskaičiuotos junginių E_{ox} ir IP reikšmės.

Junginys	E_{ox} , V	IP _{CV} , eV	IP _{EF} , eV
3	0,21	5,31	5,55
4	0,33	5,43	5,25
5	0,44	5,54	5,54
6	0,35	5,45	5,26

čia E_{ox} – oksidacijos potencialas, IP_{CV} – jonizacijos potencialas, nustatytas CV metodu (apskaičiuotas pagal formulę: $IP_{CV} = 5,1 + E_{ox \text{ vs Fc}}$), IP_{EF} – jonizacijos potencialas, nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu.

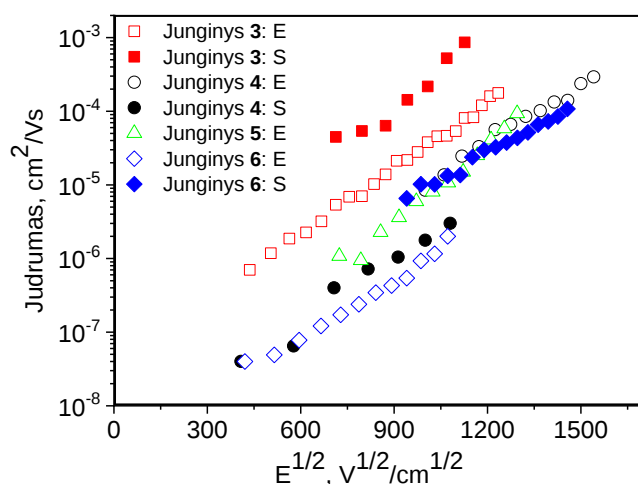
IP parodo energiją, reikalingą išlaisvinti elektroną iš neutralios molekulės ar atomo [45]. Naujai susintetintų organinių junginių jonizacijos potencialo (arba HOMO energijos lygmens) nustatymas leidžia įvertinti jų panaudojimo galimybes organiniuose elektroniniuose prietaisuose (organiniuose šviesos dioduose, organiniuose saulės elementuose, jutikliuose) [46].



25 pav. Junginių fotoemisijos ore spektrai

Žemiausia IP verte pasižymi fentiazinildonorinius fragmentus turintys junginiai **4** ir **6**. IP verčių, gautų skirtingais metodais, skirtumus lemia skirtingi bandiniai – CV metodu tiriami tirpalai, o EP – kieti bandiniai (medžiagos sluoksniai). Sluoksnyje padidėja tarpmolekulinė sąveika, lemianti stabilesnę ir mažesnę molekulės energiją.

Krūvių pernaša organiniuose puslaidininkiuose yra labai svarbi geram prietaiso veikimui. Organiniuose šviesos dioduose geras krūvininkų pernešimas yra būtinas siekiant aukšto prietaiso efektyvumo ir skaisčio. Siekiant įvertinti minėtąją pernašą, dažnai naudojamas parametras – „judrumas“ (vidutinis krūvio greitis, padalintas iš elektrinio lauko) [47]. Vakuuminio užgarinimo metodu paruoštiems junginių sluoksniams buvo atliktas krūvio mobilumo (judrumo) tyrimas. Gautas priklausomybių grafikas pateikiamas 26 pav.



26 pav. Skylių (S) ir elektronų (E) judrumo priklausomybė nuo elektrinio lauko vakuume užgarintuose junginių sluoksniuose

Nustatytos vertės skylėms svyruoja:

- nuo $8,56 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (esant $1,27 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui);
- iki $3,97 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (esant $1,64 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui).

Elektronams:

- nuo $2,94 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (esant $2,37 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui);
- iki $4,01 \cdot 10^{-8} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (esant $1,78 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui).

Pagal gautus rezultatus nustatyta, kad visiems junginiams (išskyrus **5**) yra būdinga dvipolinė krūvio pernaša (t.y. krūvį geba pernešti ir elektronai, ir skylės). Aukščiausiomis (elektronų ir skylių) judrumo vertėmis pasižymėjo **3** junginys.

Vertės siekiančios $1 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (ar daugiau) laikomos geromis ir yra artimos literatūroje minimumų, aukštais judriais pasižyminčių junginių vertėms. **4,7-Bisfenil-1,10-fenantrolinas** (perspektyvi elektronų pernašos medžiaga, plačiai naudojama organiniuose šviesos dioduose dėl didelio elektronų judrumo ir lengvo gamybos proceso) pasižymi $7,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ elektronų judrio verte esant artimam (kaip ir tiriamųjų junginių) elektriniam laukui [48]. Tuo tarpu ***N,N'*-bis(4-etinilfenil)-[1,1'-bifenil]-4,4'-diaminas** pasižymi $8,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ skylių judrio verte [49]. Pagal tai galima padaryti išvadą, kad **3** junginys galėtų būti naudojamas OLED aktyviajame emisiniame sluoksnyje (be matricos). Likusieji junginiai galėtų būti naudojami, prieš tai juos dispergavus atitinkamoje matricoje, siekiant užtikrinti krūvių pernašą.

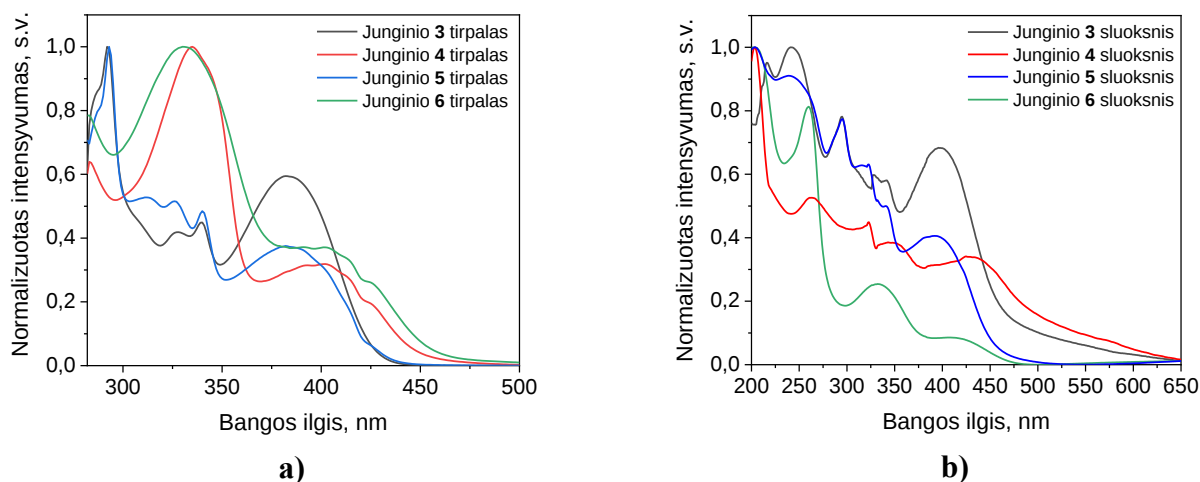
2.7. Fotofizikinės savybės

Fentiazinil- ir karbazolildonorinius fragmentus turinčių junginių (**3–6**) tolueno tirpalų, grynos medžiagos bei disperguotų polimero (Zeonex) matricoje sluoksnių fotofizikinės savybės buvo tirtos pasinaudojant ultravioletinės ir regimosios šviesos (UV / RŠ) ir fluorescencinės (FL) spektroskopijos metodais. UV / RŠ spektroskopija – paprastas, universalus ir analitinis metodas, tinkantis didelei organinių junginių gamai tirti. UV / RŠ spektrofotometrai, kaip bangos ilgio funkciją, matuoja per terpę praeinančios šviesos sugertį arba pralaidumą [50]. FL spektroskopijos prietaisai mėginius apšviečia trumpo bangos ilgio šviesa matomoje arba ultravioletinėje bangų srityje. Mėginio molekulės elektronai gali sugerti dalį krintančios šviesos ir pereiti į aukštesnius energijos lygmenis. Fluorescencija yra vienas iš keleto procesų, kai sužadintas elektronas atsipalaiduoja ir grįžta į pagrindinę būseną, o tuo metu išspinduliuojamas fotonas [51]. Naudojant FL spektroskopiją galima nustatyti junginio spinduliuojamos šviesos bangos ilgį, įvertinti jos prigimtį. Atliktų matavimų rezultatai pateikiami 5 lentelėje.

5 lentelė. UV / RŠ ir FL spektroskopijos tyrimų rezultatai

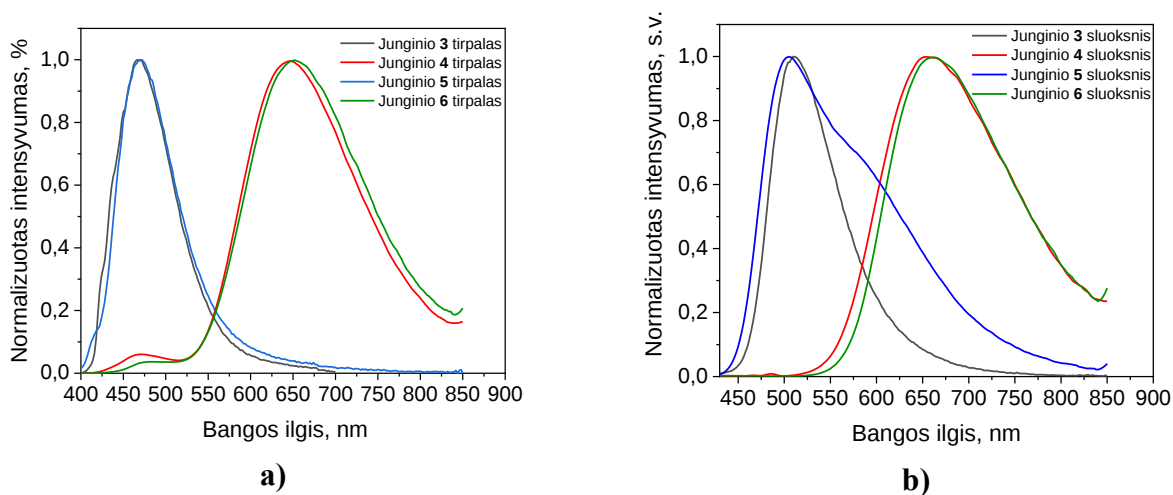
Junginys	Tolueno tirpalas			Grynas sluoksnis			Zeonex sluoksnis		
	UV λ_{max} , nm	FL λ_{max} , nm	PLQY, %	UV λ_{max} , nm	FL λ_{max} , nm	PLQY, %	FL ore λ_{max} , nm	FL vak λ_{max} , nm	PLQY, %
3	292	468	4	242	510	13	468	468	41
4	335	649	3	203	658	13	553	553	—*
5	293	470	2	205	505	2	475	475	29
6	330	652	2	204	663	4	549	549	82

čia * – išmatuoti nepavyko.



27 pav. Junginių tolueno tirpalų (a) ir grynos medžiagos sluoksnių (b) absorbcijos spektrai

Pagal 27 pav. a) pateiktą junginių tolueno tirpalų UV / RŠ absorbcijos spektrą matyti, kad junginiai turintys karbazolildonorinį fragmentą (**3** ir **5**) sugeria spinduliuotę iki 450 nm, o su fentiazinildonoriniu fragmentu (**4** ir **6**) – iki 500 nm. Skirtinga sugertis pastebima ir junginių grynos medžiagos sluoksniuose (žr. 27 pav. b)), kur junginiai, turintys po vieną (**3** – karbazolo, **4** – fentiazino) elektrondonorinį fragmentą, spinduliuotę sugeria iki 650 nm, o turintys du (**5** – karbazolo, **6** – fentiazino) – iki 500 nm. Pagal 5 lentelės duomenis taip pat matyti, kad giminingos struktūros (turintys po vieną arba du donorinius fragmentus) junginių absorbcijos bangų maksimumai (UV λ_{max}) yra panašūs ir tirpaluose, ir sluoksniuose (t.y. **3** junginio maksimumų vertės artimos **5** junginio, o **4** artimos **6**).

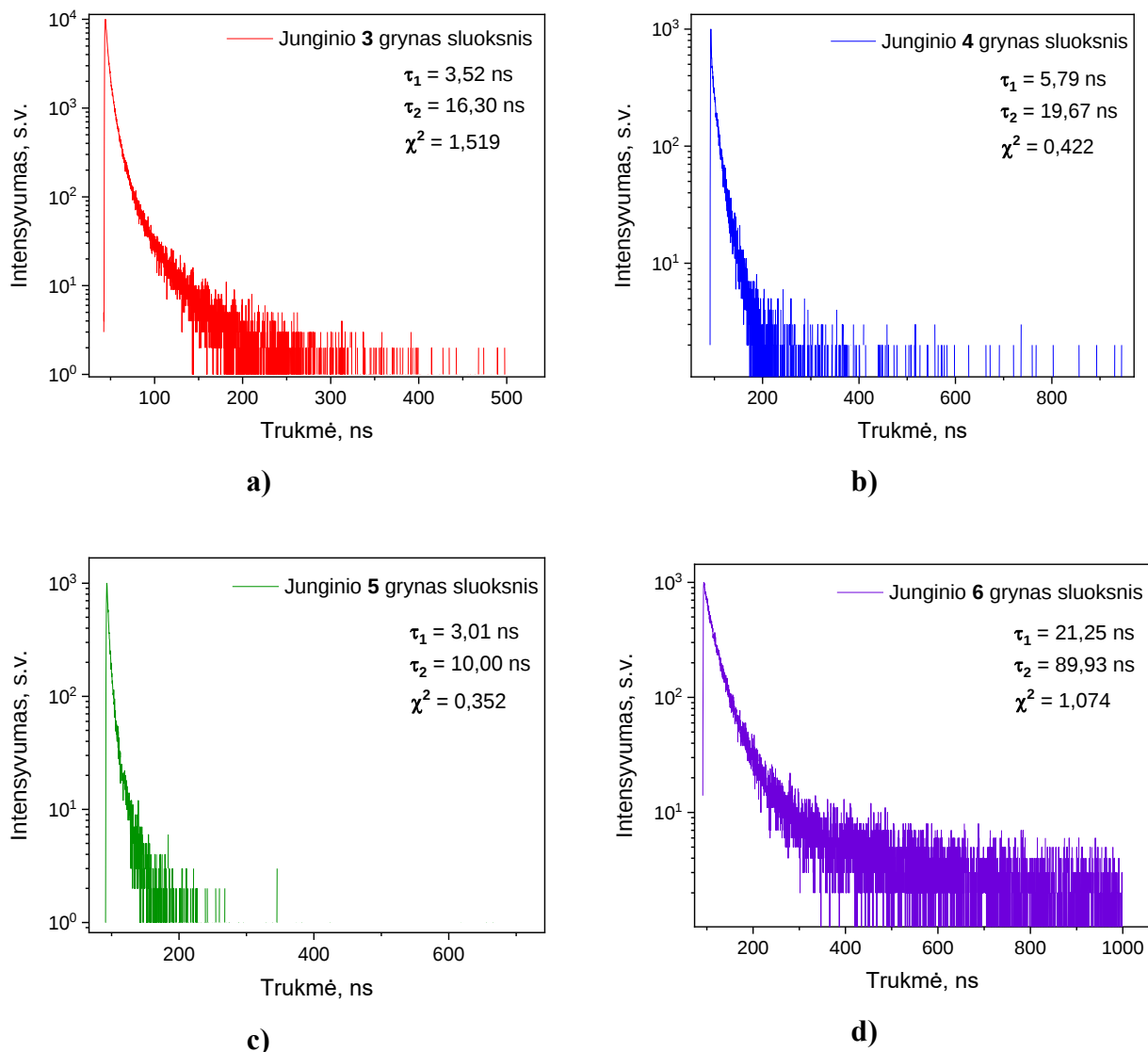


28 pav. Junginių tolueno tirpalų (a) ir grynos medžiagos sluoksnių (b) emisijos spektrai

Siekiant ištirti junginių savybes, buvo užrašyti tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai (žr. 28 pav). Iš pateiktų grafikų nustatytas tirpalų bei sluoksnių emisijos bangų ilgis, prie kurio fiksuota intensyviausia emisija (FL λ_{max}). Junginių tirpalams būdinga mėlynos ir raudonos spalvos emisija, o sluoksniams – žalios ir raudonos spalvos emisija. Taip pat nustatyta ir junginių fotoluminescencijos kvantinė išeiga (PLQY). Tai parametras, parodantis emisijos proceso efektyvumą (išspinduliuotų ir absorbuotų fotonų skaičiaus santykį) [52]. Tirpalams ji svyruoja nuo 2 iki 4 %, grynos medžiagos sluoksniams 2–13 %, „Zeonex“ sluoksniams 29–82 %. Ženklus PLQY padidėjimas matricoje

indikuoja, kad norint junginius panaudoti OLED, reikėtų atlikti legiravimą, siekiant išvengti agregacijos sukkelto gesinimo.

