



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino
fragmentą sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Gabija Emilija Kaukėnaitė

Projekto autorė

v.m.d. dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino fragmentą sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gabija Emilija Kaukėnaitė

Projekto autorė

v.m.d. dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

lekt. dr. Monika Čekavičiūtė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Gabija Emilija Kaukėnaitė

Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino fragmentą sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Gabijos Emilijos Kaukėnaitės, baigiamasis projektas tema „Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino fragmentą sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

Aš suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo faktui, man bus taikomos nuobaudos, remiantis Kauno technologijos universitete galiojančia tvarka.

Gabija Emilija Kaukėnaitė

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

Suderinta:
Polimerų chemijos ir technologijos katedros
vedėja doc. dr. J. Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03
2020 m. 04 mėn. 22 d.

2020 m. 04 mėn. 21 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino fragmentą sintezė ir tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas yra susintetinti ir ištirti pirimidino akceptorinį ir skirtingus donorinius fragmentus turinčius junginius tinkamus organiniams šviestukams.

Darbo uždaviniai yra: susintetinti pirimidino ir difenilamino, di(metoksifenil)amino ar akridano fragmentus turinčius junginius; ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes; įvertinti susintetintų junginių tinkamumą organinių puslaidininkių gamybai; suprojektuoti sintetinamų junginių rekomendacinio pobūdžio technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

v.m.d. dr. Jūratė Simokaitienė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: **Gabija Emilija Kaukėnaitė**

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Kaukėnaitė, Gabija Emilija. Organinių puslaidininkių turinčių akceptorinį pirimidino fragmentą sintezė ir tyrimas. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė dr. Jūratė Simokaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: pirimidinfragmentai, 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas.

Kaunas, 2020. 64 p.

Santrauka

Organiniai puslaidininkiai yra krūvininkus pernešančios medžiagos, kurios plačiai taikomos šviestukuose, saulės elementuose, baterijose, jutikliuose ar lazeriuose. Organiniai šviestukai yra viena sparčiai vystomų technologijų, jie taikomi apšvietimo įrenginiuose bei televizorių, nešiojamų kompiuterių ar planšečių ekranuose.

Darbo tikslas buvo susintetinti ir ištirti pirimidino akceptorinį ir skirtingus donorinius fragmentus turinčius junginius tinkamus organiniams šviestukams. Darbo metu atlikus dviejų pakopų sintezę susintetinti pirimidino akceptorinį fragmentą ir donorinius difenilamino, di(metoksi)fenilamino ir dimetilakridano fragmentus turintys organiniai puslaidininkiai: 4,6-bis(4-difenilamino-fenil)-2-fenilpirimidinas, 4,6-bis((4-di(4-metoksifenil)amino)-fenil)-2-fenilpirimidinas ir 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas. Susintetintų junginių struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR bei IR spektroskopijos metodais.

Susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, 5 % masės nuostolių temperatūros varijuoja 397–438 °C intervale. Junginiai po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos, jų lydymosi temperatūros atitinkamai yra 249, 213 ir 213/348 °C. Visi junginiai sudaro stabilius molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 106, 103 ir 153 °C.

Susintetinti junginiai absorbuoja elektromagnetinę spinduliuotę 250–500 nm intervale. Pirimidino darinys su difenilamino fragmentu fluorescuoja violetinę arba mėlyną šviesą, su di(metoksi)fenilamino fragmentu – mėlyną arba žalią, o su dimetilakridano fragmentu – mėlyną, žalią ar geltoną.

Susintetintų junginių fluorescencijos kvantinės išeigos priklauso nuo aplinkos sąlygų. Junginio su difenilamino fragmentu tirpalo toluene fluorescencijos kvantinė išeiga yra 80 % ir yra didesnė nei sluoksnių. Didžiausia fluorescencijos kvantinė išeiga 83 % yra junginio sluoksnio su di(metoksi)fenilamino fragmentu. Junginio su dimetilakridano fragmentu legiruoto sluoksnio fluorescencijos kvantinė išeiga siekia 42 % ir yra didesnė nei tirpalo.

Susintetintų junginių su difenilamino ir di(metoksi)fenilamino fragmentais būdinga greitoji fluorescencija. Fluorescencijos gyvavimas trunka iki 10 ns, energijos skirtumas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų verčių ΔE_{ST} atitinkamai yra 0,3, 0,28 eV. Junginio su dimetilakridano fragmentu fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai, fluorescencijos gesimas susideda iš dviejų komponentų su trukmėmis siekia 23,55 ns ir 6989,95 ns, ΔE_{ST} yra 0,1 eV.

Suformuoti organiniai šviestukai emisiniame sluoksnyje panaudojant susintetintus junginius. Emisiniame sluoksnyje panaudojant grynus junginius, didžiausiu skaisčiu 44200 cd/m^2 ir mažiausia įsijungimo įtampa 3 V pasižymėjo šviestukas, suformuotas naudojant junginį su di(metoksi)fenilamino fragmentu. Emisiniame sluoksnyje panaudojant legiruotus junginių sluoksnius, didžiausiu efektyvumu pasižymėjo šviestukas, suformuotas naudojant DPEPO matricoje legiruotą junginį su dimetilakridano fragmentu. Šviestuko srovės efektyvumas – $25,4 \text{ cd/A}$, galios efektyvumas – $16,9 \text{ lm/W}$, išorinis kvantinis efektyvumas – 10% .

Kaukėnaitė, Gabija Emilija. Synthesis and Study of Organic Semiconductors with a Pyrimidine Acceptor Moiety. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Jūratė Simokaitienė; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: pyrimidine fragment, 4,6-bis(4-chlorophenyl)-2-phenylpyrimidine.

Kaunas, 2020. 64 p.

Summary

Organic semiconductors are materials that partially allow charge transfers. Organic semiconductors are widely used in light emitting diodes, solar panels, sensors and lasers. Organic light-emitting diodes are one of the rapidly developing technologies and are used in lighting devices as well as screens of TVs, laptops and tablets.

The aim of this work was to synthesize and study compounds with a pyrimidine acceptor moiety and different donor moieties suitable for organic light-emitting diodes. Organic semiconductors with a pyrimidine acceptor moiety and diphenylamine, di(methoxy)phenylamine and dimethylacridane donor moiety were synthesized after a two-step synthesis: 4,6-bis(4-diphenylamine-phenyl)-2-phenylpyrimidine, 4,6-bis((4-di(4-methoxyphenyl)amine)-phenyl)-2-phenylpyrimidine and 4,6-bis(4-(9,9-dimethylacridan-10-yl)-phenyl)-2-phenylpyrimidine. Chemical structures of synthesized compounds were confirmed using ^1H and ^{13}C NMR, and IR spectroscopy.

The synthesized compounds are thermally stable; temperatures for 5 % mass loss vary between 397 °C and 438 °C. After synthesis compounds were crystalized, their melting points are 249, 213 and 213/348 °C respectively. All compounds form stable molecular glass; their glass transition temperatures are 106, 103 and 153 °C respectively.

The synthesized compounds absorb electromagnetic radiation in the range of 250–500 nm. Pyrimidine with a diphenylamine donor moiety fluoresces violet or blue light; with a di(methoxy)phenylamine donor moiety – blue or green; with a dimethylacridane donor moiety – blue, green or yellow.

The fluorescence quantum yields of the synthesized compounds depend on the environmental conditions. The fluorescence quantum yield of pyrimidine with a diphenylamine donor moiety is 80 % and is higher than that of solid layer. The highest fluorescence quantum yield of 83 % is in the solid layer of pyrimidine with a di(methoxy)phenylamine donor moiety. The fluorescence quantum yield of pyrimidine with a dimethylacridane donor moiety is 42 % and is higher than that of its solution in toluene.

Pyrimidine with a diphenylamine donor moiety and pyrimidine with a di(methoxy)phenylamine donor moiety are both characterized by rapid fluorescence. Their fluorescences lasts up to 10 ns; the the energy difference between the values of singlet and triplet energy levels ΔE_{ST} is 0,3 eV and 0,28 eV, respectively. Triplet excitons are involved in the fluorescence of pyrimidine with a dimethylacridane donor moiety. Fluorescence quenching of pyrimidine with a dimethylacridane donor

moiety consists of two components with durations of 23,55 ns and 6989,95 ns. ΔE_{ST} of pyrimidine with a dimethylacridane donor moiety is 0,1 eV.

Organic light-emitting diodes were formed using the synthesized compounds in the emission layer. Highest brightness 44200 cd/m² and lowest turn-on voltage 3 V was achieved using non-doped emission layer of pyrimidine with a di(methoxy)phenylamine donor moiety. Organic light-emitting diode with pyrimidine with a dimethylacridane donor moiety doped with DPEPO host in the emission layer was the most efficient, with current efficiency of 25,4 cd/A, powers efficiency of 16,9 lm/W and external quantum efficiency of 10 %.

Turinys

Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Organiniai šviestukai	12
1.2. Pirimidino fragmentą turintys junginiai	14
2. Tiriamoji dalis.....	26
2.1 Metodai.....	26
2.1.1. Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)	26
2.1.2. Masių spektrometrija (MS).....	26
2.1.3. Infraraudonoji spektroskopija (IR)	26
2.1.4. Termogravimetrinė analizė (TGA).....	26
2.1.5. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)	26
2.1.6. Ultravioletinė spektroskopija (UV)	26
2.1.7. Fluorescencinė spektroskopija (FL)	26
2.1.8. Kompiuteriniai skaičiavimai.....	27
2.1.9. Ciklinė voltamperometrija (CV).....	27
2.1.10. Jonizacijos potencialų nustatymas elektronų fotoemisijos ore metodu.....	27
2.1.11. Organinių šviestukų formavimas.....	27
2.1.12. Organinių šviestukų charakteristikos.....	27
2.2 Naudotos medžiagos.....	29
2.2.1. Medžiagos.....	29
2.2.2. Tirpikliai	29
2.3 Eksperimentų aprašymas	30
2.4 Rezultatai ir jų aptarimas.....	34
2.4.1 Terminės savybės	35
2.4.2 Fotofizikinės savybės	38
2.4.3 Kompiuterinis junginių struktūrų modeliavimas.....	45
2.4.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės	46
2.4.5 Šviestukai	50
3. Rekomendacijos.....	53
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	56
Išvados	67
Literatūros šaltiniai	68

Santrumpų sąrašas

A – akceptorius;
BMR – branduolių magnetinis rezonansas;
CT – intramolekulinė krūvio pernaša;
CV – ciklinė voltamperometrija;
D – donoras;
DNR – deoksiribonukleino rūgštis;
DPEPO – Bis[2–(difenilfosfino)fenil]eterio oksidas;
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
 E_{bg} – draustinės juostos tarpas;
EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;
FE – elektronų fotoemisija;
FL – fluorescencija;
HLCT – hibridizuota lokali ir krūvio pernašos fluorescencija;
HOMO – aukščiausia užpildyta orbitalė;
ICT – intramolekulinė krūvio pernaša;
 I_p – jonizacijos potencialas;
IQE – vidinis kvantinis efektyvumas;
IR – infraraudonoji spinduliuotė;
LE – lokalus sužadinimas;
LUMO – žemiausia neužpildyta orbitalė;
OLED – organinis šviestukas;
PLQY – kvantinė išeiga;
RISC – atvirkštinė interkombinacinė konversija;
RNR – ribonukleino rūgštis;
TADF – termiškai aktyvuotos uždelsta fluorescencija;
 T_d – 5% masės nuostolių temperatūra;
 T_g – stiklėjimo temperatūra;
TGA – termogravimetrinė analizė;
 T_L – lydymosi temperatūra;
TTA – tripleto-tripleto anihiliacija;
UV – ultravioletas;
 ΔE_{ST} – energijos skirtumas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų verčių;

Įvadas

Organiniai puslaidininkiai yra krūvininkus pernešančios medžiagos, kurios plačiai taikomos šviestukuose, saulės elementuose, baterijose, jutikliuose ar lazeriuose. Organiniai šviestukai yra viena sparčiai vystomų technologijų, jie taikomi apšvietimo įrenginiuose bei televizorių, nešiojamų kompiuterių ar planšečių ekranuose. Įrenginiai, kuriuose naudojami organiniai šviestukai pasižymi mažu energijos sunaudojimu, yra lengvi, ploni, ir gali būti lankstūs kai šviestuko gamybai naudojamas lankstus pagrindas. 2018–2024 metais prognozuojama, kad organinių puslaidininkių paklausa rinkoje išaugs 22,4 % ir 2024 metais sieks 179,4 milijardų JAV dolerių. [1]

Gerinant organinių šviestukų savybes didelis dėmesys skiriamas mažamolekulių junginių kūrimui ir sintezei. Mažamolekuliai junginiai pasižymi paprasta gamyba, mažais produkcijos kaštais ir galimybe sisteminti bei lyginti panašios cheminės struktūros junginių savybes. Ištyrus panašios struktūros junginių savybes galima kurti naujas optimaliomis savybėmis pasižyminčių junginių struktūras bei įvertinti jų pritaikymo galimybes. Šviestukų emisinių sluoksnių gamybai naudojami mažamolekuliniai junginiai turi pasižymėti aukštu liuminescencijos našumu kietoje būsenoje, terminiu ir cheminiu stabilumu, dideliu krūvininkų judriu bei suderintais energijų lygmenimis.

Dažniausiai efektyvių šviestukų emisiniai sluoksniai yra legiruoti. Optimizuojant sluoksnių savybes emiteris derinamas su matrica ne tik siekiant užtikrinti efektyvų energijos perdavimą emiteriui, bet ir sumažinti emiterių agregaciją, taip padidinant šviestuko kvantinę išeią ir jos stabilumą. [2]

Emiterių efektyvumas ir jų spinduliuotė priklauso nuo organinių molekulių struktūros bei tinkamo panaudojimo organinių šviestukų struktūrose, eksploatuojant tiek singuletinius tiek tripletinius eksitonus. Vienas iš būdų panaudoti tripletinius sužadinimus yra modeliuoti junginius, kuriuose tarpusavyje derinami donoriniai-akceptoriniai fragmentai. Darbe pasirinkti pirimidino akceptorinį fragmentą turintys junginiai yra mažai ištirti ir pasižymi paprastu sintezės procesu. Pirimidino akceptorinį fragmentą turintiems junginiams būdingos puikios krūvininkų pernašos savybės [3], o cheminė struktūra yra panaši į triaziną, plačiai žinomą akceptorinį fragmentą naudojamą šviestukų emiteriuose.

Darbo tikslas yra susintetinti ir ištirti pirimidino akceptorinį ir skirtingus donorinius fragmentus turinčius junginius tinkamus organiniams šviestukams.

Darbo uždaviniai yra:

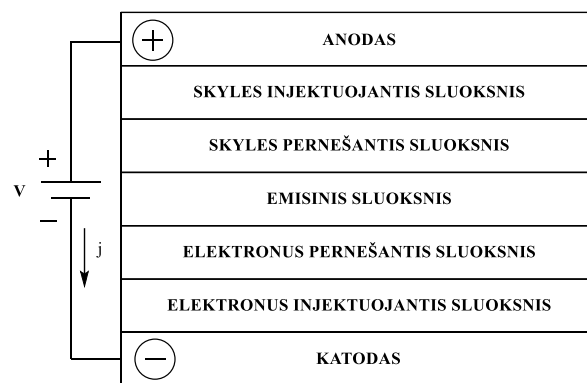
1. Susintetinti pirimidino ir difenilamino, di(metoksifenil)amino ar akridano fragmentus turinčius junginius;
2. Ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes;
3. Įvertinti susintetintų junginių tinkamumą organinių puslaidininkių gamybai;
4. Suprojektuoti sintetinamų junginių rekomendacinio pobūdžio technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai šviestukai

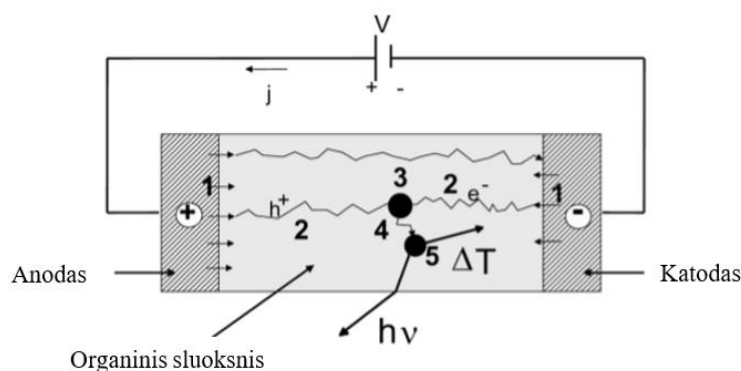
Organinis šviestukas (angl. Organic Light Emitting Diode, OLED) yra šviesą skleidžiantis prietaisas, kurio aktyviam emisiniam sluoksniui yra naudojamos organinės medžiagos. [4]

Organinį šviestuką (OLED) sudaro du elektrodai, anodas ir katodas, ir tarp jų esantys organinių puslaidininkių sluoksniai (1 pav.). Anodas dažniausiai formuojamas iš indžio–alavo oksido (ITO), jam būdinga gera krūvininkų pernaša. Katodu naudojama metalo, dažniausiai aliuminio, magnio arba kalcio, sluoksnis. Šviestuko aktyvus organinio puslaidininkio sluoksnis yra plonas, nuo 100 iki 150 nm storio. [5] Kai organinio puslaidininkio sluoksnis yra storas, tuomet krūvininkų pernaša yra neefektyvi, prietaisų įsijungimo įtampą yra didelė ir šviestuko efektyvumo parametrai yra maži. Dažniausiai šviestukai yra daugiasluoksnės sistemos, kurias sudaro skylės injektuojantis sluoksnis, skylės pernešantis sluoksnis, emisinis sluoksnis, elektronus pernešantis sluoksnis, elektronus injektuojantis sluoksnis ir elektronus pernešantis sluoksnis.



1 pav. OLED sandara

OLED veikimo principinė schema pateikta 2 pav. Elektroluminescencija pasireiškia kai OLED prijungiamas prie elektros srovės šaltinio. Krūvininkai (skylės h^+ arba elektronai e^-) iš atitinkamų šaltinių injekuojami į organinį sluoksnį 1, transportuojami pernešančiu sluoksniu 2, teigiamų (h^+) ir neigiamų (e^-) krūvininkų sandūroje sudaro eksitonus 3, elektronas ir skylė rekombinuoja 4 bei išspinduliuoja fotoną 5. Krūvininkų sąveikos vieta priklauso nuo krūvininkų judrio, todėl dažnai į OLED įterpiami krūvininkus blokuojantys ar injektuojantys sluoksniai.



2 pav. OLED elektroliuminescencijos schema

Kai surištieji eksitonai rekombinuoja, jie spinduliuoja šviesą – vyksta elektroliuminescencija. Fotono emituojama šviesa priklauso nuo medžiagos energetinių lygmenų skirtumo tarp aukščiausios užpildytos orbitalės (angl. Highest Occupied Molecular Orbital, HOMO) ir žemiausios neužpildytos orbitalės (angl. Lowest Unoccupied Molecular Orbital, LUMO) molekulėje, kurioje vyksta elektroliuminescencija.

Elektroliuminescencijos emisiją galima reguliuoti įvairiais būdais, pavyzdžiui keičiant emisiniam sluoksniui naudojamus junginius, kurie sumodeliuoti iš skirtingų elektronų donorinių (D) ir akceptorinių (A) fragmentų, panaudojant legiruotus sluoksnius ar derinant kelis medžiagų sluoksnius efektyviai emisijai gauti.

OLED emisiniam sluoksniui naudojamos liuminescuojančios medžiagos, kuriose gali būti realizuojami tiek singuletiniai, tiek tripletiniai eksitonai. Panaudojant elektros energiją suteikus papildomai energijos, sužadintoje medžiagoje susidaro 75 % tripletinės būsenos eksitonų, o likę 25 % yra singuletinės būsenos. Tradicinių fluorescencinių OLED vidinis fluorescencijos kvantinis efektyvumas yra ne didesnis kaip 25 %, o teoriškai didžiausias išorinis kvantinis efektyvumas (angl. external quantum efficiency, EQE) siekia 5 %. [6] Taigi teorinis prietaisų kvantinis našumas gali siekti 100 % tik eksploatavus tiek singuletinius, tiek tripletinius eksitonus. Todėl efektyvių prietaisų kūrimui emisinis sluoksnis yra formuojamas panaudojant fosforescuojančius, sunkiųjų metalų turinčius junginius bei organines medžiagas pasižyminčias termiškai aktyvuota uždelstą fluorescenciją (angl. thermally activated delayed fluorescence, TADF), tripleto-tripleto anihiliacijos (angl. triplet-triplet annihilation TTA) savybėmis ar hibridizuota lokalia ir krūvio pernašos fluorescencija (angl. hybridized local and charge-transfer, HLCT). [6]

Didelio efektyvumo OLED-ų, kuriuose emisiniai sluoksniai dažniausiai legiruojami fosforescencija pasižyminčiomis medžiagomis, kurių molekulėse yra sunkiųjų metalų, iridžio, platinos ar kitų atomų, didžiausias galimas vidinis kvantinis efektyvumas (angl. internal quantum efficiency, IQE) yra 100%, bei pasižymi didesne nei 30 % išorine kvantine išeiğa ir didesniu nei 1000 cd/m² skaisčiu. [7]

Siekiant išvengti sunkiųjų metalų naudojimo, alternatyva fosforescencija pasižyminčioms medžiagoms yra TADF, TTA ar HLCT pasižyminčios medžiagos, nes jas panaudojus OLED-uose, gaunami prietaisai, kurių efektyvumas artimas prietaisams, kuriuose naudojamos fosforescuojančios medžiagos.

OLED-uose panaudojant TADF pasižyminčius emiterius, dėl atvirkštinės interkombinacinės konversijos (angl. reverse intersystem crossing, RISC) iš sužadintos tripletinės būsenos į sužadintą singuletinę būseną, didžiausias galimas vidinis kvantinis efektyvumas (angl. internal quantum efficiency, IQE) yra 100 %. Panaudojant emiterius pasižyminčius TTA mechanizmu, kai du tripletiniai eksitonai pavirsta į vieną singuletinį eksitoną, didžiausias prietaiso galimas IQE gali siekti 62,5 %. Panaudojant HLCT emiterius, kuriuose fluorescencija vyksta iš naujai susidariusios hibridizuotos sužadintos būsenos, kuri susidaro vykstant energijos perdavai iš tripletinės krūvio pernašos būsenos į singuletinę lokalią sužadintą būseną, prietaisų teorinis IQE gali siekti 100 %.

Nuo organinių molekulių struktūros priklauso spindulių efektyvumas ir jų spinduliuotė. Siekiant gauti TADF, TTA ar HLCT pasižyminčias medžiagas, junginių struktūros yra modeliuojamos tarpusavyje derinant donorinius-akceptorinius fragmentus. [8]

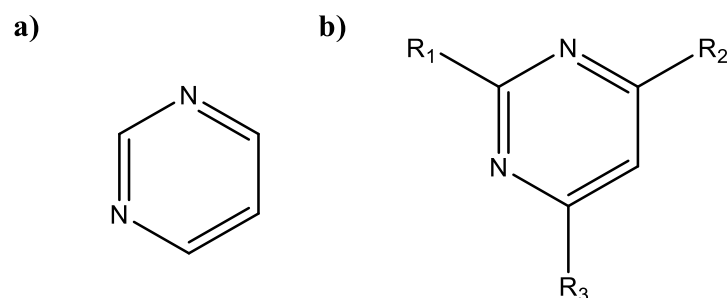
Dažniausi donoriniai fragmentai yra karbazolas, triarilaminas ir 9,10-dihidroakridinas. Akceptorinių fragmentų yra didelė įvairovė – naudojami 1,3,5-triazino, kvinohalino, pirazino, pirimidino, kvinolino, fenantrolino, piridino, 1,3,4-oksadiazolo, benzimidazolo, triarilborano, silolo, fosfinoksido, sulfono, cianido, fluorida ir karbonilo fragmentai. [9]

TADF pasižyminčios medžiagos sudarytos iš donorinių ir akceptorinių fragmentų, užtikrinant silpną persidengimą tarp HOMO ir LUMO banginių funkcijų, siekiant efektyvaus RISC esant mažam skirtumui tarp sužadintos singuletinės S1 ir tripletinės T1 būsenos ΔE_{ST} . TTA pasižyminčios medžiagos yra efektyvios, kai $2T1 > S1$ bei esant tinkamam molekulių susipakavimui, kad įvyktų tripletų-tripletų anhiliacijos bimolekulinis procesas, todėl modeliuojant junginių struktūras yra naudojami policiklinių aromatinių angliavandenilių fragmentai, tokie kaip antracenas, pirenas ir trifenilenas. Paprastai donorinėse-akceptorinėse sistemose gali vykti lokalus sužadinimas (LE) ir intramolekulinė krūvio pernaša (CT). Sužadinimo metu junginiuose singuletinė ir tripletinė sužadintos būsenos priklauso nuo junginių molekulinės struktūros D ir A fragmentų sujungimo bei posūkio kampo. Esant dideliame posūkio kampui tarp D-A (tokiam kaip 90 °) susiformuoja tik CT arba LE būseną, užtikrinanti mažą ΔE_{ST} . Tačiau, kai posūkio kampas tarp D-A fragmentų yra mažas (pavyzdžiui, 0 °) CT, būseną išnyksta. Taigi junginių molekulinėse struktūrose sudarytose iš D-A fragmentų besikeičiantis posūkio kampas tarp fragmentų leidžia tinkamai sureguliuoti LE ir CT būsenas, siekiant gauti junginius pasižyminčius HLCT efektu.

Junginių spinduliuojamos šviesos spalva priklauso nuo junginių energetinių lygmenų, kurie priklauso nuo struktūroje naudojamų fragmentų. Junginiai sudaryti iš silpnų akceptorinio ir donorinio fragmentų fluorescuoja mėlyna spalva, o sudarytiems iš stiprių fragmentų būdinga raudonos spalvos fluorescencija.

1.2. Pirimidino fragmentą turintys junginiai

Pirimidinas – heterociklinis aromatinis junginys, kurio struktūra panaši į benzeną, piridiną ar triaziną. Šešianario žiedo 1 ir 3 pozicijose pirimidinas turi du azoto atomus. Dvigubieji C=N ryšiai pirimidinui suteikia stiprias elektronų akceptorines savybes. Pirimidino fragmentą turintys junginiai gali būti vadinami pirimidiniais. Bendrosios pirimidino ir pirimidinų cheminės struktūros pateiktos 3 pav.