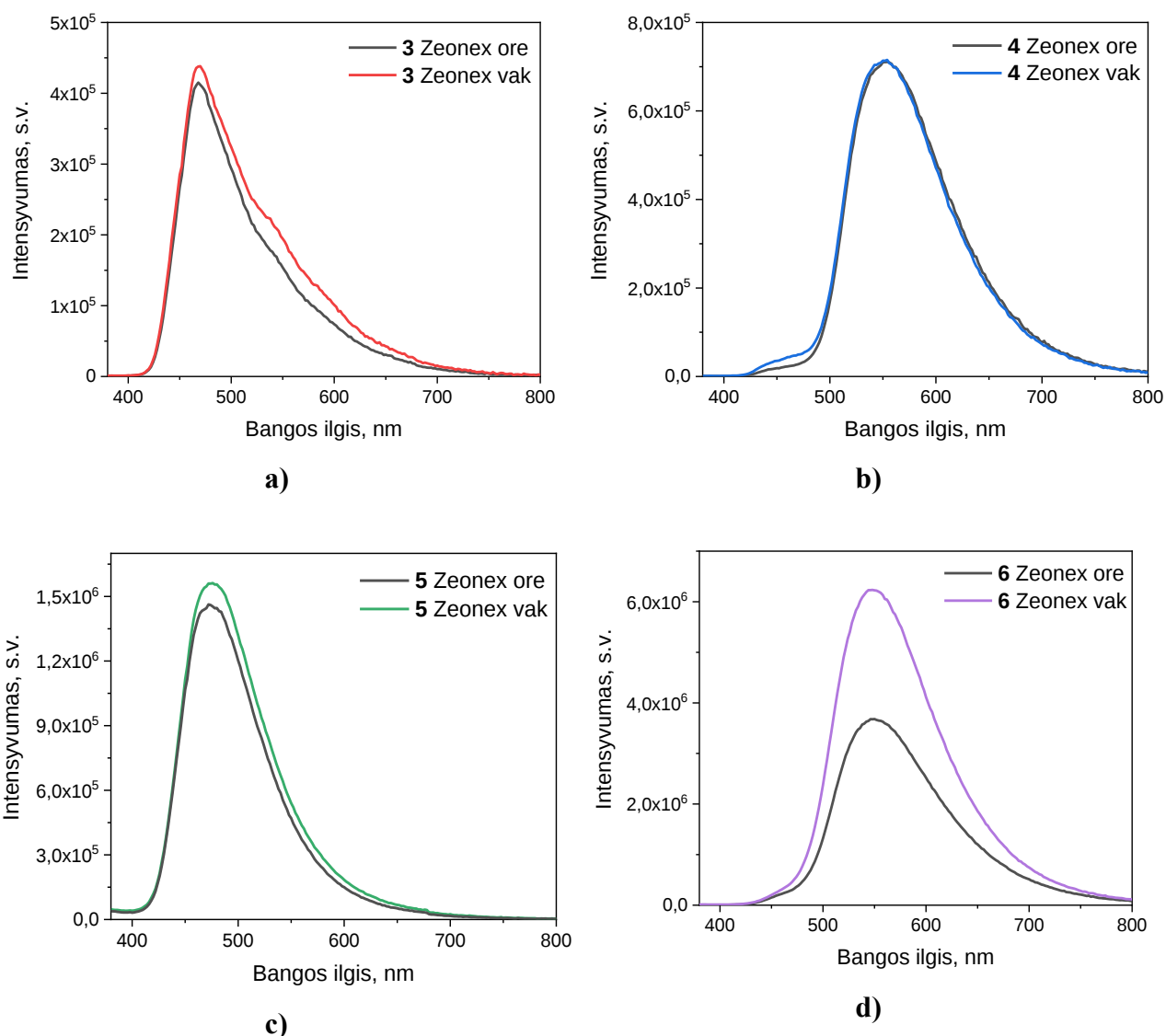
Buvo apskaičiuotos grynos medžiagos sluoksnių emisijos gyvavimo trukmės ir užrašytos jų kreivės. Jos pateikiamos 29 pav.



29 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) emisijos gyvavimo trukmės kreivės

Visų junginių emisijos gesimo kreivės (žr. 29 pav.) yra dvikomponentės. Ilgiausia antrosios komponentės gyvavimo trukmė (89,93 ns) pasižymėjo 6 junginys. Kreivių dvikomponentiškumas bei ilgesnė antrosios komponentės gyvavimo trukmė leidžia daryti prielaidą, kad visų junginių emisijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai (t.y. junginiai pasižymi uždelstą emisiją) [53].

Siekiant nustatyti junginių emisijos prigimtį, fluorescencinės spektroskopijos matavimai taip pat buvo atlikti dispergavus junginius „Zeonex“ matricoje. „Zeonex“ – skaidrus termoplastikas, pasižymintis puikiomis optinėmis savybėmis, todėl tinkamas naudoti įvairiose optinėse srityse. Polimeras taip pat atsparus geltonavimui ir destrukcijai dėl UV spindulių poveikio, todėl užtikrina ilgalaikį stabilumą ir patikimumą įvairiomis sąlygomis [54]. Gauti 3–6 junginių „Zeonex“ matricoje FL spektrai pateikiami 30 pav.

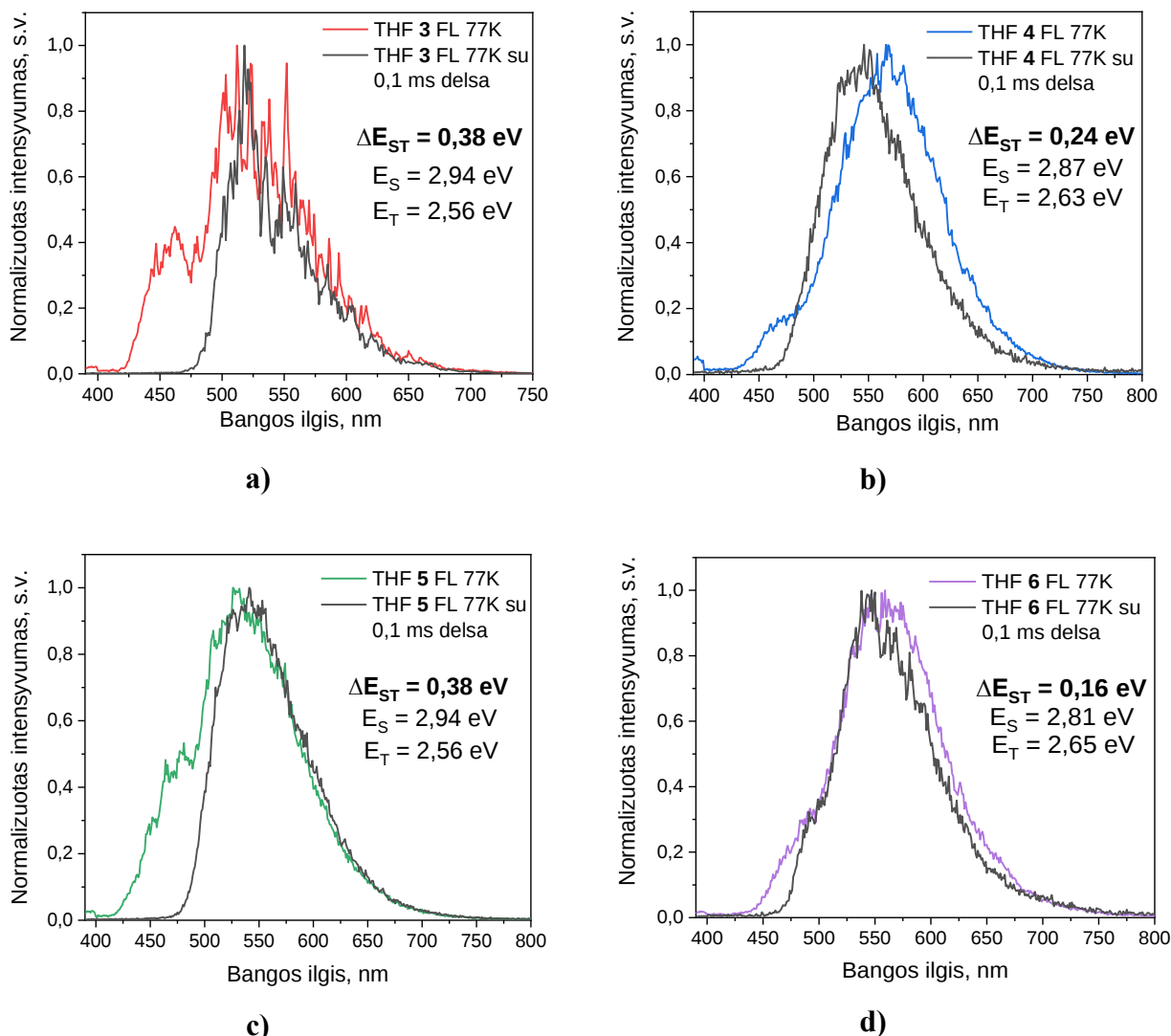


30 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) Zeonex sluoksnių FL spektrai oro ir bedeguonėje aplinkoje

Pagal gautus spektrus matyti, kad junginių **3–5** emisijos intensyvumas nekinta prieš ir po išvakuumavimo, o junginio **6** emisijos intensyvumas išvakuumavus ženkliai padidėjo. Visų junginių emisijos kreivių maksimumai nepasisilinko ir išliko tokie patys prieš ir po išvakuumavimo. „Zeonex“ matricoje disperguotiems junginiams būdinga mėlynos ir žalios spalvos emisija. Toks spektrų pobūdis indikuoja, kad junginiai galėtų pasižymėti termiškai aktyvuojama uždelstąja fluorescencija (TADF).

TADF spindulių elektroluminescencijos metu singuletinės ir tripletinės būsenos susidaro dėl elektrostatinės sąveikos susijungiant skylėms ir elektronams. Singuletiniai eksitonai (S) gali grįžti į pradinę būseną vykstant fluorescencijai, suirti nespinduliuojančiai arba virsti tripletiniais eksitonais dėl interkombinantinės konversijos (ISC). Tada žemos energijos tripletiniai eksitonai (T) gali pereiti į spinduliuojantį singuletinį lygmenį, atgalinės interkombinantinės konversijos (rISC) proceso metu, vykstant uždelstąjai fluorescencijai. Mažas tarpas tarp singuletų (E_S) ir tripletų (E_T) energijų (ΔE_{ST}) yra svarbiausias kriterijus siekiant didelio TADF efektyvumo [55]. Šis energijų skirtumas privalo būti mažesnis nei 0,5 eV [26].

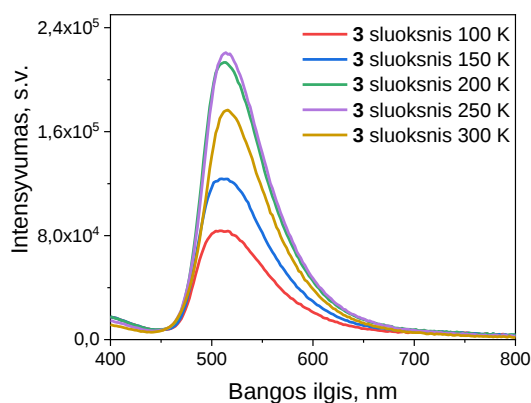
Norint tiksliau nustatyti junginių emisijos prigimtį, buvo užrašyti junginių tetrahidrofurano (THF) tirpalų fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai (žr. 31 pav.) 77K temperatūroje. Pagal juos grafiškai apskaičiuotos junginių E_S , E_T bei jų skirtumas ΔE_{ST} .



31 pav. Junginių (a – 3; b – 4; c – 5; d – 6) fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrai 77K temperatūroje

Gautos mažesnes nei 0,5 eV ΔE_{ST} vertės taip pat leidžia daryti prielaidą, kad junginiams būdinga termiškai aktyvuojama uždelstoji fluorescencija.

Taip pat buvo atlikta vieno iš junginių (**3**) temperatūrinė analizė. Analizė atlikta siekiant patikrinti, kaip kintant temperatūrai kinta emisijos intensyvumas bei emisijos bangos maksimumo padėtis (žr. 32 pav.). Pagal gautus spektrus matyti, kad kylant temperatūrai kinta emisijos intensyvumas, o bangų padėtis išlieka nekintanti. Toks spektro pobūdis (intensyvumo augimas didėjant temperatūrai) taip pat yra TADF pasižyminčių medžiagų bruožas [56]. Atsižvelgiant į giminingas junginių struktūras bei panašias emisines savybes, galima teigti, jog visi junginiai (**3–6**) pasižymi termiškai aktyvuojama uždelstąja fluorescencija.



32 pav. Junginio 3 grynos medžiagos sluoksnio FL spektrai skirtingose temperatūrose

2.8. Elektroliuminescencinės savybės

Atsižvelgiant į perspektyvias optoelektronines savybes ir prietaisų gamybai tinkamas charakteristikas, vakuuminio užgarinimo metodu, naudojant **3–6** junginius kaip spinduolius, buvo pagamintos trys daugiasluoksnių OLED serijos.