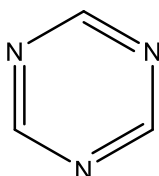


3 pav. Pirimidino cheminė struktūra (a); pirimidinų cheminė struktūra (b), čia R1, 2, 3 – įvairūs pakaitai.

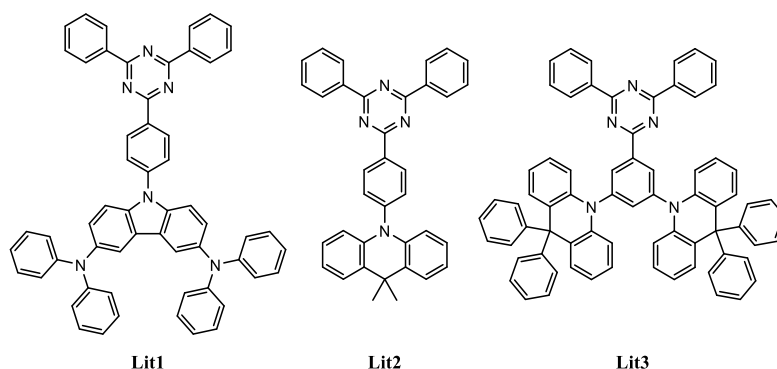
Pirimidino dariniai yra ypač svarbūs gyvų organizmų metaboliniuose procesuose, nes sudaro ribonukleino rūgšties (RNR) pagrindą, deoksiribonukleino rūgščių (DNR) pagrindą, ir yra dvigubos grandinės DNR struktūros sudedamoji dalis ląstelių branduoliuose ir mitochondrijose. Pirimidinu aktyvuoti cukrūs taip pat dalyvauja polisacharidų ir fosfolipidų sintezėje, detoksikacijos procesuose, baltymų ir lipidų glikolizacijoje. [10]

Pirimidino fragmentas yra naudojamas organinių puslaidininkių struktūrose. Pirimidinas pasižymi koordinacinių ryšių sudarymu, todėl tokį fragmentą turintys dariniai dažnai naudojami fosforescentinių ir fluorescencinių emiterių gavybai, taip pat bipoline krūvio pernaša pasižyminčiose ar elektronus pernešančiose medžiagose, naudojamose formuojant organinius šviestukus (OLED). Pirimidinų pagrindu kuriami organinių šviestukų emiteriai. Šviestukai, kuriuose panaudojami pirimidinų emiteriai, pasižymi daug didesniu efektyvumu nei šviestukai su įprastais fluorescenciniais emiteriais. [7] Kol kas puslaidininkių su pirimidino akceptoriniu fragmentu savybės yra mažiau ištirtos nei junginių su panašiu triazino (4 pav.) fragmentu, kuris yra plačiai naudojamas kaip akceptorinis fragmentas.

Triazinas, pasižymi stipresnėmis akceptorinėmis savybėmis, nei pirimidinas. [3] Pavyzdžiui pateikti junginiai **Lit1**, **Lit2** ir **Lit3** (5 pav), sudėtyje turintys triazino fragmentą, panaudoti suformuoti OLED, kurių išorinis kvantinis efektyvumas siekia atitinkamai 29,6, 26,5 ir 27,3 %. [11, 12, 13] Suformuotiems OLED būdinga žydros-žalios spalvos elektroliuminescencija, kadangi triazino fragmentas yra stiprus akceptorius, todėl triazino darinius sudėtinga pritaikyti mėlynai šviečiančių šviestukų formavime.

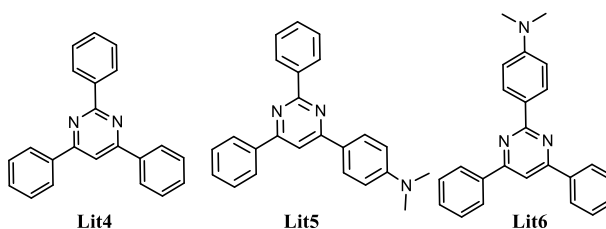


4 pav. Triazino cheminė struktūra



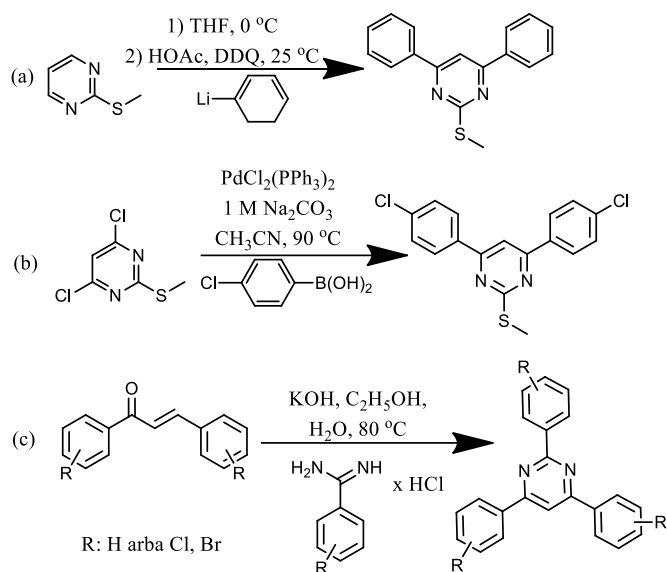
5 pav. Junginių **Lit1**, **Lit2** ir **Lit3** cheminės struktūros

Junginiai su pirimidino fragmentu yra naudojami OLED formavime kaip fosforescuojantys emiteriai, matricos ar elektronus pernešančios medžiagos. Panaudojant pirimidino fragmentą sujungiant su įvairiais elektronų donorais fragmentais sukurti fluorescenciniai ar TADF pasižymintys emiteriai, kuriems būdinga aukšta fluorescencijos kvantinė išeiga (PLQY). [7] Suformuotų asimetrinių pirimidino darinių savybės priklauso ne tik nuo prijungtų pakaitų prie pirimidino fragmento, bet ir nuo prijungimo padėties. K. Itami su bendraautoriais susintetino seriją π -konjuguotų pirimidino darinių. [14] Pavyzdžiui, junginiai su dimetilamino fragmentu (6 pav), pasižymi skirtinga PLQY. Įdomu tai, kad trifenilpirimidino (**Lit4**) PLQY yra tik 1 %, bet prijungus dimetilamino fragmentą prie fenilo esančio 4-oje pirimidino žiedo padėtyje (**Lit5**) PLQY siekia 63 %, o prijungus pakaitą prie fenilo esančio 2-oje pirimidino žiedo padėtyje (**Lit6**) PLQY yra 5 %.



6 pav. Junginių **Lit4**, **Lit5** ir **Lit6** cheminės struktūros

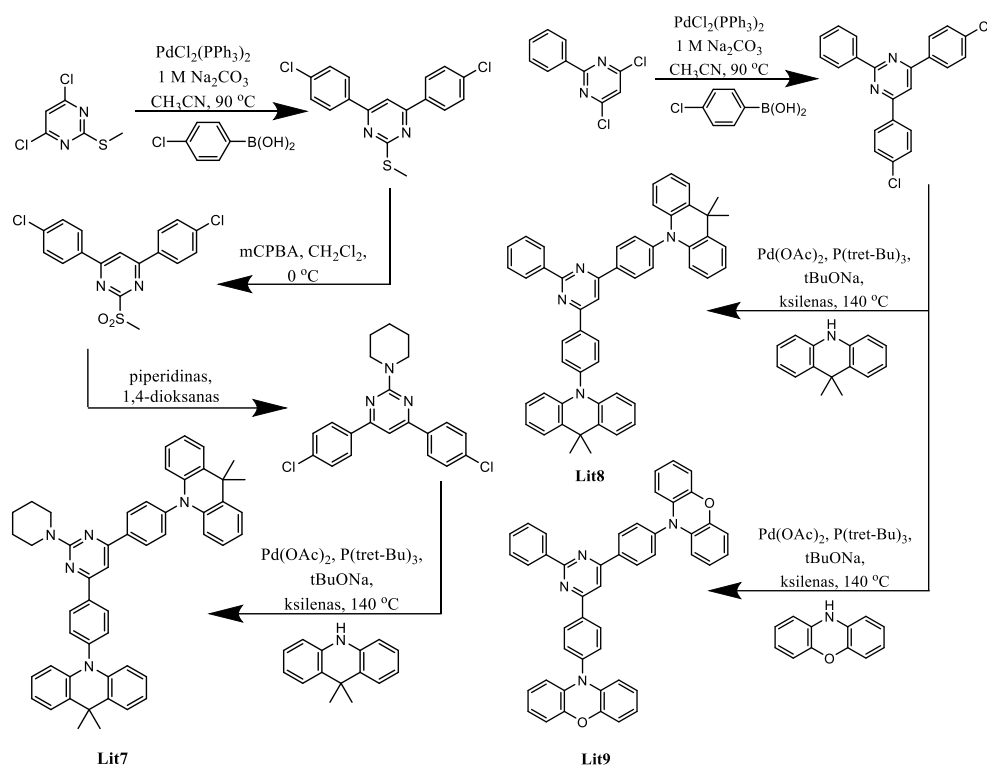
Pirimidino dariniai, kurie tinkami panaudoti OLED, ar tarpiniai junginiai, kurie dar gali būti papildomai modifikuojami, gali būti susintetinti įvairiais būdais prijungiant pakaitus prie pirimidino žiedo ar iškart formuojant pirimidino žiedą su norimais pakaitais. Literatūroje aprašyti pirimidino dariniai su įvairiais aromatiniais fragmentais 4-oje ir 6-oje pirimidino žiedo padėtyse susintetinti nukleofilinio prijungimo būdu, [14] kai 2-metiltiopirimidinas reaguja su arilicio dariniais (7 pav. a) ar Suzuki sujungimo būdu [15, 16] 4,6-dichlor-2-metiltiopirimidinui reaguojant su arilboro dariniais reakcijose naudojant paladžio katalizatorių ir ligandų kompleksus (7 pav. b). Dar vienas būdas pirimidino dariniams gauti yra kai iš chalkonų suformuojamas pirimidino fragmentas su pakaitais 2, 4 ir 6 pirimidino žiedo padėtyse (7 pav. c) [17, 18].



7 pav. Pirimidino darinių sintezės schemas

Dažniausiai tarpiniai pirimidino dariniai, kurių 2, 4 ir 6 pirimidino žiedo padėtyse yra prijungti chlor- ar bromfenilpakaitai yra modifikuojami prijungiant donorinius pakaitus atlikus Buchwald–Hartwig amininimo reakcijas.

2015 metais Hisahiro Sasabe su mokslininkų komanda susintetino seriją pirimidino pagrindą turinčių emiterių: **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9**. [15]. Junginiai **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** susintetinti atlikus Buchwald–Hartwig amininimo reakcijas (8 pav.). Susintetinti junginiai po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos.



8 pav. Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** sintezės schemas

Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** terminės savybės ištirtos termogravimetrinės analizės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais. Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** 5% masės nuostolių temperatūros (T_d) nustatytos atitinkamai prie 432, 442 ir 473 °C. Junginiai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu. DSK metodu nustatytos junginių lydymosi temperatūros (T_L) atitinkamai prie 348, 388 ir 290 °C. Stiklėjimo temperatūros (T_g) 50–360 °C intervale nenustatytos.

Susintetintų junginių praskiestų tirpalų toluene fotofizikinės savybės ištirtos UV absorbcijos (UV) ir fluorescencijos (FL) spektrometrijos metodais kambario temperatūroje. Visi trys junginiai pasižymėjo silpna UV absorbcija prie 380–410 nm. Autoriai šią savybę aiškina junginiams būdinga intramolekuline krūvio pernaša (angl. *intramolecular charge transfer*, ICT), kurios metu krūvis pernešamas iš pakaitų į 4,6-difenilpirimidino fragmentą. Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** tirpalų toluene fluorescencijos maksimumai yra atitinkamai prie 457, 484 ir 537 nm. Junginiams **Lit7** ir **Lit8** būdinga mėlyna fluorescencija, o junginiui **Lit9** – žalia fluorescencija.

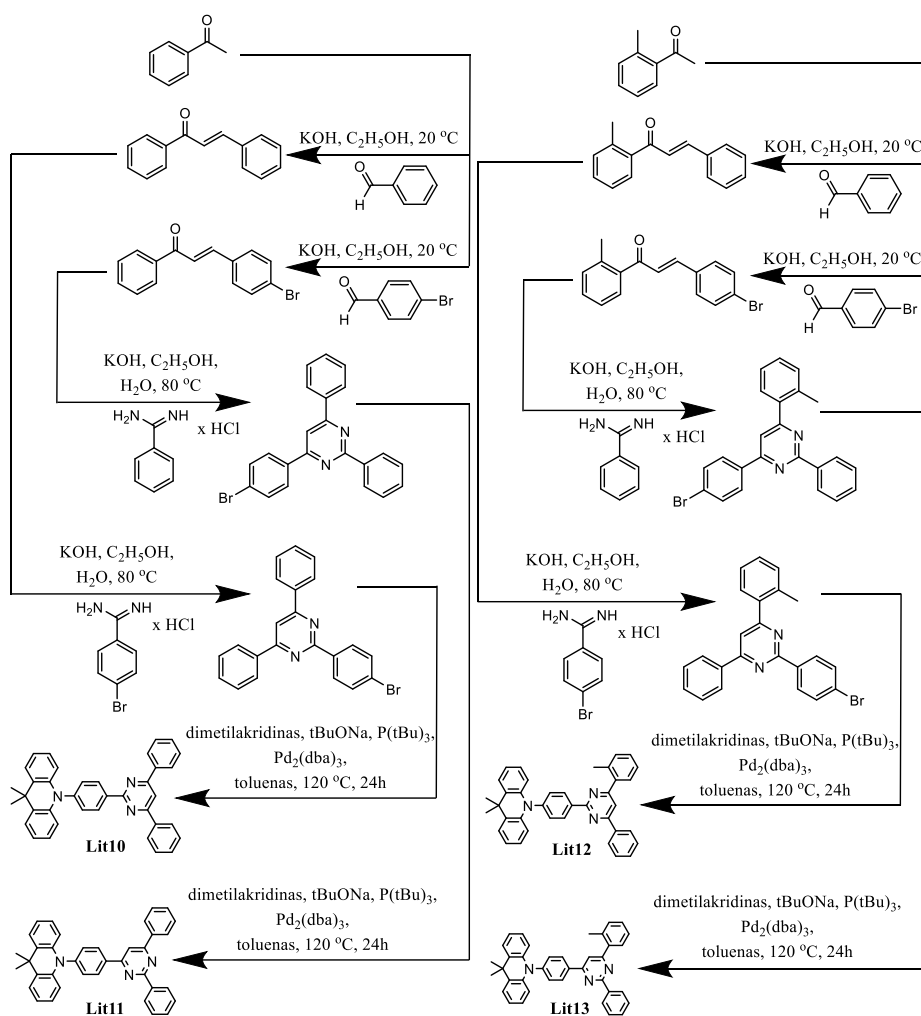
Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** sluoksnių elektrocheminės savybės ištirtos elektronų fotoemisijos (FE) metodu. Nustatytos jonizacijos potencialo vertės (I_p^{FE}) yra apie 5,65 eV. Junginių draustinės juostos tarpai (E^{opt}_{bg}) nustatyti iš absorbcijos spektrų ir yra lygūs 2,82, 2,85, 2,56 eV. Junginių elektroninio giminingumo vertės, apskaičiuotos iš I_p^{FE} vertės atėmus E^{opt}_{bg} vertę, yra atitinkamai prie 2,84, 2,80 ir 3,09 eV.

Junginių kietų mišinių su DPEPO matrica fotofizikinės savybės ištirtos FL spektroskopijos metodu. Junginių **Lit7**, **Lit8** ir **Lit9** kietų mišinių su DPEPO matrica fluorescencijos maksimumai yra atitinkamai prie 476, 498 ir 540 nm. Junginių fluorescencijos spalvos nepakito lyginant su junginių tirpalais toluene.

Susintetinti junginiai disperguoti mCP/DPEPO matricoje panaudoti emisiniame sluoksnyje formuojant šviestukus. Šviestukų FL maksimumai yra atitinkamai prie 480, 495 ir 539 nm. Šviestukas, kuriame panaudotas junginys **Lit8**, pasižymi mažiausia įsijungimo įtampa (V_{ON}) – 2,60 V, ir didžiausiais maksimaliais šviestukų efektyvumo parametrais: 79,2 cd/A srovės efektyvumu, 95,6 lm/W galios efektyvumu ir 23,7 % kvantiniu efektyvumu. Mažesniais šviestukų efektyvumo parametrais pasižymėjo šviestukas, kuriame panaudotas junginys **Lit7**. Šviestuko srovės efektyvumas – 56,0 cd/A, galios efektyvumas – 61,1 lm/W, kvantinis efektyvumas – 22,5 %.

Straipsnio autorius pabrėžė, kad sudėtinga, daugiasluoksnė šviestuko konstrukcija ir tinkamai parinktos pagalbinės medžiagos yra svarbios mažos V_{ON} , didelio skaisčio ir didelės kvantinės išėigos OLED gamybai.

Paramaguru Ganesan su kolegų komanda 2017 metais sukūrė ir susintetino keturis junginius, sudarytus iš donorinio dimetilakridino ir akceptorinio pirimidino fragmentų: **Lit10**, **Lit11**, **Lit12** ir **Lit13**. [17] Junginiai **Lit10–Lit13** susintetinti atlikus Buchwald–Hartwig amininimo reakcijas (9 pav.). Susintetinti junginiai po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos, perkristalinti ir sublimuoti vakuume. Susintetintų junginių cheminės struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopijos, masių spektrometrijos ir elementinės analizės metodais. Junginių **Lit10** ir **Lit11** kristalų struktūros ištirtos rentgeno spindulių difrakcijos metodu.



9 pav. Junginių Lit10, Lit11, Lit12 ir Lit13 sintezės schema

Junginių Lit10, Lit11, Lit12 ir Lit13 terminės savybės iširtos TGA ir DSK metodais. Junginių T_d nustatytos 357–382 °C intervale. Junginių terminis stabilumas aukštas, bet žemesnis nei H. Sasabe straipsnyje aprašytų junginių Lit7 ir Lit8, kurių sudėtyje yra du akridano fragmentai. Junginiai Lit12 ir Lit13 pasižymėjo mažesniu terminiu stabilumu nei junginiai Lit10 ir Lit11. Autoriai terminio stabilumo sumažėjimą junginių Lit10 ir Lit11 atžvilgiu aiškina metilo grupės pakaito prijungimu prie fenilo žiedo prijungto prie pirimidino akceptorinio fragmento. Junginių Lit10, Lit11, Lit12 ir Lit13 T_L užfiksuotos atitinkamai prie 218, 208, 185 ir 228 °C. Šie junginiai sudaro molekulinis stiklus, kurių T_g yra apie 95 °C.

Junginių Lit10, Lit11, Lit12 ir Lit13 tirpalų toluene, dichlorometane ir acetonitrile bei kietų sluoksnių fotofizikinių savybių tyrimai atlikti UV ir FL spektrometrijos metodais kambario temperatūroje. Junginių tirpalai ir kietieji sluoksniai pasižymėjo intensyvia absorbcija ties 250–300 nm ir mažiau intensyvia absorbcija prie 350–400 nm. Junginiams Lit10, Lit11, Lit12 ir Lit13 būdinga ICT iš donorinio dimetilakridino į akceptorinį pirimidino fragmentą. Junginiams būdingas solvatochromizmas – junginių Lit10–Lit13 FL maksimumai pasislenka į ilgesnių bangų pusę didėjant tirpiklio poliškumui nuo tolueno iki CH₂Cl₂ ir CH₃NH. Junginių Lit10–Lit13 tirpalų toluene FL maksimumai yra atitinkamai prie 471, 473, 469 ir 479 nm; CH₂Cl₂ – prie 525, 566, 517 ir 558

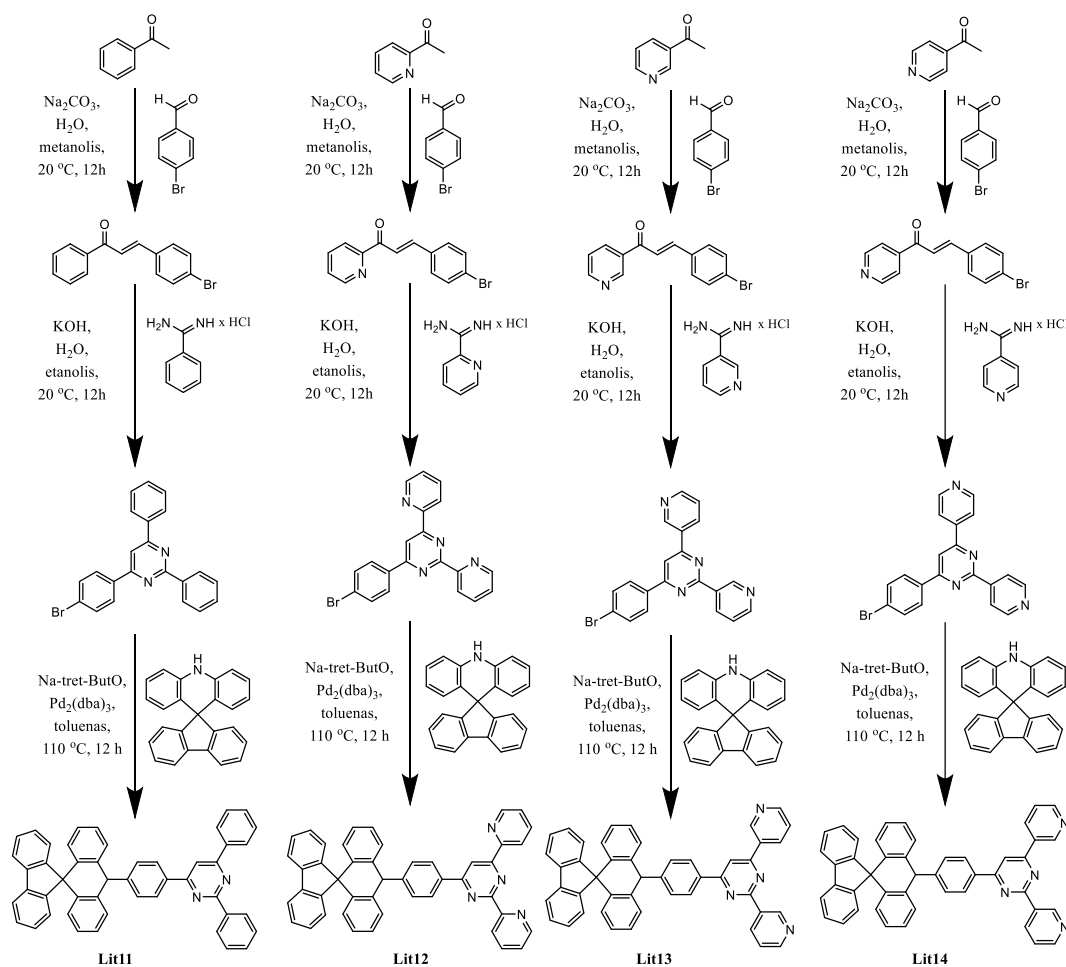
nm; CH₃NH – prie 575, 615, 563 ir 605 nm. Junginių tirpalams toluene būdinga mėlyna fluorescencija, tirpalams CH₂Cl₂ – žalia fluorescencija. Junginių **Lit10** ir **Lit12** tirpalai CH₃NH fluorescuoja geltona spalva, o junginių **Lit11** ir **Lit13** tirpalams CH₃NH būdinga oranžinė fluorescencija. Junginių **Lit10–Lit13** kietieji sluoksniai fluorescuoja mėlyna spalva, FL maksimumai yra 430–475 nm intervale. Pastebėta, kad junginiams **Lit10–Lit13** būdingas mechanochromizmas. Mechanochromizmu pasižyminčioms medžiagoms būdingas spalvų pokytis esant mechaniniam poveikiui. [18] Pavyzdžiui, junginio **Lit11** kristalui būdingas FL maksimumas prie 433 nm, bet kristalą sumalus į miltelius FL maksimumas yra prie 483 nm.

Junginių **Lit10**, **Lit11**, **Lit12** ir **Lit13** tirpalų toluene, CH₂Cl₂ ir CH₃NH fluorescencijos kvantinės išeigos (PLQY) išmatuotos esant O₂ ir be O₂. Esant O₂, junginių tirpalų toluene PLQY atitinkamai yra 24,3, 16,0, 24,8 ir 21,31 %; tirpalų CH₂Cl₂ – 14,0, 15,74, 25,4 ir 24,65 %; tirpalų CH₃NH – 1,0, 4,4, 4,9 ir 4,9 %. Pašalinus O₂ junginių tirpalų toluene PLQY atitinkamai yra 33,9, 33,6, 38,5 ir 77,75 %; tirpalų CH₂Cl₂ – 63,2, 42,83, 79,6 ir 88,39 %; tirpalų CH₃NH – 1,8, 7,4, 12,5 ir 10,1 %. Visais atvejais tirtų junginių PLQY be O₂ yra didesnės.

Tiriamų junginių elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Nustatytos jonizacijos potencialo vertės yra apie 5,34 eV. Pateikti junginių E_{bg} yra lygūs 2,86–2,94 eV.

Susintetinti junginiai disperguoti mCP/DPEPO matricoje panaudoti emisiniame sluoksnyje formuojant šviestukus. Šviestukų elektroliuminescencijos maksimumai yra atitinkamai prie 472, 492, 464 ir 476 nm. Visiems šviestukams būdinga mėlyna elektroliuminescencija. Šviestukų įsijungimo įtampos yra panašios, ir yra lygios 3,0–3,2 V. Didžiausiais maksimaliais efektyvumo parametrais pasižymėjo šviestukas, kurio emisinis sluoksnis yra [mCP:**Lit11** (10 % masės) (12 nm) /DPEPO:**Lit11** (10% masės) (12 nm)]. Tokio šviestuko srovės efektyvumas yra 34,2 cd/A, galios efektyvumas – 29,8 lm/W, kvantinis efektyvumas – 14,2 %. Šviestukas pasižymėjo aukštu skaisčiu – 7385 cd/m² ir žema įsijungimo įtampa – 3,0 V. Šviestuko efektyvumo parametrai yra žymiai mažesni nei H. Sasabe straipsnyje aprašyto šviestuko, kuriame panaudotas junginys **Lit9**, tačiau P. Ganesan tyrimo rezultatai parodė, jog pirimidino akceptorius ir akridino donoro fragmentų junginiai yra perspektyvūs OLED gamybai.