2.8.1. Pirmoji prietaisų serija

Pirmosios OLED serijos struktūrą sudarė: indžio–alavo oksidas (ITO) / dipirazino[2,3-*f*:2',3'-*h*]chinoksalino-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilas (HAT–CN) [5 nm] / *N,N'*-di(1-naftilo)-*N,N'*-difenil-(1,10-bifenil)-4,40-diaminas (NPB) [50 nm] / emisinis sluoksnis (EML) [30 nm] / 2,2',2''-(1,3,5-benzintriil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas) (TPBi) [40 nm] / LiF [2 nm] / Al. Čia, ITO atlieka skaidraus anodo funkciją, HAT–CN veikia kaip skylių injekcijos sluoksnis (HIL), NPB – kaip skylių pernašos sluoksnis (HTL), TPBi – kaip elektronų pernašos sluoksnis (ETL) ir skylių blokavimo sluoksnis (HBL) dėl labai gilaus HOMO energijos lygio (6,2/6,7 eV). LiF veikia kaip elektronų injekcinis sluoksnis (EIL), modifikuodamas aliuminio katodo išlaisvinimo darbą. 1-osios prietaisų serijos emisinių sluoksnių sudarė nelegiruoti **3–6** junginiai. Taip pat buvo pagamintas ir vienas palyginamasis prietaisas, turintis tokią pačią struktūrą. Jame, kaip spinduolis, buvo naudotas komercinis junginys 1,2,3,5-tetrakis(karbazol-9-il)-4,6-dicianobenzenas (4CzIPN), pasižymintis aukštomis PLQY vertėmis [57]. Pirmosios serijos prietaisų elektroliuminescencijos parametrai pateikiami 6 lentelėje.

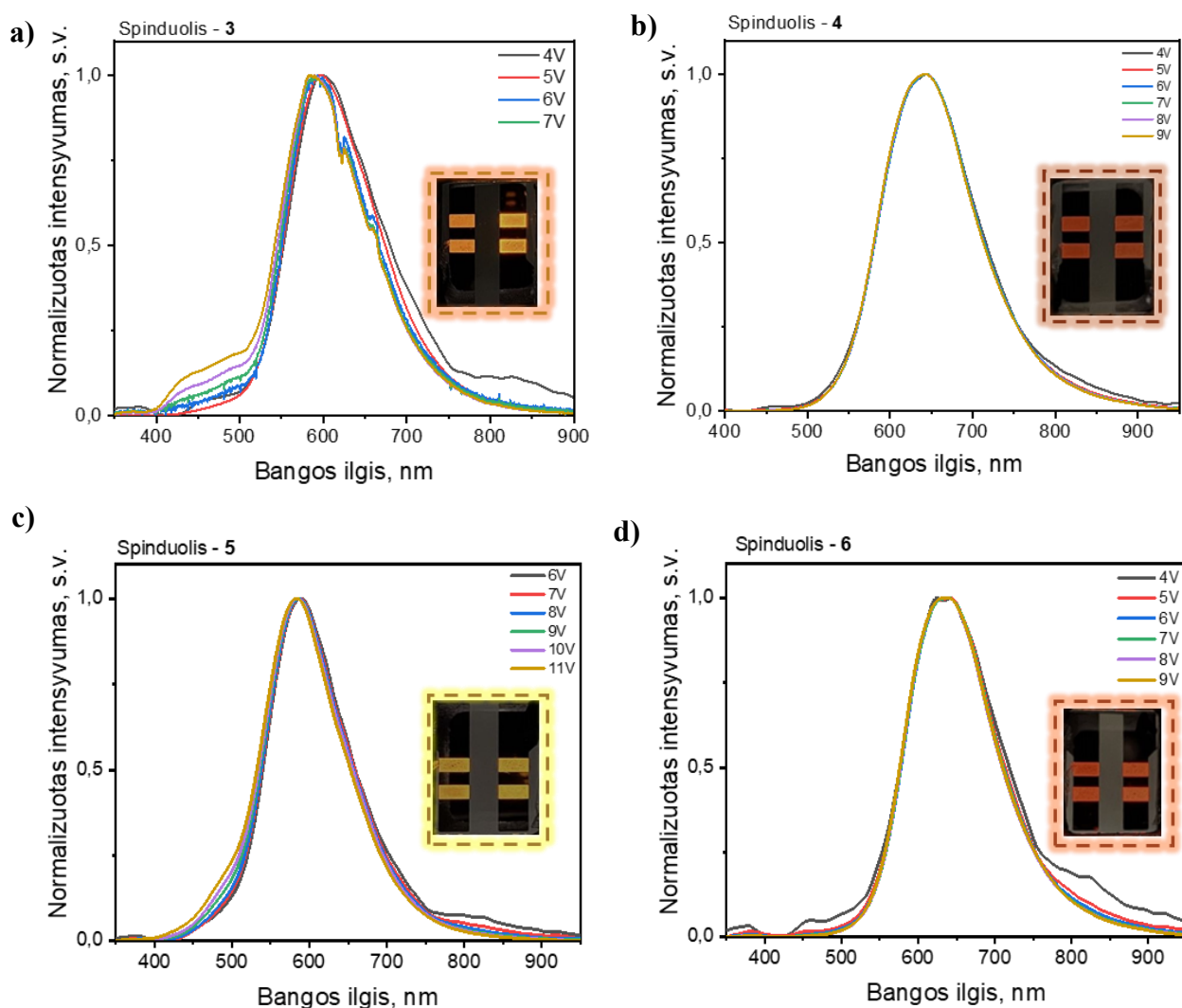
6 lentelė. Pirmosios prietaisų serijos elektroliuminescencijos parametrai

Spinduolis	$\lambda_{EL}^{[a]}$, nm	$V_{on}^{[b]}$, V	Maks. skaitis, cd/m^2	CE ^[c] , cd/A	PE ^[c] , lm/W	EQE ^[c] , %
P1	589	3,7	1160	1,29	0,86	0,68
P2	643	3,5	1420	0,96	0,79	0,94
P3	584	4,3	1940	0,75	0,41	0,34
P4	635	3,4	1550	0,86	0,70	0,79
4CzIPN	607	5,6	175	0,23	0,10	0,18

čia [a] elektroliuminescencijos bangos ilgis, [b] įsijungimo įtampa, esant 10 cd/m^2 skaisčiui, [c] srovės efektyvumas, galios efektyvumas ir išorinis kvantinis našumas (apskaičiuoti pagal žinomą metodiką [58]).

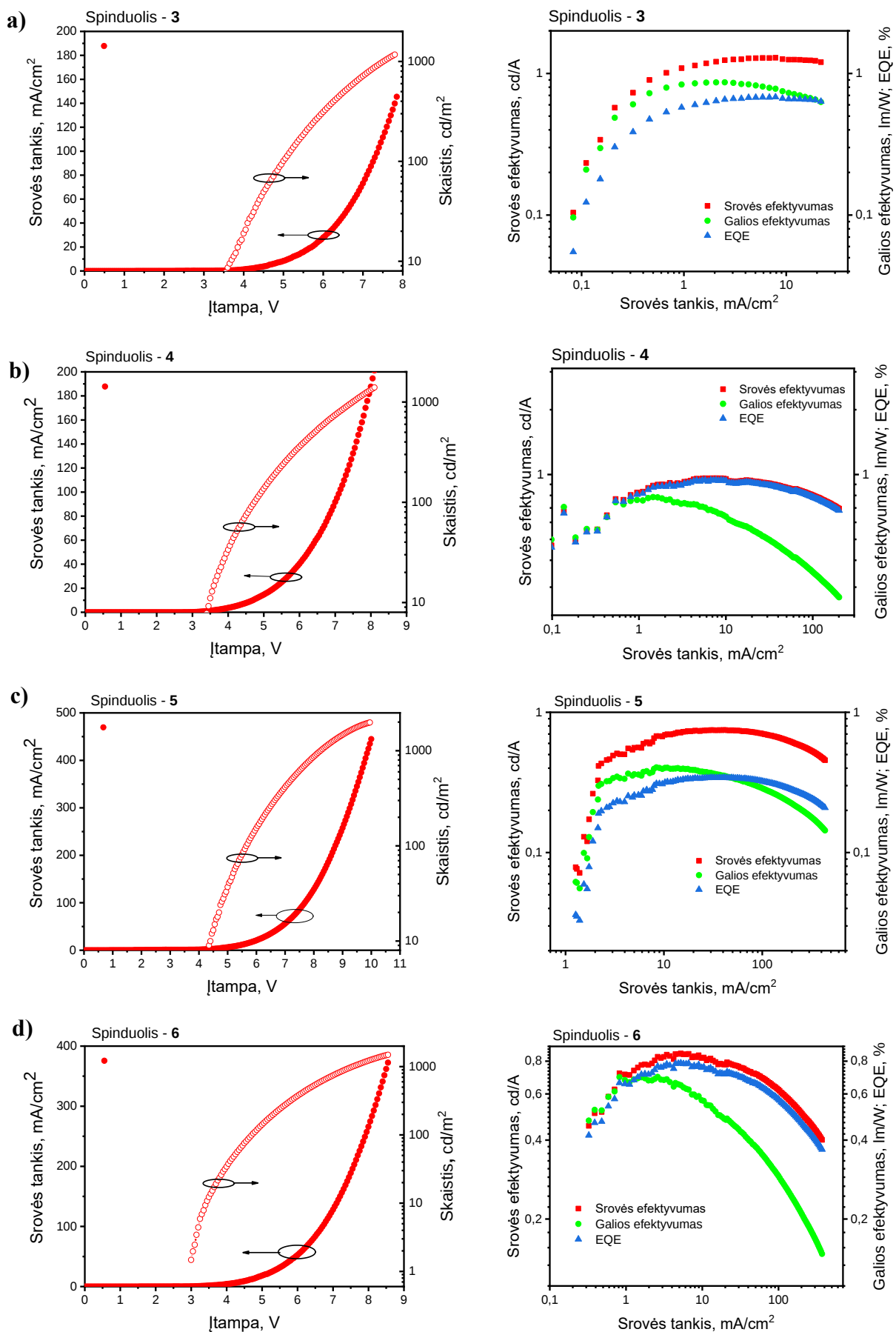
Prietaisų įsijungimo įtampa svyruoja nuo 3,7 iki 4,3 V, esant 10 cd/m² skaisčiui. Išorinis kvantinis našumas svyruoja nuo 0,34 iki 0,94 %, srovės efektyvumas (CE) – nuo 0,75 iki 1,29 cd/A, o galios efektyvumas (PE) – nuo 0,41 iki 0,86 lm/W. Taip pat galima pastebėti, kad visi prietaisai, kuriuose buvo naudoti **3–6** junginiai, pasižymi geresnėmis elektroliuminescencinėmis savybėmis lyginant juos su palyginamuoju prietaisu, tačiau pagal gautas žemas išorinio kvantinio efektyvumo vertes galima spręsti, kad visuose prietaisuose galėjo pasireikšti agregacijos sukeltas gesinimas. Tai žinomas reiškinys, lemiantis mažą junginių emisiją, jiems esant kietoje būsenoje [59]. Vienas iš šios problemos sprendimo būdų – spinduolio dispergavimas atitinkamoje matricoje, taip sumažinant atsirandantį ASG efektą [60]. Todėl buvo nuspręsta gaminti antrą prietaisų seriją, atliekant legiravimą matricoje.

Prietaisų elektroliuminescencijos bangos ilgio spektrai pateikiami 33 pav.



33 pav. Pirmosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) elektroliuminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos

Šios serijos srovės tankio–įtampos–skaisčio (J – V – L) bei srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės pateikiamos 34 pav.



34 pav. Pirmosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) srovės tankio–įtampos–skausčio (J – V – L) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės

2.8.2. Antroji prietaisų serija

Antrojoje serijoje buvo naudojami tie patys **3–6** junginiai (10 % masės), legiruojant juos komerciniame TADF spinduolyje 2,3,4,5,6-pentakis(3,6-di-tret-butil-9*H*-karbazol-9-il)benzonitrile (5tCzBN), kuris buvo pasirinktas dėl tinkamų HOMO / LUMO lygmenų ir gebėjimo užtikrinti aukštą prietaiso efektyvumą. OLED architektūra išliko nepakitusi. Prietaisų elektroluminescenciniai parametrai pateikti 7 lentelėje.

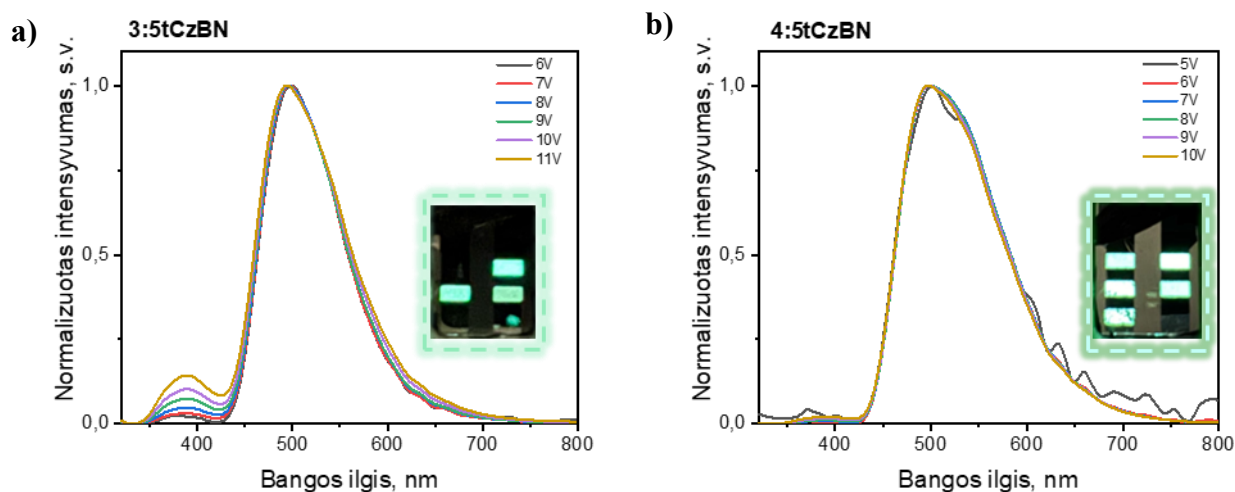
7 lentelė. Antrosios prietaisų serijos elektroluminescencijos parametrai