2018 metais P. Ganesan su kolegų komanda susintetino 2,6- difenilpirimidinilą (**Lit14**) ir 2,6-dipiridilpirimidino akceptorinį fragmentą turinčius junginius **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** (10 pav.). [19] Junginiai susintetinti atlikus Buchwald–Hartwig amininimo reakcijas. Po sintezės junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, perkristalinti ir sublimuoti. Junginių cheminės struktūros patvirtintos ¹H ir ¹³C BMR spektroskopijos, masių spektrometrijos ir elementinės analizės metodais.



10 pav. Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** sintezės schema

Junginio **Lit16** kristalas užaugintas heksano ir dichlorometano tirpiklių mišinyje. Kristalo struktūra ištirta rentgeno spindulių difrakcijos metodu. Spiro(akridin-9,9'-fluoreno) donorinis fragmentas prijungtas prie fenileno fragmento yra pasisukęs 81, 69° kampu, todėl sumažėja orbitalių persidengimas ir energijos skirtumas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų verčių (ΔE_{ST}).

Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** terminės savybės ištirtos TGA ir DSK metodais. Junginių T_d nustatytos prie 426–443 °C. Junginiai yra termiškai stabilūs. Junginiuose **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** esantys piridino fragmentai T_d padidėjo 9–17 °C lyginant su pradiniu junginiu **Lit14**. Junginiai **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** sudaro molekulinis stiklus, kurių T_g yra prie 199–203 °C.

Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** tirpalų toluene ir CH_2Cl_2 bei kietųjų sluoksnių fotofizikinių savybių tyrimai atlikti UV ir FL spektrometrijos metodais kambario temperatūroje. Junginiai pasižymi stipria absorbcija prie 300 nm ir silpna absorbcija prie 350–400 nm, bei pasižymi ICT reiškiniu.

Junginio **Lit14**, turinčio fenilo pakaitą, tirpalui toluene būdingas FL maksimumas prie 441 nm, o junginių **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17**, turinčių piridilo pakaitus, FL maksimumai yra atitinkamai prie 482, 480 ir 495 nm. Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** tirpalų CH_2Cl_2 FL maksimumai yra atitinkamai

prie 500, 566, 568 ir 596 nm. Junginiai pasižymi solvatochromizmu. Junginiui **Lit14** būdinga violetinė arba mėlyna fluorescencija, junginiams **Lit15** ir **Lit16** būdinga mėlyna arba geltona fluorescencija, o junginiui **Lit17** – mėlyna arba oranžinė fluorescencija.

Junginių kietųjų sluoksnių FL maksimumai yra prie 447, 477, 480 ir 509 nm, ir yra artimi junginių tirpalų toluene FL maksimumams. Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** kietųjų tirpalų su DPEPO matrica ir junginio **Lit17** kietojo tirpalo su DCDPA matrica FL maksimumai yra atitinkamai 457, 482, 486 ir 488 nm. Junginių kietiems sluoksniams ir kietiems tirpalams būdinga mėlyna fluorescencija.

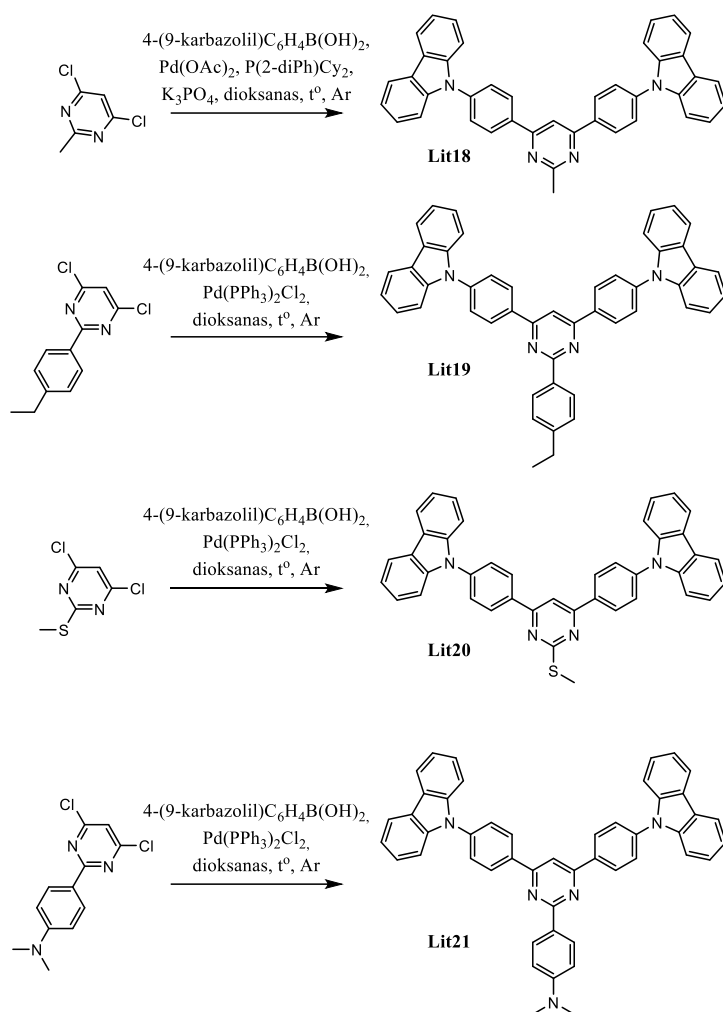
Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** tirpalų toluene PLQY yra atitinkamai 31, 26, 10, 69 %; tirpalų CH_2Cl_2 – 51, 36, 15, 27 %; kietųjų sluoksnių 35, 40, 85 ir 44 %. Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** kietųjų tirpalų su DPEPO matrica PLQY atitinkamai yra 47, 73, 86 ir 75 %. Visi junginiai pasižymi greitąja fluorescencija, kurios trukmė yra apie 10–20 ns, ir uždelstąja fluorescencija, kurios trukmė 1,6–1,7 μs . Iš fotoluminescencijos spektrų apskaičiuotos ΔE_{ST} reikšmės yra atitinkamai – 3,95, –2,59, –2,95 ir –2,43 kcal/mol. Junginiai **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** su piridilo pakaitais pasižymėjo didesniu PLQY ir mažesniu ΔE_{ST} nei junginys **Lit14** su fenilo pakaitu.

Junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** praskiestų tirpalų CH_2Cl_2 ir tetrahidrofurane elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Junginių I_p yra atitinkamai 5,44, 5,42, 5,63 ir 5,56 eV; elektroninio giminingumo vertės – 2,52, 2,65, 2,64, 2,48 eV. Junginių E_{bg} yra 2,92, 2,77, 2,99 ir 3,08 eV.

Junginiai **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17** panaudoti formuojant mėlynos fluorescencijos šviestukus A, B, C ir D. Šviestukų legiruotų emisinių sluoksnių kietuosius tirpalus sudaro matrica kurioje disperguota 22 % junginių **Lit14**, **Lit15**, **Lit16** ir **Lit17**. Šviestukų įsijungimo įtampos yra apie 2,8 – 2,9 V. Didžiausiu skaisčiu pasižymėjo šviestukas D, kurio emisiniame sluoksnyje naudotas junginys **Lit17** – 46095 cd/m^2 . Didžiausiais maksimaliais efektyvumo parametrais pasižymėjo šviestukas C su junginiu **Lit16**: srovės efektyvumas yra 60,7 cd/A , galios efektyvumas – 68,2 lm/W , kvantinis efektyvumas – 24,9 %.

P. Ganesan tyrimai parodė, kad dipiridilpirimidino ir spiro(akridin-9,9'-fluoreno) fragmenus turintys junginiai yra tinkami dideliu efektyvumu pasižyminčių šviestukų formavimui.

2018 metais Tomas Serevičius su mokslininkų komanda ištyrė seriją junginių, turinčių karbazolo ir pirimidino fragmentus: **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21**. [20] Junginiai susintetinti atlikus Suzuki reakcijas (11 pav.) ir po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos. [16]



11 pav. Junginių **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21** sintezės schema

Ištirtos junginių **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21** 1 % koncentracijos ketųjų tirpalų su Zeonex matrica ir su PMMA matrica fotofizikinės savybės. Junginių kietos būsenos solvatochromizmui įvertinti pasirinktos skirtingo poliškumo matricos – Zeonex matrica pasirinkta dėl mažo poliškumo, o PMMA – dėl didesnio poliškumo. Abiejuose matricose junginių absorbcijos maksimumai yra 300–400 nm intervale. Šie junginiai fluorescuoja mėlyna spalva. Junginių **Lit18–Lit20** kietųjų tirpalų su Zeonex matrica FL maksimumai yra prie 384–394 nm, junginio **Lit21** – prie 435 nm. Junginių **Lit18–Lit20** kietųjų tirpalų su PMMA matrica FL maksimumai yra prie 404–420 nm, junginio **Lit21** – prie 475 nm. Junginiams būdingas solvatochromizmas. Didesni junginio **Lit21** FL maksimumų poslinkiai aiškinami junginiui būdinga stipresne ICT. Junginių fosforescencijos maksimumai yra prie 460–477 nm kietuose tirpaluose su Zeonex matrica ir prie 461–488 nm kietuose tirpaluose su PMMA matrica.

Junginių **Lit18–Lit20** kietuose tirpaluose su Zeonex matrica ΔE_{ST} yra 0,52–0,54 eV, o su PMMA matrica – 0,26–0,38 eV. Junginio **Lit21** kieto tirpalo su Zeonex matrica ΔE_{ST} yra 0,25 eV, o kieto tirpalo su PMMA tikslią ΔE_{ST} reikšmę nustatyti sunku dėl plačios fosforescencijos juostos. Mažiausias ΔE_{ST} skirtumas yra junginio **Lit21**.

Ištirtos junginių **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21** ketųjų tirpalų su Zeonex matrica ir su PMMA matrica PLQY ištirtos aplinkoje su O₂ ir be O₂. Junginių **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21** ketųjų tirpalų su Zeonex

matrica aplinkoje su O₂ PLQY yra atitinkamai 51, 52, 20 ir 5%; aplinkoje be O₂ – 58, 56, 37 ir 23 %. Panašus PLQY padidėjimas matomas ir kietuose tirpaluose su PMMA matrica. Junginių **Lit18**, **Lit19**, **Lit20** ir **Lit21** ketujų tirpalų su PMMA matrica aplinkoje su O₂ PLQY yra atitinkamai 75, 74, 30 ir 5%; aplinkoje be O₂ – 81, 77, 52 ir 32 %. Junginių **Lit18** ir **Lit19** PLQY beveik nepakito. Junginio **Lit20** PLQY padidėjo 1,84–1,75 karto, o junginio **Lit21** PLQY padidėjo 4,6–6,4 kartų. PLQY padidėjimas aiškinamas pasireiškusia uždelstąja fluorescencija kai fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai.

Junginys **Lit21** panaudotas šviestuko emisinio sluoksnio formavime. Šviestuko struktūra yra [ITO/m-MTDATA (10 nm)/NPB (15 nm)/mCP (10 nm)/3 % svorio **Lit21**:DPEPO (20 nm)/TPBi (45 nm)/LiF (0,8 nm)/Al (100 nm)]. Šviestukui būdinga žydra elektroliuminescencija, 5–6 V įsijungimo įtampa. Šviestuko galios efektyvumas – 8,5 lm/W, išorinis kvantinis efektyvumas – 6 %.

2. Tiriamoji dalis

2.1 Metodai

2.1.1. Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Protonų (^1H) ir anglies (^{13}C) branduolių magnetinio rezonanso spektrai užrašyti Bruker Avance III 400 MHz spektrometru. Bandiniai BMR spektroskopijai paruošti specialiose ampulėse, 20 mg tiriamos medžiagos ištirpinta 5,6 ml deuterintame chloroforme (CDCl_3). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.).

2.1.2. Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrai užrašyti Waters ZQ 2000 masės spektrometru (cheminė jonizacija APCI+), bandinių paėmimo konuso įtampa 25 V. Bandinys MS analizei – praskiestas (~0,005%) tiriamosios medžiagos tirpalas THF ir CH_3CN tirpiklių mišinyje. Medžiagos dalelės jonizuojamos elektrinio išpurškimo metodu.

2.1.3. Infraraudonoji spektroskopija (IR)

IR spektras užrašytas Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System spektrometru. Spektras užrašytas 400–4000 cm^{-1} bangos ilgio intervale.

2.1.4. Termogravimetrinė analizė (TGA)

Tiriamų junginių terminis stabilumas tirtas TA Instruments Q50 įranga. Bandinys kaitinamas 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu atvirame aliuminio oksido tiglyje, azoto atmosferoje.

2.1.5. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Tiriamų junginių morfologiniai pokyčiai tirti TA DSC Q2000 diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Medžiagos bandinys kaitinamas ir vėsinamas uždaroje aliuminio kapsulėje pastoviu 10 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu azoto atmosferoje. Matuojamas per bandinį pratekantis šilumos srautas tuščios aliuminio kapsulės atžvilgiu.

2.1.6. Ultravioletinė spektroskopija (UV)

Susintetintų junginių praskiestų tirpalų, sluoksnių ir kietųjų tirpalų sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Avantes Ava Light-DHc spektrofotometru. Bandinių sluoksniai paruošti vakuuminio užgarinimo ant kvarcinio stiklo plokštelės būdu. Tyrimams naudoti praskiesti 10^{-4} g/ml koncentracijos susintetintų junginių tirpalai bevandeniuose toluene, dichlormetane ir tetrahidrofurane.