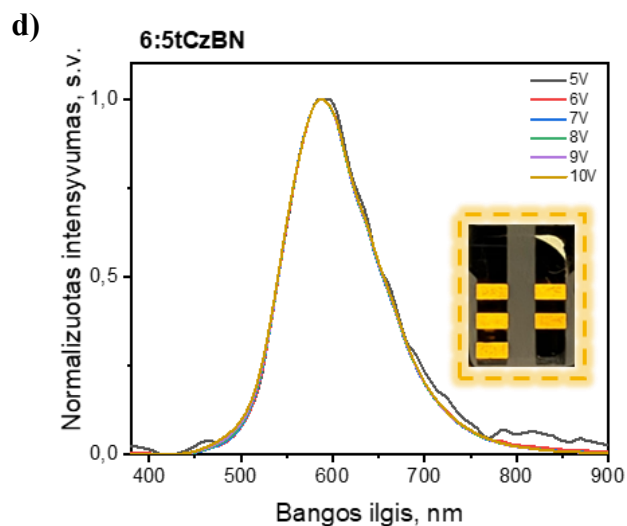
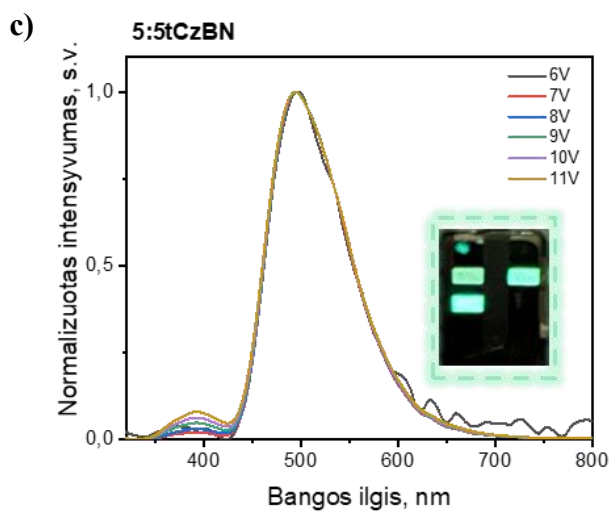
Spinduolis (10 % masės)	Matrica	λ_{EL} , nm	V_{on} , V	Maks. skaistis, cd/m ²	CE, cd/A	PE, lm/W	EQE, %
P1	5tCzBN	495	5,2	431	1,7	0,9	0,65
P2	5tCzBN	500	5,3	364	6,9	4,4	2,5
P3	5tCzBN	495	5,5	370	10,8	6,9	4,2
P4	5tCzBN	587	5,1	324	19,7	13,3	8,5
4CzIPN–Ph	5tCzBN	567	5,2	388	29,5	14,5	9,3

Prietaisų įsijungimo įtampa svyruoja nuo 5,1 iki 5,5 V, esant 10 cd/m² skaisčiui. Išorinis kvantinis našumas svyruoja nuo 0,65 iki 8,5 %, srovės efektyvumas (CE) – nuo 1,7 iki 19,7 cd/A, o galios efektyvumas (PE) – nuo 0,9 iki 13,3 lm/W. Nustatyta, kad šios serijos prietaisuose atsirado hipsochrominis (mėlynasis) šviesos emisijos poslinkis. Antrosios serijos OLED elektroluminescencija pasireiškė 495–587 nm diapazone, lyginant juos su nelegiruotais prietaisais, kuriuose emisija buvo tarp 589 ir 643 nm (žr. **6 lentelę**). Geresnius antrosios serijos prietaisų rezultatus galima paaiškinti jau anksčiau minėtu agregacijos sukkelto gesinimo sumažėjimu dėl „šeimininko–svečio“ sistemos naudojimo prietaisuose.

Geriausiomis bei artimiausiomis palyginamajam prietaisui savybėmis pasižymėjo **6** spinduolio pagrindu gamintas OLED'as, todėl buvo nuspresta tęsti tolimesnę optimizaciją, gaminant trečiąją prietaisų seriją **6** spinduolio pagrindu.

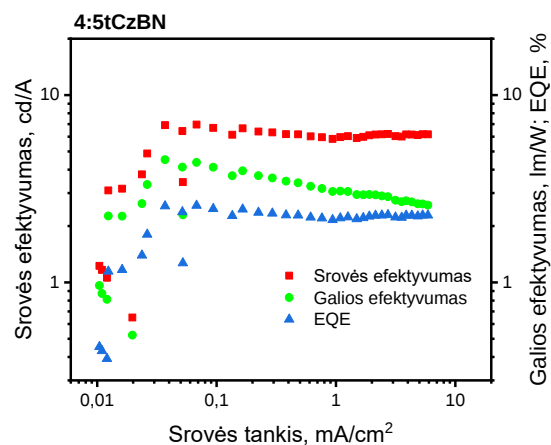
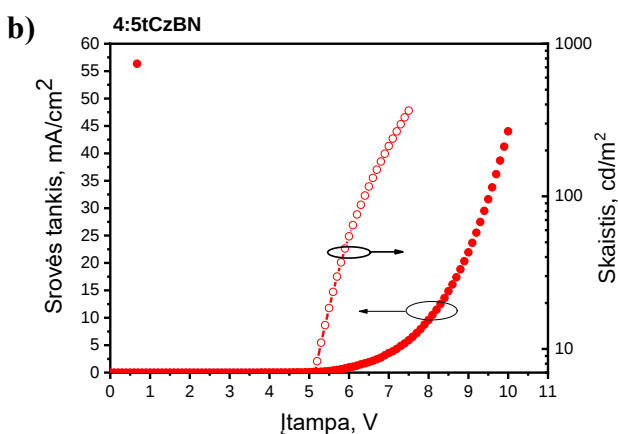
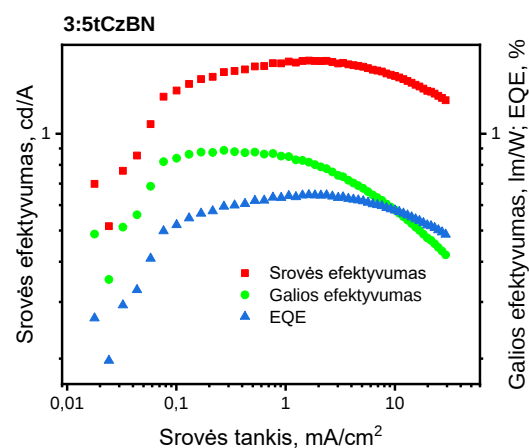
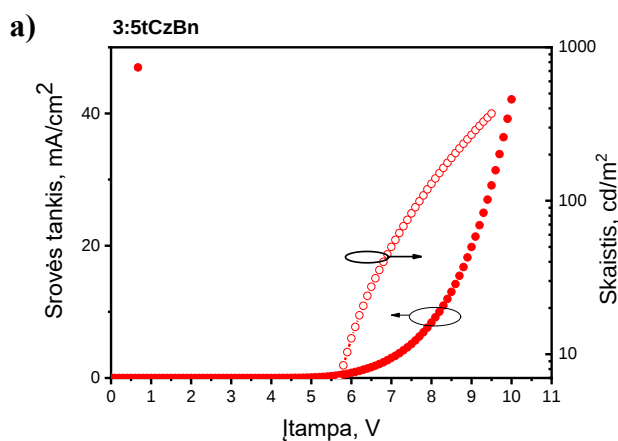
Prietaisų elektroluminescencijos bangos ilgių spektrai pateikiami 35 pav.

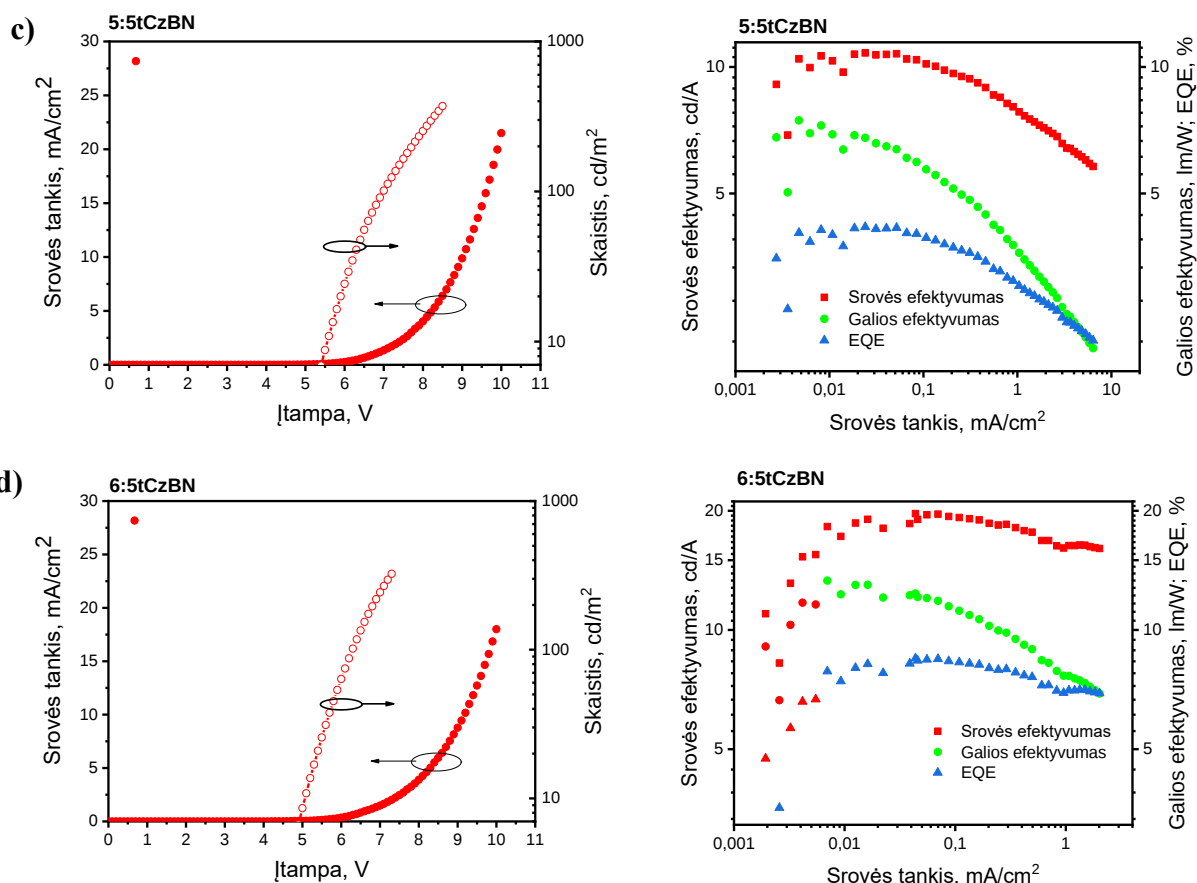




35 pav. Antrosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) elektroluminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos

Antrosios serijos prietaisų srovės tankio–įtampos–skaisčio (J – V – L) bei srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės pateikiamos 36 pav.





36 pav. Antrosios serijos prietaisų (a – 3, b – 4, c – 5, d – 6) srovės tankio–įtampos–skausčio (J – V – L) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės

2.8.3. Trečioji prietaisų serija

Gaminant trečiąją OLED seriją, prietaisų struktūra išliko beveik tokia pati. NPB buvo pakeistas į tris(4-karbazoil-9-ilfenil)aminą (TCTA), dėl geresnio suderinamumo su kitais prietaiso sluoksniais. Spinduolis 6 (2, 5, 10, 20 % masės) OLED'ų emisiniame sluoksnyje buvo naudojamas su ir antrojoje serijoje naudota 5TCzBN matrica. Naudojant skirtingas medžiagos koncentracijas, buvo siekiama atrasti optimalų spindulio ir matricos santykį. Palyginamasis prietaisas buvo pagamintas naudojant 6, disperguojant jį plačiai taikomoje mCP matricioje. Prietaisų elektroluminescenciniai parametrai pateikti 8 lentelėje.

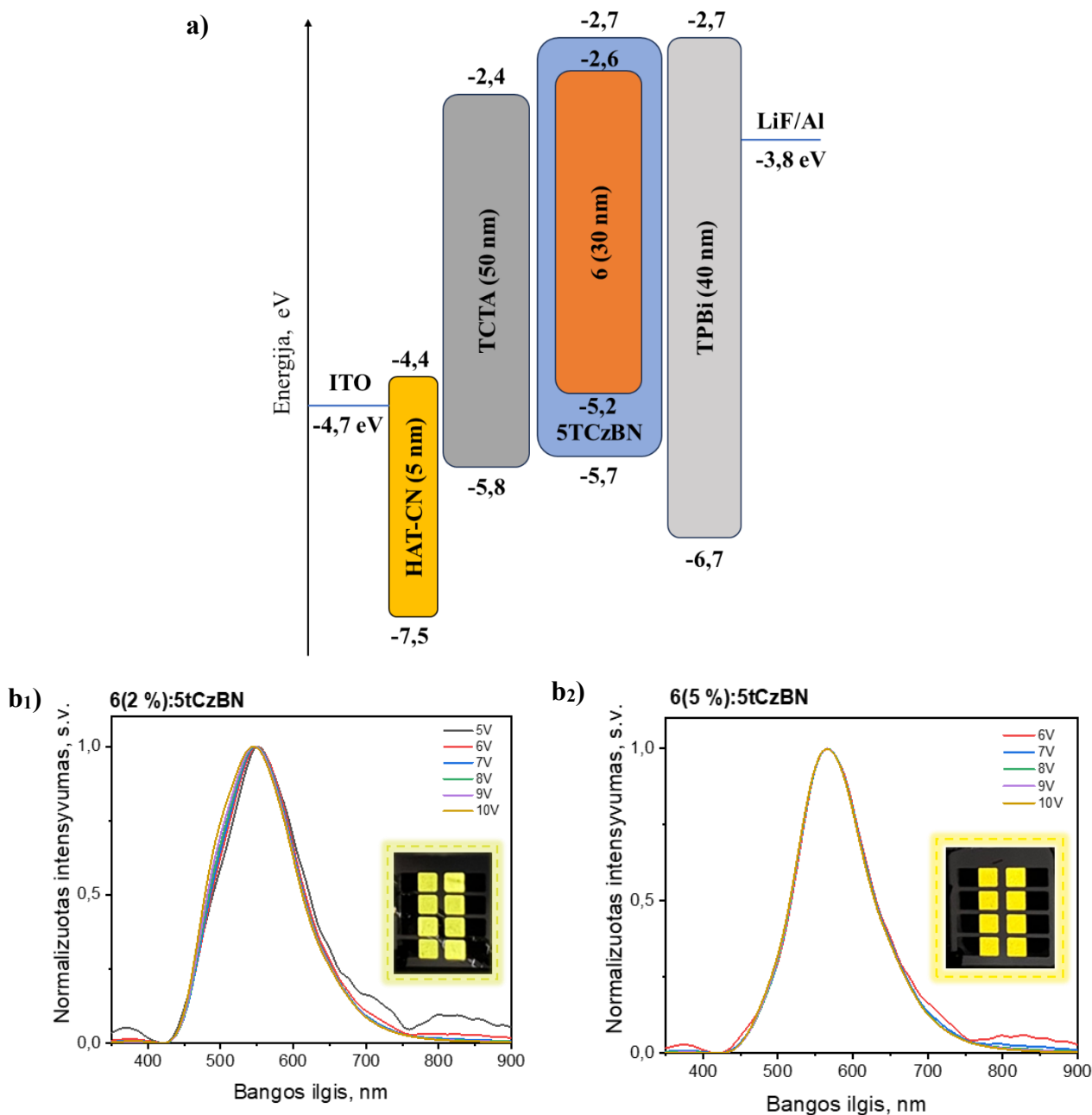
8 lentelė. Trečiosios prietaisų serijos elektroluminescencijos parametrai