2.1.7. Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Susintetintų junginių praskiestų tirpalų, sluoksnių ir kietųjų tirpalų emisijos spektrai užrašyti Edinburgh Instruments FLS 980 spektrofotometru bandiniams žadinti naudojant 450 W ksenono elektros lanko lempą su TMS300 monochromatoriumi ir spinduliuojamai šviesai surinkti Hamamatsu R928P detektoriumi. Fluorescencijos ir fosforescencijos spektrams žemoje temperatūroje (77 K)

atskirti taikomas 50 ms arba ilgesnis uždelsimas. Fotoluminescencijos gesimas tirtas kambario temperatūroje bandinius žadinant PicoQuant LDH-D-C-375 lazeriu, kurio bangos ilgis yra 374 nm. Praskiestų tirpalų, sluoksnių ir kietųjų tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos matuotos naudojant 120 mm vidinio skersmens integruotąją sferą (Sphere Optics), kuri sukalibruota panaudojant chinino sulfato tirpalą 0,1 M sieros rūgštyje ir rodamino 6G etanolio tirpalą.

2.1.8. Kompiuteriniai skaičiavimai

Kvantinės chemijos skaičiavimai atlikti naudojant Gaussian 16 programinę įrangą. Remiantis tankio funkcionalo teorija (DFT) ir naudojant B3LYP/6-31G (d, p) bazinį rinkinį apskaičiuotos molekulių neutralios būsenos mažiausios energijos konformacijos.

2.1.9. Ciklinė voltamperometrija (CV)

Ciklinė voltamperometrijos metodu nustatytos tiriamų junginių jonizacijos potencialo (I_p^{CV}) ir elektroninio giminingumo (E_a^{CV}) vertės. Matavimai atlikti μ -AUTOLAB Type III potenciostatu. Matavimai vykdyti argono atmosferoje trijų elektrodų celėje su standartiniu platinos, darbinio anglies ir lyginamuoju sidabro elektrodais. Bandinys CV matavimams – 1 mM koncentracijos medžiagos tirpalas bevandeniame dichlorometane su 0,1 M elektrolito, tetrabutilamonio heksafluorfosfato priedu. Skenavimo greitis – 100 mV/s. Kalibruota naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą.

2.1.10. Jonizacijos potencialų nustatymas elektronų fotoemisijos ore metodu

Junginių kietos būsenos jonizacijos potencialo (I_p^{ep}) vertės nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu. Matavimo sistemą sudaro: UV spinduliuotės šaltinis (deuterio lempa) ASBN-D130-CM su CM110 1/8 m monochromatoriumi ir Keithley 6517B elektrometru. Matavimo paklaida $\pm 0,03$ eV. Junginių bandinių sluoksniai paruošti vakuuminio užgarinimo būdu ant kvarcinio stiklo plokštelės padengtos indžio alavo oksidu. Prijungus nuolatinę 300V įtampą ir apšvietus skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote išmatuotas fotosrovės stipris. Fotosrovės matavimo rezultatus ekstrapoliuojant į abscisių ašį nustatomos I_p^{ep} vertės.

2.1.11. Organinių šviestukų formavimas

Prietaisai, kurių struktūra: ITO/MoO₃ (0,3 nm)/NPB (40 nm)/TCTA (4 nm)/mCP (4 nm)/EMISINIS SLUOKSNIS (24 nm)/TSP01 (4 nm)/TPBi (40 nm)/LiF (0,3 nm)/Al (120 nm) buvo suformuoti vakuuminio organinių sluoksnių ir metalinių elektrodų užgarinimo metodu, naudojant Kurt J. Lesker vakuuminio užgarinimo įrangą MB EcoVap4G vakuuminėje spintoje. Sluoksnių užgarinimas vykdomas paeiliui ant indžio-alavo oksidu (ITO) dengto stiklo pagrindo esant 10⁻⁶ mBar eilės vakuumui.

2.1.12. Organinių šviestukų charakteristikos

Organinių šviestukų įtampos-srovės charakteristikos matuotos naudojant Keithley 2400, srovės-skaisčio charakteristikos – Keithley 6517B elektrometrą su kalibruotu PH100-Si-HA-D0 silicio fotodiodu. Pagal įtampos-srovės-skaisčio charakteristikas apskaičiuojami šviestukų efektyvumo parametrai: maksimalus skaistis (cd/m²), srovės efektyvumas (cd/A), galios efektyvumas (lm/W) ir

išorinis kvantinis efektyvumas (%). Šviesos diodų elektroliuminescencijos (EL) spektrai užrašyti Avantes AvaSpec-2048XL spektrometru.

2.2 Naudotos medžiagos

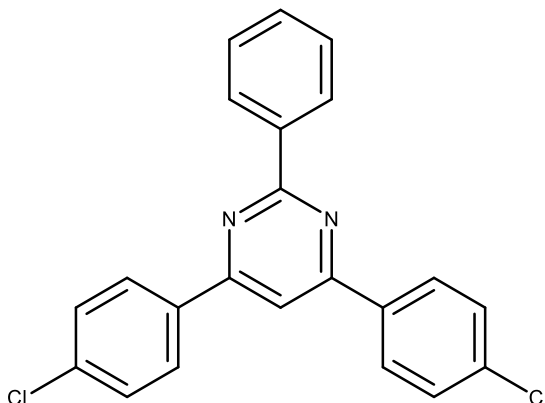
2.2.1. Medžiagos

Pavadinimas	Cheminė formulė	Molekulinė masė, g/mol	Tankis, g/cm ³	Lydymosi temperatūra, °C	Įmonė
4,4-dichlorchalkonas	C ₁₅ H ₁₁ Cl ₂ O	277,1520	1,2	118	Alfa Aesar
4,4'-dimetoksifenilaminas	C ₁₄ H ₁₅ NO ₂	229,2700	1,10	101	Fluorochem
Paladžio (II) acetatas	C ₄ H ₆ O ₄ Pd	224,5100	2,19	205	Fluorochem
9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas	C ₁₅ H ₁₅ N	209,2900	1,10	120	Fluorochem
Tri- <i>tret</i> -butilfosfinas	[(CH ₃) ₃ C] ₃ P	202,3200	0,834	102	Sigma-Aldrich
4-benzamidino hidrochlorido hidratas	C ₇ H ₁₁ ClN ₂ O	174,6300	-	86	Fluorochem
Difenilaminas	C ₁₂ H ₁₁ N	169,2270	1,2	53	Sigma-Aldrich
Natrio- <i>tret</i> -butoksidai	C ₄ H ₉ NaO	96,1000	-	-	Sigma-Aldrich
Natrio chloridas	NaCl	58,4400	2,16	801	Sigma-Aldrich
Kalio hidroksidas	KOH	56,1056	2,12	360	Sigma-Aldrich

2.2.2. Tirpikliai

Pavadinimas	Cheminė formulė	Molekulinė masė, g/mol	Tankis, g/cm ³	Virimo temperatūra, °C	Įmonė
Toluenas	C ₇ H ₈	92,1400	0,867	110,6	Sigma-Aldrich
Heksanas	C ₆ H ₁₄	86,1800	0,655	68,0	Sigma-Aldrich
Tetrahidrofuranas	C ₄ H ₈ O	72,1100	0,889	66,0	Sigma-Aldrich
Acetonas	C ₃ H ₆ O	58,0800	0,784	56,0	Sigma-Aldrich
Etanolis	C ₂ H ₅ OH	46,0700	0,789	78,4	Sigma-Aldrich
Metanolis	CH ₄ O	32,0400	0,792	64,7	Sigma-Aldrich
Dichlorometanas	CH ₂ Cl ₂	84,9300	1,330	39,6	Sigma-Aldrich

2.3 Eksperimentų aprašymas



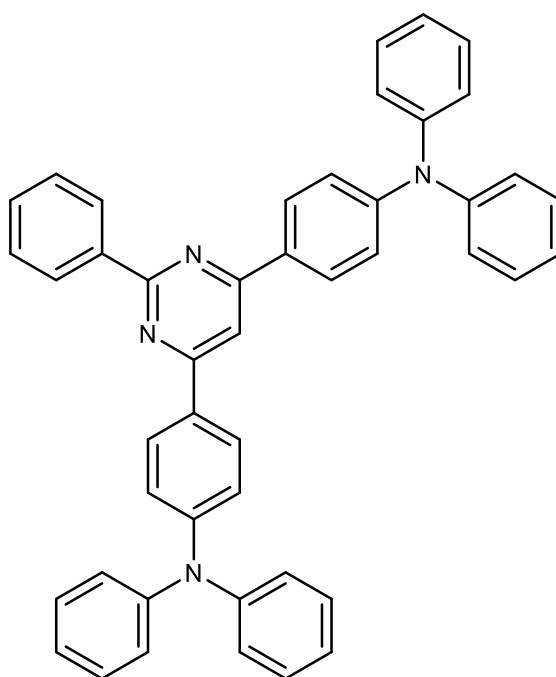
4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas (EK0)

4,4-dichlorchalkonas (1,509 g, 5,432 mmol) ir 4-benzamidino hidroklorido hidratas (0,869 g, 4,980 mmol) sudedami į Šlenko kolbą ir supilamas etanolis (25 ml). Mišinys maišomas ir kaitinamas iki virimo temperatūros. Ištirpus pradinėms medžiagoms, pastero pipete į mišinį įlašinamas sotus kalio hidroksido tirpalas vandenyje (0,869 g, 15,437 mmol). Reakcija vykdoma tirpiklio virimo temperatūroje 24 valandas. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija, eliuentas heksano ir acetono mišinys (heksanas:acetonas 100:1). Reakcijai pasibaigus, gautas oranžinės spalvos mišinys plaunamas sočiu natrio chlorido tirpalu, ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis atskiriamas distiliuojant rotaciniu garintuvu. Gautas 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas perkristalinamas iš metanolio. Gauti baltos spalvos milteliai (0,30 g, 20 %).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 8,62-8,55 (d, 2H, $J = 8,1$ Hz); 8.13 (d, 4H, $J = 8,1$ Hz); 7.81 (s, 1H), 7,50-7,40 (m, 7H).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 164,62,163,72, 137,71, 137,18, 135,71, 130,94, 129,20, 128,58, 128,54, 128,48, 109,66.

IR ν_{max} (KBr): 3038, 1584, 1566, 1523, 1488, 1402, 925, 751, 683.



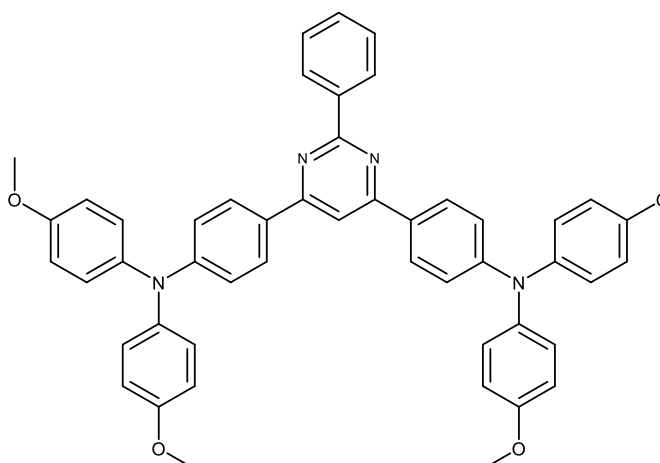
4,6-bis(4-difenilamino-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK1)

Šlenko kolboje sudaroma azoto dujų atmosfera ir sudedami 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas (0,2 g, 0,530 mmol), difenilaminas (0,188 g, 1,113 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,280 g, 2,915 mmol). Supilamas toluenas (10 ml). Mišinys kaitinamas 1 val., palaikant azoto dujų atmosferą. Į mišinį įlašinama tri-*tret*-butilfosfino (0,05 ml, 0,04 mmol) ir įberinama paladžio (II) acetato (0,005 g, 0,04 mmol). Mišinys maišomas 24 val. tirpiklio virimo 110 °C temperatūroje argono dujų atmosferoje. Reakcija sekama plonasluoksne chromatografija, eliuentas heksano ir acetono mišinys (heksanas:acetonas 100:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys plaunamas sočiu natrio chlorido tirpalu, ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis atskiriamas distiliuojant rotaciniu garintuvu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentas heksano ir acetono mišinys (heksanas:acetonas 10:1). Gautas 4,6-bis(4-difenilamino-fenil)-2-fenilpirimidinas perkristalinamas iš heksano. Gauti žalsvai gelsvi milteliai (0,169 g, 85 %).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) δ 8,60 (d, 2H, $J = 7,2$ Hz); 8,07 (d, 4H, $J = 8,4$ Hz); 7,76 (s, 1H), 7,46-7,36 (m, 3H); 7,23 (t, 8H, $J = 7,6$ Hz); 7,10 (d, 12H, $J = 7,8$ Hz); 7,02 (t, 4H, $J = 7,2$ Hz).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 164,10, 163,81, 150,35, 147,14, 138,25, 130,50, 130,46, 129,48, 128,46, 128,38, 128,26, 125,28, 123,85, 122,13, 108,59.

IR ν_{max} (KBr): 3037, 1586, 1564, 1504, 1486, 1418, 900, 753, 694.