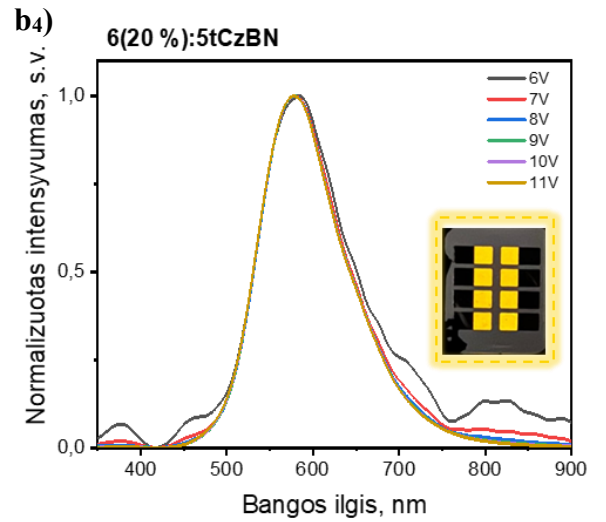
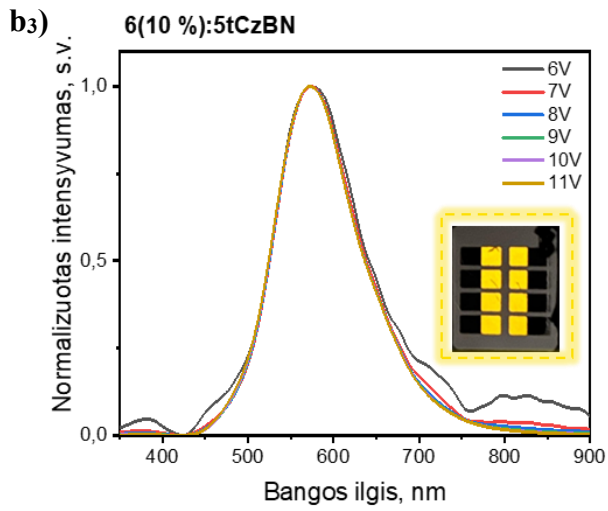
Spinduolis (x % masės)	Matrica	λ_{EL} , nm	V_{on} , V	Maks. skaustis, cd/m ²	CE, cd/A	PE, lm/W	EQE, %
6 (2 %)	5tCzBN	548	5,5	3885	46,1	26,6	16,3
6 (5 %)	5tCzBN	566	6,2	12780	48,6	28,2	18
6 (10 %)	5tCzBN	572	6,5	4325	46,2	22,5	17,5
6 (20 %)	5tCzBN	578	6,7	3716	39,3	22,4	15,5
6 (10 %)	mCP	553	6,1	14524	49,6	34,9	16,5

Prietaisų įsijungimo įtampa svyruoja nuo 5,5 iki 6,7 V, esant 10 cd/m² skaisčiui. Išorinis prietaisų kvantinis našumas svyruoja nuo 15,5 iki 18 %, srovės efektyvumas (CE) – nuo 39,3 iki 48,6 cd/A, o galios efektyvumas (PE) – nuo 22,4 iki 28,2 lm/W. Kaip ir antrosios serijos atveju, šiuose prietaisuose taip pat pastebėtas hipsochrominis šviesos emisijos poslinkis.

Lyginant visus prietaisus, nustatyta, kad **6** (5 % masės) šviestukas pasižymėjo geriausiais rodikliais. Prietaisas pasižymi geromis CE ir PE vertėmis (atitinkamai 48,6 cd/A ir 28,2 lm/W), aukšta skaisčio verte – 12780 cd/m², bei aukštu EQE (18 %). Prietaiso EQE konkurencingas mokslinėje literatūroje minimiems panašios struktūros junginiams, pasižymintiems aukštu išoriniu kvantiniu efektyvumu: **10-(6,7,8,9-tetrahidrofenazin-2-il)-10H-fenoksazino** EQE siekia 15,3 %, o **2,3-bis(4-(tret-butyl)fenil)-6,7,8-tris(3,6-di-tret-butyl-9H-karbazol-9-il)chinoksalin-5-karbonitrilo** – 18,4 % [61,62].

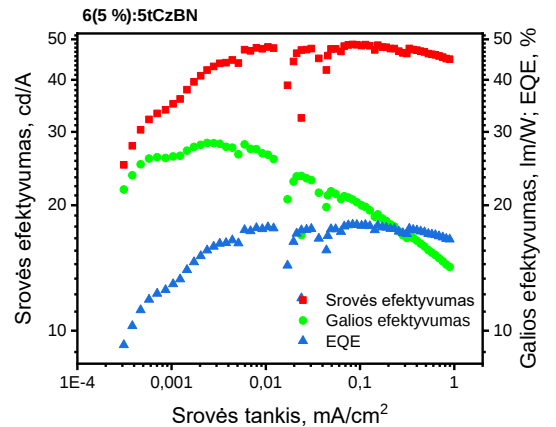
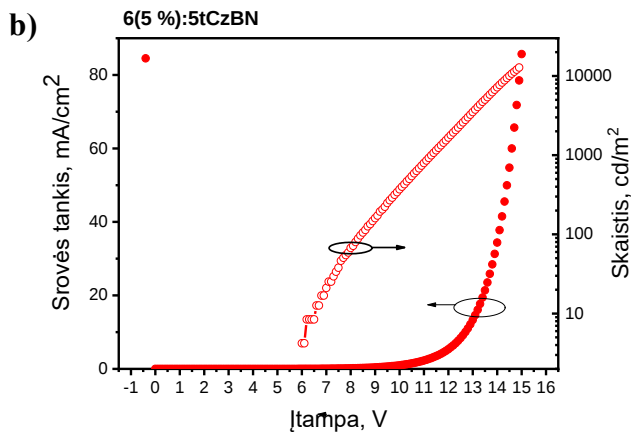
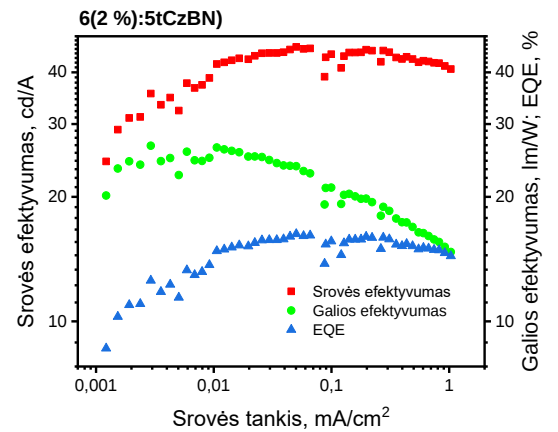
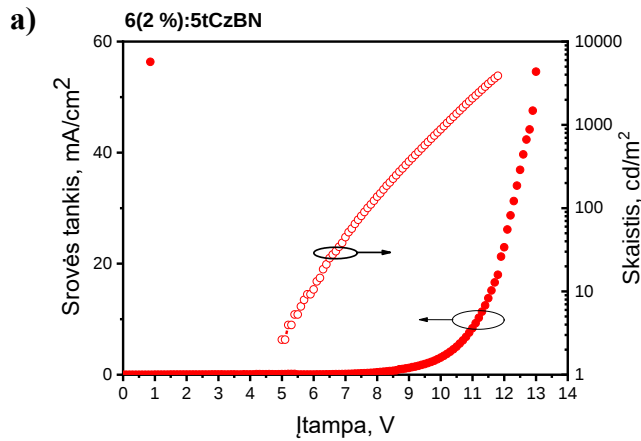
Paskutinės serijos prietaisų energijos lygmenų diagrama ir elektroluminescencijos bangos ilgio spektrai pateikiami 37 pav.

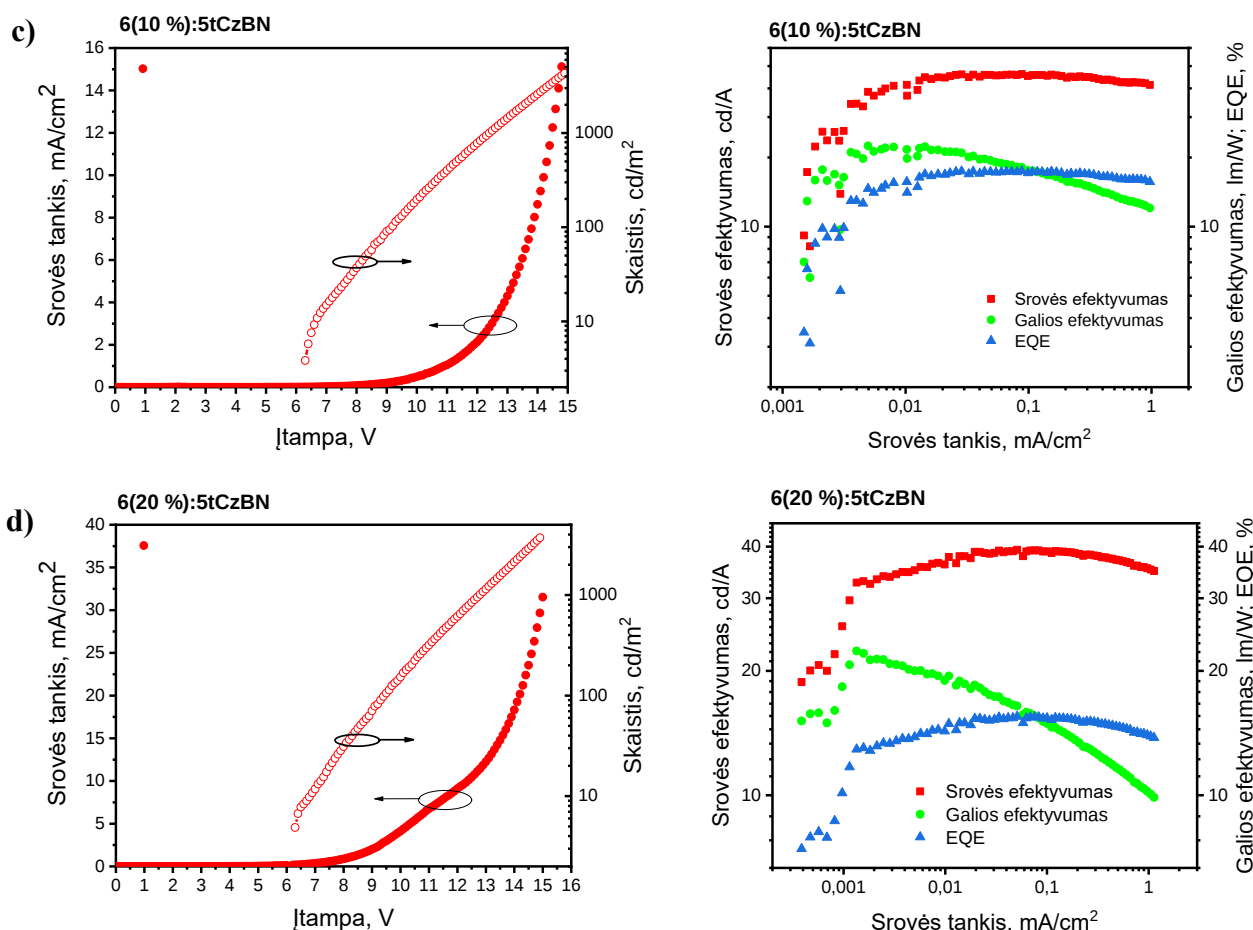




37 pav. (a) Trečiosios serijos prietaisų energijos lygmenų diagrama; (b) prietaisų (b₁ – 2 %, b₂ – 5 %, b₃ – 10 %, b₄ – 20 %) elektroliuminescencijos bangos ilgių spektrai esant skirtingai įtampai ir prietaisų nuotraukos

Prietaisų srovės tankio–įtampos–skaisčio (J – V – L) bei srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės pateikiamos 38 pav.





38 pav. Trečiosios serijos prietaisų (a – 2 %, b – 5 %, c – 10 %, d – 20 %) srovės tankio–įtampos–skausčio (J – V – L) ir srovės efektyvumo–srovės tankio–galios efektyvumo, EQE kreivės

2.9. Rezultatų apibendrinimas

Apibendrinant ištirtas junginių savybes, galima teigti, kad jie galėtų būti taikomi OLED emisiniame sluoksnyje, kadangi yra termiškai, morfologiškai ir elektrochemiškai stabilūs, geba formuoti mažo šurkštumo molekulinis stiklus bei pasižymi tinkamomis HOMO / LUMO vertėmis, pagal kurias gali būti suderinti su kitais prietaiso sluoksniais.

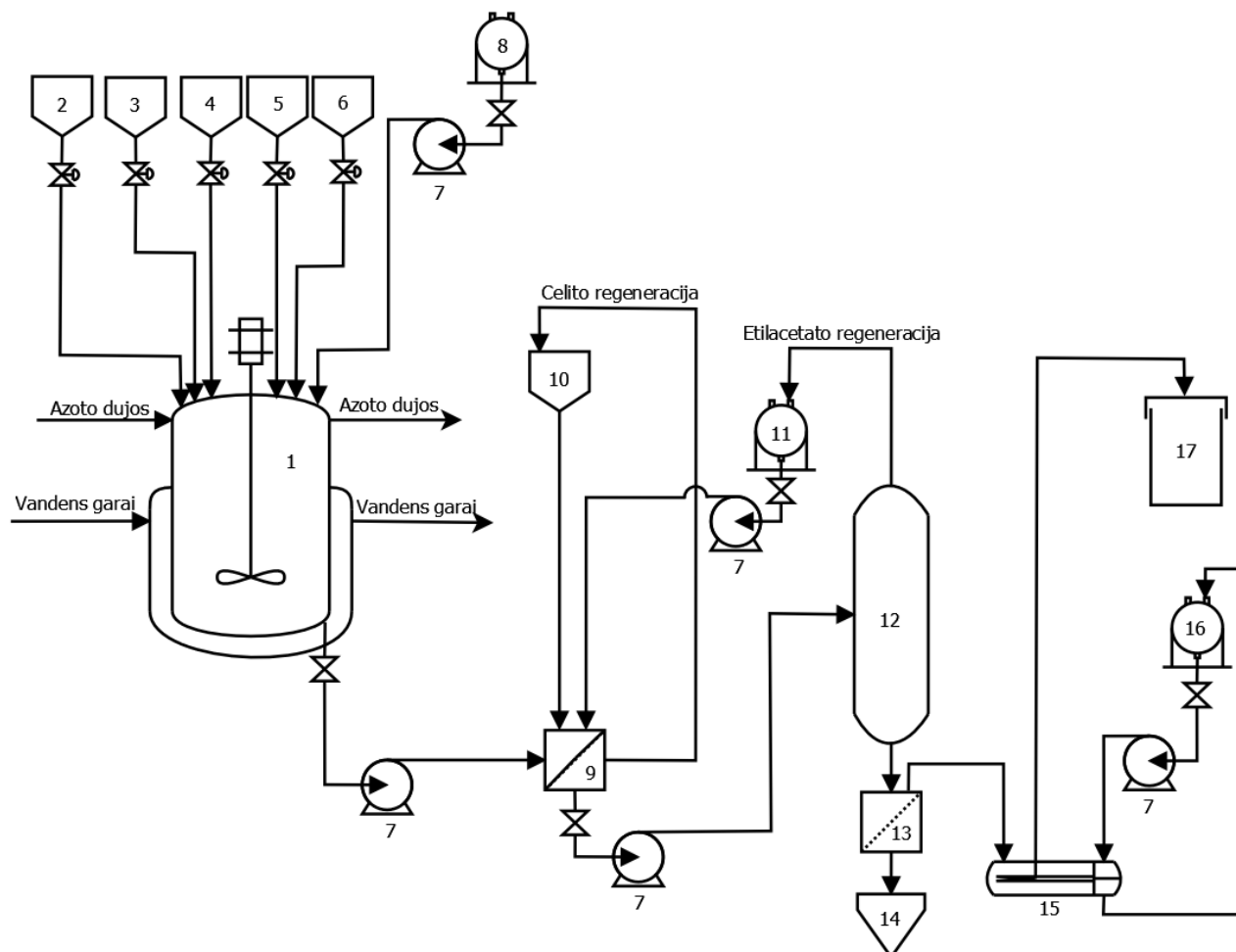
Sukonstruoti OLED patvirtina šią išvadą, kadangi atlikus optimizaciją, vienas iš spinduolių (10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazinas)) pasižymėjo itin geromis elektroluminescencinėmis charakteristikomis. Siekiant taikyti kitus šios serijos spinduolius, reikėtų ieškoti tinkamesnės matricos legiravimui arba išbandyti jų, kaip TADF sensibilizatorių, perspektyvas hiperfluorescenciniuose OLED, dėl gerų krūvių pernašos savybių bei TADF emisijos.