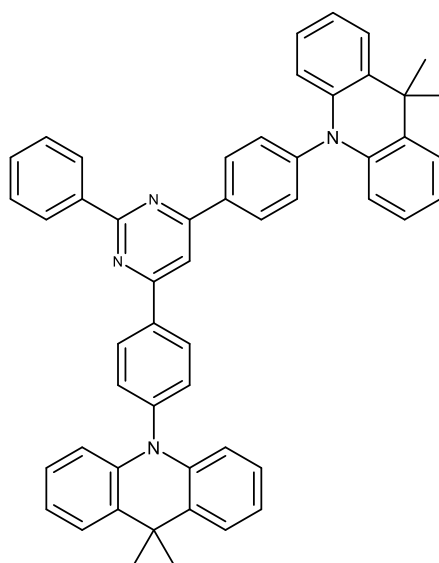
4,6-bis((4-di(4-metoksifenil)amino)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK2)

Šlenko kolboje sudaroma azoto dujų atmosfera. Sudedami 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas (0,7 g, 1,855 mmol), 4,4'-di(metoksifenil)aminas (0,893 g, 3,896 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,981 g, 10,250 mmol). Supilamas toluenas (35 ml). Mišinys kaitinamas 1 val., palaikant azoto dujų atmosferą. Į mišinį įlašinama tri-*tret*-butilfosfino (0,15 ml, 0,074 mmol) ir įberama paladžio (II) acetato (0,017 g, 0,074 mmol). Mišinys maišomas 72 val. tirpiklio virimo 110 °C temperatūroje azoto dujų atmosferoje. Reakcija sekama plonasluoksne chromatografija, eliuentas – heksano ir acetono mišinys (heksanas:acetonas 3:1). Reakcijai pasibaigus, mišinys plaunamas sočiu natrio chlorido tirpalu, ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis atskiriamas distiliuojant rotaciniu garintuvu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentas – heksano ir acetono mišinys (heksanas:acetonas 6:1). Gautas 4,6-bis((4-di(4-metoksifenil)amino)-fenil)-2-fenilpirimidinas (0,449 g, 64%) perkristalinamas iš heksano. Gauti ryškiai geltonos spalvos milteliai.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) δ 8,58 (d, 2H, $J = 6,0$ Hz); 8,01 (d, 4H, $J = 8,7$ Hz); 7,70 (s, 1H), 7,37-7,44 (m, 3H); 7,05 (t, 8H, $J = 8,8$ Hz); 6,93 (d, 4H, $J = 8,6$ Hz); 6,79 (d, 8H, $J = 8,8$ Hz); 3,73 (s, 6H).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ 163,91, 163,73, 156,48, 151,09, 140,13, 138,43, 130,35, 128,64, 128,43, 128,31, 128,12, 127,28, 119,15, 114,85, 108,00, 55,53.

IR ν_{max} (KBr): 3045, 2832, 1602, 1585, 1561, 1400, 912, 756, 700.



4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK3)

Šlenko kolboje sudaroma azoto dujų atmosfera. Sudedami 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas (0,25 g, 0,6627 mmol), 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas (0,291 g, 1,392 mmol) ir natrio-*tret*-butoksidas (0,350 g, 3,645 mmol). Supilamas toluenas (12,5 ml). Mišinys kaitinamas 1 val., palaikant azoto dujų atmosferą. Į mišinį įlašinama tri-*tret*-butilfosfino (0,05 ml, 0,04 mmol) ir įberama paladžio (II) acetato (0,005 g, 0,04 mmol). Mišinys maišomas 24 val. refluksu sąlygomis 110 °C temperatūroje azoto dujų atmosferoje. Reakcija sekama plonasluoksne chromatografija, eliuentas - heksano ir tetrahidrofurano mišinys (santykis heksanas:tetrahidrofuranas 100:1). Reakcijai pasibaigus, mišinys plaunamas sočiu natrio chlorido tirpalu, ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis atskiriamas distiliuojant rotaciniu garintuvu. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, eliuentas – heksano ir tetrahidrofurano mišinys (santykis heksanas:tetrahidrofuranas 10:1). 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas (0,1 g, 40%) iškristalinamas iš metanolio. Gaunami balti milteliai.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) δ 8,73 (d, 2H, $J = 7,1$ Hz); 8,54 (d, 4H, $J = 8,0$ Hz); 8,13 (s, 1H), 7,46-7,54 (m, 6H); 7,42 (d, 4H, $J = 7,4$ Hz); 7,17 (s, 1H); 6,80-7,05 (m, 8H); 6,30 (d, 4H, $J = 10,2$ Hz) 1,64 (s, 12H).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3) δ 164,89, 164,31, 143,98, 140,68, 137,77, 137,21, 131,94, 131,06, 130,26, 130,00, 128,65, 128,62, 126,48, 125,41, 120,89, 114,18, 110,71, 36,07, 31,35, 30,96.

IR ν_{max} (KBr): 3037, 1588, 1569, 1523, 1507, 1472, 1448, 1408, 924, 746, 695.

2.4 Rezultatai ir jų aptarimas

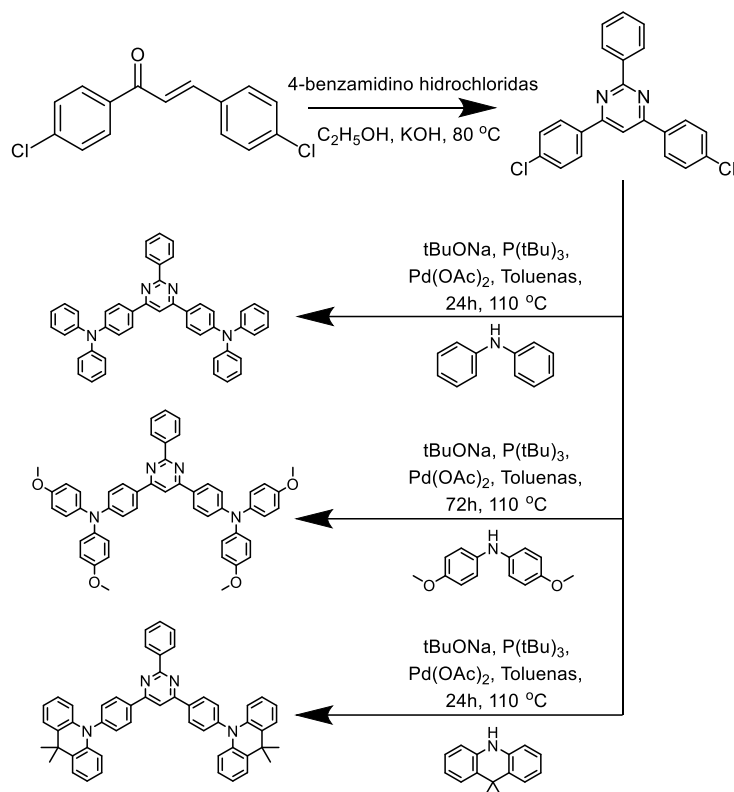
Organiniai puslaidininkiai turintys akceptorinį pirimidino fragmentą ir donorinius difenilamino, di(metoksi)fenilamino ir dimetilakridano fragmentus susintetinti atlikus Buchwald-Hartwig amininimo reakcijas, prie 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidino prijungus atitinkamus antrinius amino darinius.

Galutinių junginių sintezei naudotas 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidinas (EK0), kuris buvo susintetintintas iš dihalogeninto chalkono ir halogeninto benzamidino ciklinimo reakcijoje etanolyje panaudojant stiprią bazę - kalio hidroksidą.

Galutiniai junginiai 4,6-bis(4-difenilamino-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK1), 4,6-bis((4-di(4-metoksifenil)amino)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK2) ir 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK3) susintetinti prie junginio EK0 Buchwald-Hartwig amininimo reakcijose prijungiant atitinkamai du difenilamino, 4,4'-di(metoksifenil)amino arba 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino fragmentus. Junginio 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK3) sintezė buvo aprašyta Hisahiro Sasabe [16], sintezės sąlygos pateiktos literatūros apžvalgoje (Lit8). Šiame darbe junginys 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas (EK3) susintetintas vykdant paprastesnes, nei aprašyta literatūroje, sintezės reakcijas ir gaunant gerą produkto išeią.

Reakcijose, naudotas nedidelis kiekis paladžio katalizatoriaus, stipri bazė, natrio tretbutoksidas, ir ligandas, tri-*tret*-butilfosfinas. Reakcijos vykdytos toluene, tai yra, tirpiklyje kuriame tirpsta pradiniai junginiai. Buchwald-Hartwig amininimo reakcijoms vykdyti galima naudoti ir kitus organinius tirpiklius, pvz. tetrahidrofuraną, acetoną, izopropaną ar kitus. Reakcijų eiga stebėta plonasluoksne chromatografija. Junginiai gryninami kolonėlinės chromatografijos būdu. Junginiai EK1 ir EK2 iškristalinti heksane, o junginys EK3 iškristalintas metanolyje. Gautų junginių išeią viršija 40%.

Junginiai išdžiovinti ir jų struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR bei IR spektroskopijos metodu.



12 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 sintezė

2.4.1 Terminės savybės

Junginių terminės savybės ištirtos termogravimetrinės analizės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais. Gautos termogramos pateiktos 13 pav–16 pav., termogramų duomenys pateikti 1 lentelė.

Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta junginių destrukcijos temperatūra (T_d). Junginių EK1, EK2 ir EK3 5% masės nuostolių temperatūros yra panašios ir varijuoja 397–438 °C intervale. Junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, masės nuostoliai fiksuojami aukštesnėje temperatūroje nei yra formuojami ar eksploatuojami prietaisai, kuriuose būtų panaudojamos susintetintos medžiagos. Susintetinti junginiai tinkami sluoksnių formavimui vakuuminio garinimo būdu.

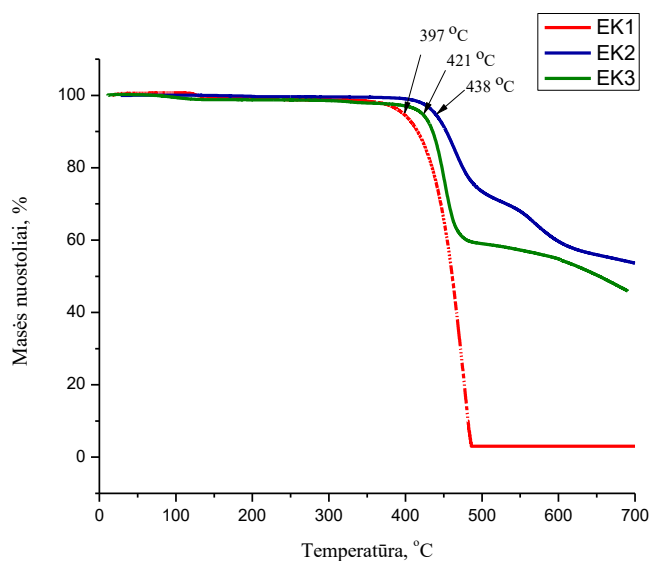
Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu junginių morfologiniai pokyčiai užfiksuoti bandinius šildant azoto atmosferoje, temperatūrą keliant 10 °C/min. greičiu. Nustatytos susintetintų junginių lydymosi (T_L), kristalizacijos (T_{kr}) ir stiklėjimo (T_s) temperatūros.

Junginiai EK1–EK3 po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos. Susintetintų junginių lydymosi temperatūros pirmo kaitinimo DSK termogramose užfiksuotos atitinkamai prie 249, 213 ir 213/348 °C. Junginių EK1 ir EK2 lydymosi temperatūros yra mažesnės nei junginio EK3, nes junginyje EK3 esantis dimetilakridano fragmentas yra labiau suvaržytos struktūros nei junginių EK1 ir EK2 atitinkami difenilamino ir di(metoksifenil)amino fragmentai.

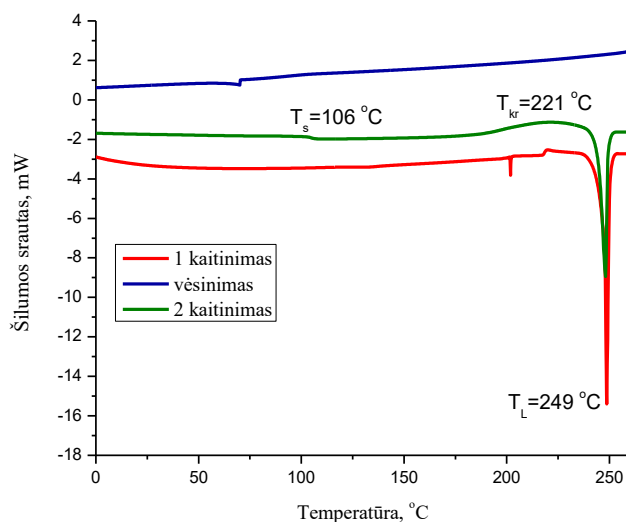
Bandinius šaldant jie sudaro molekulinis stiklus, užfiksuotos junginių stiklėjimo temperatūros atitinkamai prie 106, 103 ir 153 °C. Junginių EK1 ir EK2, atitinkamai turinčių difenilamino ir

di(metoksifenil)amino pakaitus, stiklėjimo temperatūros skiriasi tik 3 °C. Aukščiausia stiklėjimo temperatūra pasižymi junginys EK3, struktūroje turintis suvaržytą dimetilakridano fragmentą.