Susintetinti junginiai, turintys fentiazinildonorinius fragmentus, pasižymėjo raudonos spalvos emisija. Todėl, atliekant legiravimą polinėse matricose, jie galėtų būti perspektyvūs taikymui NIR OLED gamybai, dėl šių matricų savybės sukelti batochrominį emisijos poslinkį.

3. Rekomendacijos (inžinerinė dalis)

Kadangi **6** junginys pasižymėjo geriausiomis savybėmis sukonstruotuose OLED, rekomendacinio pobūdžio technologinė schema buvo sudaryta jam.

3.1. Rekomendacinio pobūdžio 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) gamybos technologinė schema



39 pav. Rekomendacinio pobūdžio junginio **6** gamybos technologinė schema. 1 – **6** junginio (10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) reaktorių; 2 – **2** junginio (BPh₂PPZ) laikymo talpa; 3 – 10*H*-fentiazino talpa; 4 – t-BuONa talpa; 5 – Pd₂(dba)₃ talpa; 6 – XPhos talpa; 7 – išcentriniai siurbiai; 8 – sauso tolueno talpa; 9 – celito filtras; 10 – celito talpa; 11 – etilaceto talpa; 12 – rotacinis garintuvas; 13 – filtras; 14 – organinių atliekų talpa; 15 – sublimatorius; 16 – vandens talpa; 17 – produkto (**6**) laikymo talpa;

Į reaktorių (1) iš kietųjų medžiagų talpų (2–6) dozuojami pradiniai reagentai (BPh₂PPZ, 10*H*-fentiazinas, natrio tret-butoksidas, katalizatorius tris(dibenzilidenacetono)dipaladis(0) ir ligandas XPhos). Iš skysčių talpos (8) taip pat dozuojamas ir sausas toluenas. Reaktoriuje 24 valandas 130 °C temperatūroje vyksta maišymas, azoto dujomis palaikant inertines sąlygas. Reaktorių šildomas į apvaskalą tiekiant sočius vandens garus. Po reakcijos gautas mišinys išcentrinio siurbliu (7) transportuojamas į filtrą su celitu, kuris prieš filtraciją rankiniu būdu pakraunamas iš celito talpos (10). Filtras plaunamas etilacetatu iš skysčių talpos (11). Likęs celitas regeneruojamas ir gražinamas į 10 talpą, o filtratas išcentrinio siurbliu (7) paduodamas į garintuvą (22), kuriame vykdoma etilacetato

regeneracija bei filtrato koncentravimas. Sukoncentruotas mišinys patenka į filtrą (13). Filtratas patenka į atliekų talpyklą (14), o ant filtro likęs produktas rankiniu būdu pernešamas į sublimatorių (15), kuriame kaip šaldantysis agentas naudojamas vanduo iš skysčių talpos (16). Po sublimacijos produktas rankiniu būdu pernešamas į produkto laikymo talpą (17).

Kietieji reagentai laikomi kambario temperatūroje. Tam naudojamos talpos, pagamintos iš didelio tankio polietileno (HDPE) arba polipropileno (PP). Susidarius sąlygoms, kai reikalingas didesnis talpų atsparumas temperatūrai, galima naudoti talpas pagamintas iš polietereeterketono (PEEK) arba politetrafluoroetileno (PTFE) [63].

Tirpikliai laikomi šviesai nelaidaus stiklo talpose. Vanduo laikomas HDPE talpoje. Organinės ir neorganinės (vandens) atliekos laikomos HDPE talpose [63,64].

Reakcijos vykdymui bei mišinio homogenizavimui parinktas periodinio veikimo sumaišymo reaktorius *Büchi CR162*, pagamintas iš nerūdijančio plieno ir borosilikatinio stiklo. Nominalus reaktoriaus tūris – 160 L, darbinė temperatūra nuo -60 °C iki 200 °C, maksimalus maišyklės variklio greitis – 240 aps./minutę, šilumos mainų plotas – 0,86 m² [65].

Tirpiklių ir reakcijos mišinių transportavimui parinkti *Lutz–Jesco AM* išcentriniai siurbliai, pagaminti iš polipropileno, pritaikyti rūgščių, bazių ir tirpiklių transportavimui. Maksimalus siurblio našumas – 200 L/min., maksimalus pakėlimo aukštis – 12 m [66].

Tirpiklių regeneracijai atlikti parinktas *Ecodyst EcoChyll X9* rotacinis garintuvas. Garinimo kolbos talpa – 200 L, maksimalus distiliacijos greitis – 120 L tirpiklio per valandą [67].

Produktui sublimuoti parinktas *GJM BE–300P* sublimatorius. Maksimali sublimacijos temperatūra – 700 °C, pasiekamas vakuumo lygis – $5 \cdot 10^{-6}$ torr ($\sim 6,7 \cdot 10^{-9}$ bar) [68].

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų sauga ir sveikata apima visas prevencines priemones, skirtas darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veikimo etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba ji būtų kiek įmanoma sumažinta. Įmonės, kurių veikla susijusi su pavojingų cheminių medžiagų bei cheminių mišinių naudojimu (naudoja, gamina, pakuoja, ženklina, sandėliuoja, transportuoja, tiekia kitiems naudotojams, tvarko jų atliekas), numato ir įgyvendina priemones, apsaugančias darbuotojus nuo tokių medžiagų ir mišinių poveikio. Naudojant pavojingas chemines medžiagas bei cheminius mišinius, neturi būti viršijamos jų koncentracijos darbo aplinkos ore ribinės vertės (dydžiai). Šių įmonių darbuotojai, taip pat, privalo būti supažindinti su įmonėje naudojamų konkrečių pavojingų cheminių medžiagų bei cheminių mišinių poveikiu sveikatai. Darbuotojai, kurių bet kokia veikla susijusi su konkrečiomis pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei cheminiais mišiniais, privalo būti instrukuoti ir apmokyti saugiai dirbti su jais. Įmonių patalpos, kuriose vykdoma bet kokia veikla, susijusi su pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei cheminiais mišiniais, privalo būti pažymėtos specialiais įspėjamaisiais ir (ar) įpareigojamaisiais ženklais. Naudojant pavojingą cheminę medžiagą ar cheminį mišinį, privaloma vadovautis informacija ir reikalavimais, nurodytais saugos duomenų lape [69].

4.1. Naudotos cheminės medžiagos, jų klasifikavimas ir pavojai

Pagal naudotų medžiagų saugos duomenų lapus (SDS), 9 lentelėje pateikiami naudotų cheminių medžiagų pavadinimai, jų keliamas pavojus žmogui ir / ar aplinkai, jų klasifikavimas bei privalomi įspėjamieji ženklai [70,71].

9 lentelė. Naudotos cheminės medžiagos, jų pavojus, klasifikavimas ir įspėjamieji ženklai

Medžiagos pavadinimas	Pranešimas apie pavojų	Klasifikacija	Įspėjamieji ženklai
1,3-Bis(<i>N</i> -karbazolil)benzenas	Dirgina odą. Smarkiai pažeidžia akis. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Odos dirginimas (2 kat.). Smarkus akių pažeidimas (1 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kat.), kvėpavimo sistema.	
2-(4-Bromfenil)-2-oksoacetaldehidą	Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Ūmus toksiškumas. Oralinis ir įkvėpimas (4 kat.). Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2A subkat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), kvėpavimo sistema.	
2,2',2''-(1,3,5-Benzinetriil)-tris(1-fenil-1- <i>H</i> -benzimidazolas)	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	–
2,3-Diaminopiridinas	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), kvėpavimo sistema.	

4,4'-Dibrombenzilas	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), kvėpavimo sistema.	
Acetonas	Labai degus skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Degieji skysčiai (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema	
Chloroformas	Kenskingas prarijus. Toksiška įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Įtariama, kad sukelia vėžį. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba dažnai prarijus.	Ūmus toksiškumas (4 ir 3 kat.). Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Kancerogeniškumas (2 kat.). Toksiškumas reprodukcijai (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema. Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, (1 kat.), kepenys, inkstai.	
Dichlormetanas	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Įtariama, kad sukelia vėžį. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Kancerogeniškumas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema.	
Dipirazino[2,3-f:2',3'-h]chinoksalino-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	—
Etilacetatas	Labai degus skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Degieji skysčiai (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema.	
Fentiazinas	Kenksminga prarijus. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Gali pakenkti organams (kraujas), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai prarijus. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Ūmus toksiškumas, oralinis (4 kat.). Odos jautrinimas (1 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, oralinis (2 kat), kraujas. Trumpalaikis (ūmus) pavojus vandens aplinkai (1 kat.). Ilgalaikis (lėtinis) poveikis vandens aplinkai (1 kat.).	

Ferocenas	Degi kietoji medžiaga. Kenksminga prarijus ir įkvėpus. Gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai įkvėpus. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Degiosios kietos medžiagos (1 kat.). Ūmus toksiškumas (4 kat.). Toksiškumas reprodukcijai (1B kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, (2 kat.), kepenys. Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai, (1 kat.).	
Heksanas	Labai degūs skystis ir garai. Dirgina odą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai įkvėpus. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Degieji skysčiai (2 kat.). Odos dirginimas (2 kat.). Toksiškumas reprodukcijai (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema. Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, (2 kat.), nervų sistema. Aspiracijos pavojus (1 kat.). Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (2 kat.).	
Karbazolas	Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus. Įtariama, kad sukelia vėžį. Gali sukelti ilgalaikį kenksmingą poveikį vandens organizmams.	Mutageninis poveikis lytinėms ląstelėms (2 kat.). Kancerogeniškumas (2 kat.). Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (4 kat.).	
Ledinė acto rūgštis	Degus skystis ir garai. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Degieji skysčiai (3 kat.). Odos esdinimas (1A subkat.). Smarkus akių pažeidimas (1 kat.).	
Ličio fluoridas	Kenksminga prarijus. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Ūmus toksiškumas (4 kat.). Akių dirginimas (2 kat.).	
Metanolis	Labai degus skystis ir garai. Toksiška prarijus ir įkvėpus. Toksiška susilietus su oda. Kenkia organams.	Degieji skysčiai (2 kat.). Ūmus toksiškumas (3 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (1 kat.), akys, centrinė nervų sistema	
<i>N,N'</i> -Di(1-naftilo)- <i>N,N'</i> -difetil-(1,10-bifenil)-4,40-diaminas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	—

Natrio tret-butoksidas	Degi kietoji medžiaga. Savaiame kaistanti, gali užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.	Degiosios kietos medžiagos (1 kat.). Savaiame kaistančios medžiagos ir mišiniai (1 kat.). Odos ėsdinimas (1B subkat.). Smarkus akių pažeidimas (1 kat.).	
Tetrabutylamonioheksafluorofosfatas	Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Ūmus toksiškumas (4 kat.). Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.).	
Toluenas	Labai degūs skystis ir garai. Dirgina odą. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai įkvėpus. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Kenksminga vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Degieji skysčiai (2 kat.). Odos dirginimas (2 kat.). Toksiškumas reprodukcijai (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis, (3 kat.), centrinė nervų sistema. Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, (2 kat.), centrinė nervų sistema. Aspiracijos pavojus (1 kat.). Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai, (3 kat.).	
Tris(4-karbazoil-9-ilfenil)aminas	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus.	Odos dirginimas (2 kat.). Akių dirginimas (2 kat.). Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kat.), kvėpavimo sistema.	
$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$	Gali sukelti alerginę odos reakciją. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Odos jautrinimas (1 kat.). Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (2 kat.).	
XPhos	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	–

čia kat. – kategorija; subkat. – subkategorija.

Pirmosios pagalbos priemonės. Taikomos priemonės priklauso nuo konkrečios medžiagos. Lankantis pas gydytoją, rekomenduojama parodyti poveikį sukėlusios medžiagos SDS. Bendru atveju, suteikiant pirmąją pagalbą, vadovaujamas šiomis rekomendacijomis [71].

Įkvėpus – išvesti į gryną orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Atsižvelgiant į SDS reikalavimus, iškviesti gydytoją.

Patekus ant odos – nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu / čiurkšle. Jei ant odos patenka 2,3-diaminopiridinas ar 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas) plauti muilu ir vandeniu, jei tetrabutylamonioheksafluorofosfatas – tepti kalcio gliukonato pasta. Atsižvelgiant į SDS reikalavimus, iškviesti gydytoją.

Patekus į akis – skalauti dideliu kiekiu vandens (apie 15 minučių), išimti kontaktinius lęšius. Atsižvelgiant į SDS reikalavimus, iškviesti gydytoją oftamologą.

Prarijus – duoti išgerti iki dviejų stiklinių vandens. Atsižvelgiant į SDS reikalavimus, ar jaučiantis prastai, iškviesti arba kreiptis į gydytoją. Jei praryjamas 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-*H*-benzimidazolas), asmuo gali netekti sąmonės. Tokiu atveju, nieko neduoti (praskalauti burną vandeniu). Prarijus heksano ar tolueno, asmuo gali vemti. Tokiu atveju, užtikrinti, kad nukentėjusysis neužspringtų ir nedelsiant kvieisti gydytoją. Prarijus ledinės acto rūgšties ar natrio tret-butoksido, nesukelti vėmimo, nbandyti neutralizuoti ir nedelsiant kvieisti gydytoją. Prarijus metanolio – išvesti į gryną orą, duoti nukentėjusiajam išgerti etanolio (1 stiklinę 40 % stiprumo alkoholinio gėrimo) ir iškviesti gydytoją. Jei per vieną valandą neatvyksta medikai, pilnai sąmoningam asmeniui galima sukelti vėmimą ir duoti išgerti dar etanolio (apie 0,3 ml 40 % stiprumo alkoholinio gėrimo vienam kilogramui kūno masės per valandą).

4.2. Asmeninės apsaugos priemonės

Įmonės padaliniuose ir (ar) darbo vietose, kuriuose naudojamos pavojingos cheminės medžiagos bei cheminiai mišiniai, privalo būti įrengtos kolektyvinės apsaugos priemonės. Jeigu kolektyvinės apsaugos priemonės neužtikrina darbuotojų apsaugos nuo galimo pavojingų cheminių medžiagų bei cheminių mišinių poveikio, darbuotojai, dirbantys su pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei cheminiais mišiniais, privalo būti aprūpinami atitinkamomis asmeninėmis apsaugos priemonėmis [69]. Tai bet kuri priemonė, skirta darbuotojui turėti ar dėvėti, kad jį apsaugotų nuo profesinės rizikos veiksmų ir (ar) pavojų, galinčių kelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai, bei kitas šiam tikslui skirtas priedas ar reikmuo [72].

Asmeninės apsaugos priemonės, darbui su **4.1 poskyryje** paminėtomis medžiagomis, parenkamos pagal medžiagų SDS [71].

Akių ir (arba) veido apsauga – akims apsaugoti naudotinos priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos NIOSH (JAV) EN 166 (ES). Darbui su daugeliu medžiagų tinka apsauginiai akiniai su beskeveldriais stiklais.

Dirbant su 2,3-diaminopiridinu rekomenduojama naudoti apsauginius akinius su skydeliais šonuose, o su ledine acto rūgštimi, 1,3-bis(*N*-karbazolil)benzenu ar natrio tret-butoksidu – sandariai priglundančius apsauginius akinius.

Odos apsauga – dirbant su visomis minėtomis medžiagomis būtina dėvėti apsaugines pirštines, kurios prieš naudojimą privalo būti patikrintos. Naudoti tik atitinkamą pirštinių nuėmimo būdą (neliečiant išorinio pirštinių paviršiaus su oda). Pasirinktos apsauginės pirštinės turi atitikti reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.

Darbui su daugeliu medžiagų tinka nitrilo gumos apsauginės pirštinės. Dirbant su toluenu, dichlormetanu ar chloroformu naudoti fluorintos gumos pirštines, su acetonu, etilacetatu, metanolio ar ledine acto rūgštimi – butilkaučiuko pirštines.

Kūno apsauga – priemonių tipas turi būti parenkamas pagal pavojingų medžiagų kiekius ir koncentracijas konkrečiose darbo vietose. Bendru atveju būtina dėvėti atsparius užsiliepsnojimui antistatinius apsauginius drabužius.

Kvėpavimo organų apsauga – kai susidaro dulkių ar pagal rizikos vertinimą nusprendžiama, kad reikia dėvėti respiratorių, jo filtro tipas parenkamas pagal atitinkamos medžiagos SDS. Darbui su minėtomis medžiagomis reikalingi filtrų tipai: A, ABEK–P2, AX, E–(P2), P1, P2, P3.

Darbui su $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$, kai susidaro dulkių, rekomenduojama naudoti visą veidą dengiantį respiratorių su ABEK (EN 14387) tipo kasete. Naudoti respiratorius ir jų komponentus, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti NIOSH (JAV) arba EN 14387 (ES).

4.3. Priešgaisrinės priemonės

Galimos naudoti priešgaisrinės priemonės priklauso nuo konkrečios medžiagos. Parenkant tinkamas priemones remiamasi medžiagų SDS [71]. Visoms minėtoms medžiagoms (išskyrus natrio tret-butoksidą) gesinti tinka vandens srovė, anglies dioksido, putų ir sausų miltelių gesintuvai. Šioms medžiagoms / junginiams gesinimo priemonių apribojimų nėra.

Gesinti natrio tret-butoksidą galima cementu, sausų miltelių gesintuvu arba smėliu. Negalima naudoti vandens srovės ar putų gesintuvo.

Išvados

1. Susintetinti keturi nauji pirido[2,3-*b*]pirazino fragmentus turintys junginiai su skirtingais elektrondonoriniais fragmentais. Junginių išeigos svyruoja nuo 47 iki 65 %.
2. Ištirtos junginių terminės, elektrocheminės, fotoelektrinės ir fotofizikinės savybės. Nustatyta, kad:
 - 2.1. karbazolo fragmentus turintys junginiai pasižymi geresniu terminiu stabilumu nei fentiazino fragmentus turintys junginiai. Dipakeisti junginiai pasižymi aukštesnėmis skilimo (434 °C) bei stiklėjimo (atitinkamai 155 ir 134 °C) temperatūromis nei monopakeisti produktai;
 - 2.2. didžiausią įtaką junginių jonizacijos potencialams turi elektrondonorinio fragmento stiprumas. Žemesniais jonizacijos potencialais pasižymi stipresnius fentiazinildonorinius fragmentus turintys 10-(4-(pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-10*H*-fentiazinas (5,25 eV) ir 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazinas) (5,26 eV);
 - 2.3. pirido[2,3-*b*]pirazino fragmentus turintys dariniai (išskyrus 9,9'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(9*H*-karbazolą)) pasižymi dvipoline krūvininkų pernaša. Aukščiausiomis judrumo vertėmis pasižymi 9-(4-(pirido[2,3-*b*]pirazin-3-il)fenil)-9*H*-karbazolas, kurio skylių judrumas – $8,56 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ (esant $1,27 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui), elektronų – $2,94 \cdot 10^{-4}$ (esant $2,37 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ elektriniam laukui).
 - 2.4. pirido[2,3-*b*]pirazino fragmentus turintys dariniai liuminescuoja 468–663 nm ilgio bangų intervale mėlyna–raudona spalvomis bei pasižymi termiškai aktyvuojama uždelstąja fluorescencija. Aukščiausia fotoluminescencijos kvantinės išeigos verte (Zeonex sluoksnio – 82 %), ilgiausia antrosios komponentės gesimo trukme (89,93 ns), ir mažiausio tarpo tarp energetinių lygmenų (0,16 eV) verte pasižymi 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazinas).
3. Sukonstruoti organiniai šviesos diodai, emisiniame sluoksnyje naudojančys susintetintus junginius. Atlikus kelių žingsnių prietaisų optimizaciją, geriausiais parametrais pasižymi (5 % masės) 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) pagrindu pagamintas prietaisas, kurio išorinis kvantinis efektyvumas siekia 18 %.
4. Sudaryta rekomendacinio pobūdžio 10,10'-(pirido[2,3-*b*]pirazin-2,3-diilbis(4,1-fenilen))bis(10*H*-fentiazino) technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. GIOVANELLA, U. ir kt. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Working Principles and Device Technology. *Applied Photochemistry* [interaktyvus]. 2016. p. 145–196. [žiūrėta 2025-04-10]. Prieiga per: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-3-319-31671-0_3. DOI:10.1007/978-3-319-31671-0_3
2. ZAMPETTI, A.; MINOTTO, A.; CACIALLI, F. Near-Infrared (NIR) Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Challenges and Opportunities. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2019. Vol. 29, no. 21, p. 1807623. [žiūrėta 2024-04-22]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.201807623>. DOI:10.1002/ADFM.201807623
3. NAGATA, R. ir kt. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Materials, Photophysics, and Device Physics. *Organic Electronics Materials and Devices* [interaktyvus]. 2024. p. 73–118. [žiūrėta 2025-02-21]. Prieiga per: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-4-431-56936-7_2. DOI:10.1007/978-4-431-56936-7_2
4. GUPTA, A.K. ir kt. Deep-red to NIR solution-processed OLEDs of donor-decorated quinoxaline-based TADF aggregates. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2025. Vol. 13, no. 12, p. 6123–6135. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2025/tc/d4tc05238b>. DOI:10.1039/D4TC05238B
5. Organic Light Emitting Diode: OLED Generations & Structure [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://www.ossila.com/pages/organic-light-emitting-diodes>
6. MADHUSUDANA RAO, K. ir kt. Recent breakthroughs in through-space charge transfer in p-stacked molecules as thermally activated delayed fluorescent emitters for OLED applications. *J. Mater. Chem. C* [interaktyvus]. 2025. Vol. 13, p. 3091. [žiūrėta 2025-02-21]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2025/tc/d4tc05181e>. DOI:10.1039/d4tc05181e
7. TADF: What is Thermally Activated Delayed Fluorescence? [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://www.edinst.com/resource/tadf-what-is-thermally-activated-delayed-fluorescence/>
8. RAJAMALLI, P. ir kt. A Method for Reducing the Singlet-Triplet Energy Gaps of TADF Materials for Improving the Blue OLED Efficiency. *ACS Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2016. Vol. 8, no. 40, p. 27026–27034. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/acsami.6b10678>. DOI:10.1021/ACSAMI.6B10678/ASSET/IMAGES/LARGE/AM-2016-106784_0007.JPEG
9. ADACHI, J.; OKADA, H.; ADACHI, J.; OKADA, H. TADF and Hyperfluorescence. [interaktyvus]. 2021. p. 39–65. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: https://link.springer.com/chapter/10.1007/978-981-33-6582-7_2. DOI:10.1007/978-981-33-6582-7_2
10. LEDOS, N. ir kt. Reaching the 5% theoretical limit of fluorescent OLEDs with push–pull benzophospholes. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2023. Vol. 11, no. 11, p. 3826–3831. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/tc/d3tc00245d>. DOI:10.1039/D3TC00245D
11. HONG, G. ir kt. A Brief History of OLEDs—Emitter Development and Industry Milestones. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2021. Vol. 33, no. 9, p. 2005630. [žiūrėta 2023-04-26]. Prieiga per: <https://sci-hub.se/10.1002/adma.202005630>. DOI:10.1002/adma.202005630

12. XIAO, Y. ir kt. NIR TADF emitters and OLEDs: challenges, progress, and perspectives. *Chemical Science* [interaktyvus]. 2022. Vol. 13, no. 31, p. 8906. [žiūrėta 2024-04-22]. Prieiga per: [/pmc/articles/PMC9365097/](https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/sc/cd2c02201j). DOI:10.1039/D2SC02201J
13. GUO, K.; RIGHETTO, M.; MINOTTO, A.; ZAMPETTI, A.; CACIALLI, F. Non-toxic near-infrared light-emitting diodes. [interaktyvus]. 2021. [žiūrėta 2024-03-11]. Prieiga per: [https://www.cell.com/iscience/pdf/S2589-0042\(21\)00513-7.pdf](https://www.cell.com/iscience/pdf/S2589-0042(21)00513-7.pdf). DOI:https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102545
14. CHEN, J.-X. ir kt. Red/Near-Infrared Thermally Activated Delayed Fluorescence OLEDs with Near 100 % Internal Quantum Efficiency. *Angewandte Chemie* [interaktyvus]. 2019. Vol. 131, no. 41, p. 14802–14807. [žiūrėta 2024-04-22]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/ange.201906575>. DOI:10.1002/ANGE.201906575
15. OLED vs LED | The Science of the Pros and Cons [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://www.ossila.com/pages/oleds-vs-leds>
16. BAURI, J.; CHOUDHARY, R.B.; MANDAL, G. Recent advances in efficient emissive materials-based OLED applications: a review. *Journal of Materials Science* 2021 56:34 [interaktyvus]. 2021. Vol. 56, no. 34, p. 18837–18866. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://link.springer.com/article/10.1007/s10853-021-06503-y>. DOI:10.1007/S10853-021-06503-Y
17. VOLZ, D. ir kt. From iridium and platinum to copper and carbon: new avenues for more sustainability in organic light-emitting diodes. *Green Chemistry* [interaktyvus]. 2015. Vol. 17, no. 4, p. 1988–2011. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2015/gc/c4gc02195a>. DOI:10.1039/C4GC02195A
18. THEJO KALYANI, N.; DHOBLE, S.J. Novel approaches for energy efficient solid state lighting by RGB organic light emitting diodes – A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2014. Vol. 32, p. 448–467. [žiūrėta 2025-04-05]. DOI:10.1016/J.RSER.2014.01.013
19. JONG KIM, H. ir kt. Ultra-Deep-Blue Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Emitters: Achieving Nearly 16% EQE in Solution-Processed Nondoped and Doped OLEDs with CIEy < 0.1. *Advanced Functional Materials* [interaktyvus]. 2021. Vol. 31, no. 33, p. 2102588. [žiūrėta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adfm.202102588>. DOI:10.1002/ADFM.202102588
20. LEE, D.H. ir kt. Effect of host polarity on efficiency of thermally activated delayed fluorescent and hyperfluorescent organic light emitting devices. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. 2023. Vol. 117, p. 140–148. [žiūrėta 2025-04-06]. DOI:10.1016/J.JIEC.2022.09.049
21. WANG, Y.-K. ir kt. Through Space Charge Transfer for Efficient Sky-Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) Emitter with Unconjugated Connection. *Advanced Optical Materials* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 2, p. 1901150. [žiūrėta 2025-04-06]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adom.201901150>. DOI:10.1002/ADOM.201901150
22. YANG, H. ir kt. A Phosphanthrene Oxide Host with Close Sphere Packing for Ultralow-Voltage-Driven Efficient Blue Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2017. Vol. 29, no. 38, p. 1700553. [žiūrėta 2025-04-06]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/adma.201700553>. DOI:10.1002/ADMA.201700553

23. FUKAGAWA, H. ir kt. Highly efficient and stable organic light-emitting diodes with a greatly reduced amount of phosphorescent emitter. *Scientific Reports*. 2015. Vol. 5. [žiūrēta 2025-04-06]. DOI:10.1038/SREP09855
24. BANERJEE, S.; SINGH, P.; PURKAYASTHA, P.; KUMAR GHOSH, S. Evolution of Organic Light Emitting Diode (OLED) Materials and their Impact on Display Technology. *Chemistry – An Asian Journal* [interaktyvus]. 2025. Vol. 20, no. 4, p. e202401291. [žiūrēta 2025-04-05]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/asia.202401291>. DOI:10.1002/ASIA.202401291
25. YANG, Z. ir kt. Recent advances in organic thermally activated delayed fluorescence materials. *Chemical Society Reviews* [interaktyvus]. 2017. Vol. 46, no. 3, p. 915–1016. [žiūrēta 2025-04-10]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2017/cs/c6cs00368k>. DOI:10.1039/C6CS00368K
26. ENG, J.; PENFOLD, T.J. Open questions on the photophysics of thermally activated delayed fluorescence. *Communications Chemistry*. 2021. Vol. 4, no. 1, p. 91. DOI:10.1038/s42004-021-00533-y
27. What is Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF)? [žiūrēta 2025-04-10]. Prieiga per: <https://www.ossila.com/pages/thermally-activated-delayed-fluorescence>
28. ENDO, A.; KAKIZOE, H.; OYAMADA, T.; ADACHI, J. Innovative Technological Progress of Lifetime in HyperfluorescenceTM. 2020. [žiūrēta 2025-04-18]. Prieiga per: <https://www.oled-info.com/files/Kyulux-HF-materials-SID-2020.pdf>
29. Understanding Full Width at Half Maximum (FWHM) in UV-Vis Spectroscopy [žiūrēta 2025-04-12]. Prieiga per: <https://knowledge.cphnano.com/en/pages/understanding-full-width-at-half-maximum-fwhm-in-uv-vis-spectroscopy>
30. NAKANOTANI, H. ir kt. High-efficiency organic light-emitting diodes with fluorescent emitters. *Nature Communications* 2014 5:1 [interaktyvus]. 2014. Vol. 5, no. 1, p. 1–7. [žiūrēta 2025-04-12]. Prieiga per: <https://www.nature.com/articles/ncomms5016>. DOI:10.1038/ncomms5016
31. Hyperfluorescence: the most efficient OLED emission technology [žiūrēta 2025-04-12]. Prieiga per: <https://www.kyulux.com/hyperfluorescence-the-most-efficient-oled-emission-technology/>
32. KAPSE, D.M.; SINGH, O.S.; GHADIYALI, M.; CHACKO, S.; KAMBLE, R.M. Blue-red emitting materials based on a pyrido[2,3-b]pyrazine backbone: design and tuning of the photophysical, aggregation-induced emission, electrochemical and theoretical properties. *RSC Advances* [interaktyvus]. 2022. Vol. 12, no. 11, p. 6888–6905. [žiūrēta 2025-04-13]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/ra/d2ra00128d>. DOI:10.1039/D2RA00128D
33. HUANG, T.; LIU, D.; JIANG, J.; JIANG, W. Quinoxaline and Pyrido[x,y-b]pyrazine-Based Emitters: Tuning Normal Fluorescence to Thermally Activated Delayed Fluorescence and Emitting Color over the Entire Visible-Light Range. *Chemistry – A European Journal* [interaktyvus]. 2019. Vol. 25, no. 46, p. 10926–10937. [žiūrēta 2025-04-13]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201902116>. DOI:10.1002/CHEM.201902116
34. YU, L. ir kt. Pyrido[2,3-b]pyrazine-based full-color fluorescent materials for high-performance OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 36, p. 12445–12449. [žiūrēta 2025-04-13]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/tc/d0tc02412k>. DOI:10.1039/D0TC02412K
35. HERAVI, M.M.; KHEILKORDI, Z.; ZADSIRJAN, V.; HEYDARI, M.; MALMIR, M. Buchwald-Hartwig reaction: An overview. *Journal of Organometallic Chemistry* [interaktyvus].

2018. Vol. 861, p. 17–104. [žiūrēta 2023-03-01]. Prieiga per: <https://sci-hub.se/10.1016/j.jorganchem.2018.02.023>. DOI:10.1016/j.jorganchem.2018.02.023
36. IZUMI, S. ir kt. Comparative study of thermally activated delayed fluorescent properties of donor–acceptor and donor–acceptor–donor architectures based on phenoxazine and dibenzo[a,j]phenazine. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* 18:48 [interaktyvus]. 2022. Vol. 18, no. 1, p. 459–468. [žiūrēta 2024-04-01]. Prieiga per: <https://www.beilstein-journals.org/bjoc/articles/18/48>. DOI:10.3762/BJOC.18.48
 37. HUANG, T.H.; WHANG, W.T.; ZHENG, H.G.; LIN, J.T. suen Quinoxalines Incorporating Triarylamine: Dipolar Electroluminescent Materials with Tunable Emission Characteristics. *Journal of the Chinese Chemical Society* [interaktyvus]. 2006. Vol. 53, no. 1, p. 233–242. [žiūrēta 2024-02-19]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/jccs.200600026>. DOI:10.1002/JCCS.200600026
 38. HUANG, T.; LIU, D.; JIANG, J.; JIANG, W. Quinoxaline and Pyrido[x,y-b]pyrazine-Based Emitters: Tuning Normal Fluorescence to Thermally Activated Delayed Fluorescence and Emitting Color over the Entire Visible-Light Range. *Chemistry – A European Journal* [interaktyvus]. 2019. Vol. 25, no. 46, p. 10926–10937. [žiūrēta 2024-02-19]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/chem.201902116>. DOI:10.1002/CHEM.201902116
 39. YU, L. ir kt. Pyrido[2,3-b]pyrazine-based full-color fluorescent materials for high-performance OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2020. Vol. 8, no. 36, p. 12445–12449. [žiūrēta 2025-03-22]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2020/tc/d0tc02412k>. DOI:10.1039/D0TC02412K
 40. MAO, X. ir kt. New Quinoxaline-Based Blue Emitters: Molecular Structures, Aggregation-Induced Enhanced Emission Characteristics and OLED Application. *Chinese Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2021. Vol. 39, no. 8, p. 2154–2162. [žiūrēta 2025-04-24]. Prieiga per: [/doi/pdf/10.1002/cjoc.202100157](https://doi/pdf/10.1002/cjoc.202100157). DOI:10.1002/CJOC.202100157
 41. VACCA, P. ir kt. Influence of Electrical, Chemical and Morphological Properties of Inorganic/Organic Interface on Light Emitting Devices Performance. *Macromolecular Symposia* [interaktyvus]. 2007. Vol. 247, no. 1, p. 333–339. [žiūrēta 2024-04-05]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/masy.200750138>. DOI:10.1002/MASY.200750138
 42. REDDY, V.S.; DAS, K.; DHAR, A.; RAY, S.K. The effect of substrate temperature on the properties of ITO thin films for OLED applications. *Semiconductor Science and Technology* [interaktyvus]. 2006. Vol. 21, no. 12, p. 1747. [žiūrēta 2024-04-05]. Prieiga per: <https://iopscience.iop.org/article/10.1088/0268-1242/21/12/043>. DOI:10.1088/0268-1242/21/12/043
 43. KUMAR, N.; WILKINSON, T.M.; PACKARD, C.E.; KUMAR, M. Design of low surface roughness-low residual stress-high optoelectronic merit a-IZO thin films for flexible OLEDs. *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 2016. Vol. 119, no. 22. [žiūrēta 2024-04-05]. Prieiga per: [/aip/jap/article/119/22/225303/595040/Design-of-low-surface-roughness-low-residual](https://aip/jap/article/119/22/225303/595040/Design-of-low-surface-roughness-low-residual). DOI:10.1063/1.4953212/595040
 44. FENG, S. ir kt. A comparison study of the organic small molecular thin films prepared by solution process and vacuum deposition: Roughness, hydrophilicity, absorption, photoluminescence, density, mobility, and electroluminescence. *Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2011. Vol. 115, no. 29, p. 14278–14284. [žiūrēta 2025-03-22]. Prieiga per:

- <https://pubs.acs.org/doi/full/10.1021/jp203674p>.
DOI:10.1021/JP203674P/ASSET/IMAGES/LARGE/JP-2011-03674P_0006.JPEG
45. Ionization energy, Britannica [žiūrēta 2023-04-12]. Prieiga per: <https://www.britannica.com/science/ionization-energy>
 46. Measurements of ionization potentials and HOMO energy levels using cyclic voltammetry method [žiūrēta 2024-02-26]. Prieiga per: <https://www.vu.lt/en/business/innovations-and-research/r-d-infrastructure-services/services?view=article&id=6111>
 47. BLAKESLEY, J.C. ir kt. Towards reliable charge-mobility benchmark measurements for organic semiconductors. *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2014. Vol. 15, p. 1263-1272 [žiūrēta 2024-04-01]. Prieiga per: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.02.008>. DOI:10.1016/j.orgel.2014.02.008
 48. BIN, Z. ir kt. Hydrogen bond modulation in 1,10-phenanthroline derivatives for versatile electron transport materials with high thermal stability, large electron mobility and excellent n-doping ability. *Science Bulletin*. 2020. Vol. 65, no. 2, p. 153–160. [žiūrēta 2024-04-05]. DOI:10.1016/J.SCIB.2019.11.005
 49. PENG, C. ir kt. Construction of a fully conjugated cross-linked hole-transport film based on ethynyl to enable high mobility for efficient solution-processed OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2022. Vol. 10, no. 39, p. 14471–14479. [žiūrēta 2024-04-05]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2022/tc/d2tc02379b>. DOI:10.1039/D2TC02379B
 50. KHALID, K.; ISHAK, R.; CHOWDHURY, Z.Z. UV–Vis spectroscopy in non-destructive testing. *Non-Destructive Material Characterization Methods*. 2024. p. 391–416. [žiūrēta 2024-04-02]. DOI:10.1016/B978-0-323-91150-4.00021-5
 51. EYRING, M.B.; MARTIN, P. Spectroscopy in Forensic Science. *Reference Module in Chemistry, Molecular Sciences and Chemical Engineering*. 2013. [žiūrēta 2024-04-02]. DOI:10.1016/B978-0-12-409547-2.05455-X
 52. What are Luminescence Quantum Yields? [žiūrēta 2024-04-05]. Prieiga per: <https://www.horiba.com/int/scientific/technologies/fluorescence-spectroscopy/what-are-luminescence-quantum-yields>
 53. HU, J.X. ir kt. Rational Design of Highly Efficient Orange-Red/Red Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters with Submicrosecond Emission Lifetimes. *Advanced Science* [interaktyvus]. 2023. Vol. 10, no. 23, p. 2300808. [žiūrēta 2024-04-12]. Prieiga per: <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/advs.202300808>. DOI:10.1002/ADVS.202300808
 54. UQG OPTICS ZEONEX [žiūrēta 2024-04-11]. Prieiga per: <https://www.uqgoptics.com/materials/zeonex/>
 55. LIU, Y.; LI, C.; REN, Z.; YAN, S.; BRYCE, M.R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*. 2018. Vol. 3. [žiūrēta 2024-04-05]. DOI:10.1038/NATREVMATS.2018.20
 56. SANTOS, P.L. ir kt. Engineering the singlet–triplet energy splitting in a TADF molecule. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2016. Vol. 4, no. 17, p. 3815–3824. [žiūrēta 2024-04-11]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2016/tc/c5tc03849a>. DOI:10.1039/C5TC03849A
 57. 4CzIPN, CAS 1416881-52-1 [žiūrēta 2025-03-23]. Prieiga per: <https://www.ossila.com/products/4czipn>

58. OKAMOTO, S. ir kt. Simple measurement of quantum efficiency in organic electroluminescent devices. *Japanese Journal of Applied Physics, Part 2: Letters* [interaktyvus]. 2001. Vol. 40, no. 7 B, p. L783. [žiūrėta 2025-05-27]. Prieiga per: <https://iopscience.iop.org/article/10.1143/JJAP.40.L783>. DOI:10.1143/JJAP.40.L783/XML
59. KISIEL, A.; BANIAK, B.; MAKSYMUK, K.; MICHALSKA, A. Ion-selective reversing aggregation-caused quenching - Maximizing optodes signal stability. *Talanta*. 2020. Vol. 220, p. 121358. [žiūrėta 2025-03-23]. DOI:10.1016/J.TALANTA.2020.121358
60. HE, Y.; ZHANG, C.; YAN, H.; CHAI, Y.; ZHOU, D. A simple strategy for obtaining aggregation-induced delayed fluorescence material achieving nearly 20% external quantum efficiency for non-doped solution-processed OLEDs. *Chemical Engineering Journal*. 2023. Vol. 476, p. 146675. [žiūrėta 2025-03-23]. DOI:10.1016/J.CEJ.2023.146675
61. LI, X. ir kt. Quinoxaline-based thermally activated delayed fluorescence emitters for highly efficient organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C* [interaktyvus]. 2023. Vol. 11, no. 15, p. 5217–5224. [žiūrėta 2025-01-10]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2023/tc/d2tc04403j>. DOI:10.1039/D2TC04403J
62. KOTHAVALA, S. ir kt. Leveraging quinoxaline functionalization for the design of efficient orange/red thermally activated delayed fluorescence emitters. *Chemical Communications* [interaktyvus]. 2025. Vol. 61, no. 3, p. 556–559. [žiūrėta 2025-01-10]. Prieiga per: <https://pubs.rsc.org/en/content/articlehtml/2025/cc/d4cc05610h>. DOI:10.1039/D4CC05610H
63. Top 5 Chemical-Resistant Plastics [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: <https://sybridge.com/top-five-chemical-resistant-plastics/>
64. Sigma-Aldrich, Laboratory Containers & Storage. [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/products/labware/sample-handling/laboratory-containers-and-storage#anchor-bottles>
65. Buchiglas, Mixing vessels, storage tanks 10 - 400 liter [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: <https://www.buchiglas.com/en/glass-reactors-process-equipment/mixing-vessels-storage-tanks-10-400-liter.html>
66. Lutz-Jesco, Horizontale Zentrifugalpumpe, Kreiselpumpe Baureihe AM [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: <https://www.lutz-jesco.com/en/p/horizontal-centrifugal-pump-centrifugal-pump-series-am/6051-000/>
67. Ecodyst, 200L EcoChyll X9 [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: <https://ecodyst.com/ecochyll-x9-200l/#tab-id-1>
68. GJM CO., Ltd., OLED Sublimation Purifier(id:9063839) [žiūrėta 2025-05-02]. Prieiga per: https://gjmtech.en.ec21.com/OLED_Sublimation_Purifier--9063361_9063839.html
69. IX-1672 Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas [žiūrėta 2025-05-03]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253/asr>
70. Ambeed, 2-(4-Bromophenyl)-2-oxoacetaldehyde. [interaktyvus]. [žiūrėta 2025-05-03]Prieiga per: <https://www.ambeed.com/products/5195-29-9.html>
71. Product Safety [žiūrėta 2025-05-03]. Prieiga per: <https://www.sigmaaldrich.com/LT/en/life-science/safety>
72. A1-331 Dėl Darbuotojų aprūpinimo asmeninėmis apsaugos priemonėmis nuostatų patvirtinimo [žiūrėta 2025-05-04]. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.309802/asr>

Mokslinių veiklų sąrašas

Mokslinių projektų sąrašas:

Lietuvos mokslo tarybos finansuojami studentų tyrimai semestro metu:

- projektas P-ST-23-11. „Elektroaktyvių junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė ir savybių tyrimas“. 2023–2024 m.
- projektas P-ST-24-27. „Elektroaktyvių junginių, skirtų organiniams šviesos diodams, savybių priklausomybės nuo struktūros tyrimas“. 2024–2025 m.

Lietuvos mokslo tarybos finansuojami projektai:

- nacionalinis projektas S-MIP-24-1. „Organiniai radikaliniai spinduoliai, pasižymintys greita ir našia dubletine emisija, skirti organiniams šviesos diodams (RAD)“. 2024–2027 m.
- tarptautinis projektas S-LLT-24-4. „Smegenų vaizdinimui skirtų naujų organinių spinduolių, pasižyminčių ilgomis emisijos trukmėmis, sintezė ir savybės (SYNERGISM)“. 2024–2026 m.

Mokslinių tyrimų rezultatų sklaida konferencijose:

- „Open readings 2024: 67th international conference for students of physics and natural sciences“. 2024 m. balandžio 23–26 d., Vilnius, standinis pranešimas (**Lekavičius Domantas**; Keruckienė Rasa; Gužauskas Matas; Gražulevičius, Juozas Vidas. Impact of tertiary amino linkages on the properties of electroactive phenothiazinyl-based compounds. Abstract book p. 274).
- Lietuvos mokslo tarybos organizuojama nacionalinė studentų mokslinė konferencija „Studentų tyrimai semestrų metu 23/24 m.“, 2024 m. gegužės 17 d., žodinis pranešimas.
- Lietuvos mokslo tarybos organizuojama nacionalinė studentų konferencija „Studentų tyrimai semestrų metu 24/25 m.“, 2025 m. gegužės 22 d., žodinis pranešimas.

Publikacijos Clarivate Analytics Web of Science duomenų bazėje:

- KERUCKIENE, R.; LEKAVICIUS, D.; GUZAUSKAS, M.; SIMOKAITIENE, J.; GRAZULEVICIUS, J. V. Effects of the Introduction of Tertiary Amino Linkages on the Properties of Phenothiazine Derivatives as Delayed Emission Fluorophores. In *ChemPhotoChem*. 2024. Vol. 8, no. 8, art. no. e202400002. DOI:10.1002/CPTC.202400002.