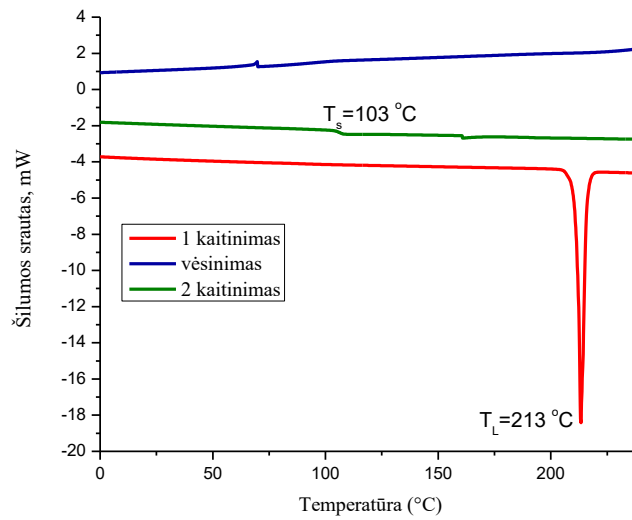
Junginių EK1 ir EK3 molekuliniai stiklai nėra stabilūs, antro kaitinimo DSK termogramose užfiksuotos kristalizacijos ir lydymosi temperatūros. Junginys EK1 kristalinasi 221 °C bei lydosi 249 °C temperatūroje. Junginio EK3 termogramoje užfiksuoti du egzoterminiai kristalizacijos signalai prie 223 °C ir 328 °C temperatūros bei du lydymosi signalai (322 °C ir 348 °C). Junginiui EK3 būdingas polimorfizmas. Junginio EK2 molekulinis stiklas morfologiškai stabilus, antro kaitinimo DSK termogramoje nei kristalizacijos nei lydymosi signalų neužfiksuota.



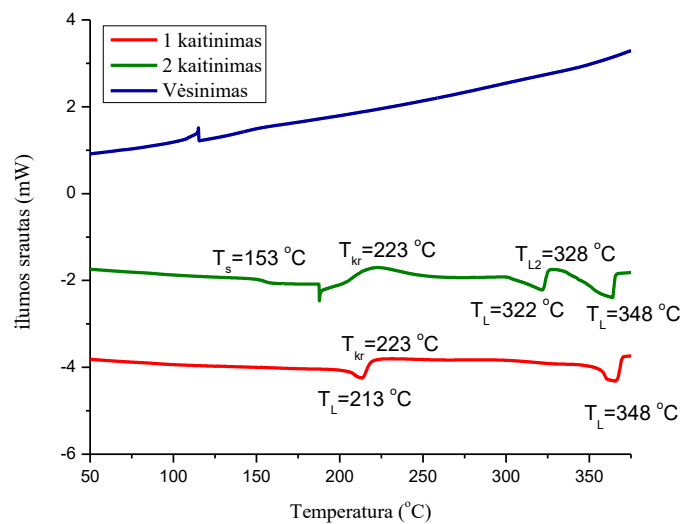
13 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 TGA termograma



14 pav. Junginio EK1 DSK termograma



15 pav. Junginio EK2 DSK termograma



16 pav. Junginio EK3 DSK termograma

1 lentelė. Terminės junginių EK1, EK2 ir EK3 savybės

Junginys	$T_d, ^\circ\text{C}$	$T_L, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$T_{kr}, ^\circ\text{C}$
EK1	397	249	106	221
EK2	438	213	103	-
EK3	421	213, 348*/322, 348**	153	223*, 238**

*pirmas kaitinimas, **antras kaitinimas

2.4.2 Fotofizikinės savybės

Junginių EK1–EK3 fotofizikinės savybės ištirtos UV absorbcijos (UV) ir fluorescencijos (FL) spektrometrijos metodais. Užrašyti junginių EK1–EK3 praskiestų tirpalų toluene, CH₂Cl₂, THF ir sluoksnių suformuotų vakuuminio garinimo būdu ir kietųjų tirpalų mišinių su mCP ar DPEPO matricomis spektrai kambario temperatūroje. Gauti spektrai ir jų duomenys pateikti 17 pav–21 pav. ir 2 lentelėje.

Susintetintų junginių tirpalų skirtinguose tirpikliuose absorbcijos spektrų juostos yra artimos, o sluoksnių spektrų juostos yra pasislinkę per 6–10 nm į ilgesnių bangų pusę. Junginių tirpalų absorbcijos spektrų maksimumai esantys mažesnės energijos juostoje užfiksuoti atitinkamai prie 390, 397 ir 378 nm. Junginių EK1–EK2 absorbcijos spektrų poslinkiai priklauso nuo junginių struktūroje esančių donorinių fragmentų prigimties. Junginių EK2 su di(metoksifenil)amino fragmentu, absorbcijos spektrų maksimumas pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę per 7 nm lyginant su junginiu EK1 su difenilamino fragmentu. Junginio EK3 su dimetilakridano fragmentu absorbcijos spektrų maksimumas pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę per 12 nm lyginant su junginio absorbcijos spektro maksimumu EK1 ir per 19 nm lyginant su junginiu EK2.

Junginių EK1–EK3 absorbcijos spektrų juostos turi du maksimumus. Susintetintiems junginiams būdinga intramolekulinė krūvio pernašos (angl. intramolecular charge transfer, ICT) būseną, kuriai būdingas maksimumas esantis mažesnės energijos juostoje. Sužadinus molekulę galima krūvio pernaša (ICT) iš elektronų donorinio į elektronų akceptorinį fragmentą. Junginių EK1 ir EK2, kurių struktūroje yra donoriniai difenilamino ar di(metoksifenil)amino fragmentai absorbcijos spektrų maksimumai, kurie priskiriami ICT būsenai, yra intensyvesni nei junginio EK3, kurio struktūroje yra plokščias bei suvaržytas dimetilakridano fragmentas.

Junginiui EK1 skirtinguose tirpikliuose būdinga violetinė arba mėlyna fluorescencija. Šio junginio tirpalų fluorescencijos maksimumai toluene – 431 nm, CH₂Cl₂ – 481 nm ir THF – 470 nm. Junginiui EK2 skirtinguose tirpikliuose būdinga mėlyna arba žalia fluorescencija. Junginio EK2 tirpalų fluorescencijos maksimumai toluene – 479 nm, CH₂Cl₂ – 560 nm ir THF 539 nm. Junginio EK3 tirpalai fluorescuoja mėlyna, žalia ar geltona spalva. Junginio EK3 tirpalų fluorescencijos maksimumai toluene – 482 nm, CH₂Cl₂ – 569 nm ir THF – 553 nm. Nustatyta, kad junginiai pasižymi solvatochromizmu. Solvatochromizmu vadinamas reiškinys, apibūdinantis skirtingą medžiagos elgseną skirtingoje aplinkoje, pavyzdžiui kai polinėje aplinkoje fluorescencijos juosta pasislenka į ilgesnių arba trumpesnių bangų pusę. [21] Iš absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumų apskaičiuotos Stokso poslinkio vertės pateiktos 2 lentelė. Stokso poslinkis yra skirtumas tarp sugerto ir išspinduliuoto šviesos kvantų energijų. Junginiai turintys donorines ir akceptorines grupes sužadintoje būsenoje palyginus su pagrindine būseną yra poliniai dėl intramolekulinės krūvio pernašos (ICT) iš elektronų donorinio į elektronų akceptorinį fragmentą. Tokio tipo junginių dipolio momentas skirtingo poliškumo tirpikliuose skiriasi, todėl atsiranda solvatochromizmo efektas, o Stokso poslinkis yra skirtingas.

Kadangi susintetintų junginių fluorescencija priklauso nuo aplinkos sąlygų, tai yra, nuo aplinkos dipolio momento, todėl siekiant įvertinti skirtingą aplinkos poveikį kietiems bandiniams buvo užrašyti susintetintų junginių mišinių su skirtingomis matricomis fluorescencijos spektrai. Kaip matricos pasirinktos skirtingo poliškumo, pasižyminčios aukšta tripletine energija, komerciškai

prieinamos, dažnai šviestukuose naudojamos medžiagos 1,3-di(karbazol-9-yl)benzenas (mCP) ($E_T = 2,9$ eV; $D = 2,84$) [22, 23] ir bis(2 - (difenilfosfino)fenil) eterio oksidas (DPEPO) ($E_T = 3,1$ eV; $D = 6,12$) [22, 24].

Užrašyti junginių EK1, EK2 ir EK3 sluoksnių bei kietųjų tirpalų mišinių su matrica mCP ir su matrica DPEPO sluoksnių fluorescencijos spektrai (21 pav.). Junginių sluoksnių ir jų mišinių su skirtingomis matricomis kietų tirpalų fluorescencijos spektrų juostos išsidėsto 400–700 nm intervale. Junginių EK1, EK2 ir EK3 sluoksnių fluorescencijos maksimumai atitinkamai yra prie 460, 513 ir 473 nm; kietų tirpalų su mCP matrica prie 450, 494 ir 471 nm; kietų tirpalų su DPEPO matrica prie 466, 509 ir 489 nm. Junginio EK1 sluoksniui bei kietiesiems tirpalams būdinga mėlyna fluorescencija, junginio EK2 – žydra ar žalia fluorescencija, o EK3 – mėlyna arba žydra fluorescencija. Atitinkami Stokso poslinkiai Junginio EK1 yra intervale nuo 41 iki 91 nm, junginio EK2 – 82–163 nm, o junginio EK3 – 192–301 nm. Junginių EK2 ir EK3 atitinkami Stokso poslinkiai yra didesni nei junginio EK1. Stokso poslinkis skiriasi dėl skirtingų donorinių pakaitų prigimties bei junginių poliškumo skirtingo poliškumo tirpikliuose, dėl ko keičiasi ir junginių konformacijos sužadintoje būsenoje.

Išmatuotos junginių EK1–EK3 fluorescencijos kvantinės išeigos (PLQY) toluene, sluoksniuose ir kietuose tirpaluose su skirtingomis matricomis. Matavimų rezultatai pateikti 2 lentelėje. Nustatytos junginių EK1–EK3 tirpalų toluene PLQY reikšmės atitinkamai yra 80, 63 ir 10 %; sluoksnių 32, 83, 23 %; kietųjų tirpalų su matrica mCP 62, 34, 42 %; kietųjų tirpalų su matrica DPEPO 41, 26, 15 %. Matyti, kad PLQY priklauso nuo aplinkos sąlygų. Toks PLQY skirtumas skirtingos struktūros bei konformacijos junginiams esant skirtingoms aplinkos sąlygomis atsiranda dėl intramolekulinės krūvio pernašos (ICT) būsenų energijos pokyčio bei energijos skirtumo tarp singuletinių ir tripletinių energijos lygmenų.

Junginio EK1 sluoksniu PLQY reikšmė yra mažesnė nei tirpalo toluene, dėl galimai susidariusios tarpmolekulinės energijos perdavos nespinduliniu būdu. Tačiau, šio junginio kietojo tirpalo mišinio su mCP ar DPEPO matrica, kurios užtikrina efektyvų emiterio molekulių atskyrimą, PLQY reikšmės (atitinkamai 62 ir 41 %) yra didesnės nei sluoksniu.

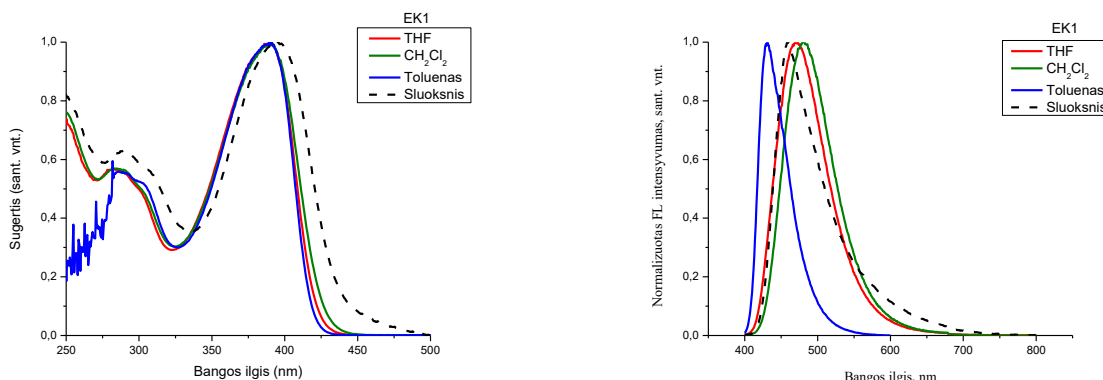
Junginių EK2 ir EK3 sluoksnių PLQY reikšmės yra didesnės nei tirpalų toluene. Didžiausia PLQY užfiksuota junginio EK2 sluoksniu (83 %). Tuo tarpu junginio EK2 kietųjų tirpalų mišinių su mCP ar DPEPO matrica PLQY vertės yra mažesnės nei gryno junginio sluoksniu. Junginio EK3 kietųjų tirpalų mišinių PLQY vertė su silpnai poline mCP matrica yra didesnė nei sluoksniu, o su DPEPO – mažesnė. Įterpus junginius EK2 ar EK3 į stipriai polinę matricą DPEPO PLQY sumažėja. Matyti, kad PLQY priklauso nuo aplinkos sąlygų, todėl maksimaliam efektyvumui pasiekti reikia tinkamai parinkti matricas ir jų kieki. Siekiant susintetintus junginius panaudoti konstruojamų šviestukų emisiniam sluoksniui, junginys EK2 būtų tinkamas naudoti be priedų, o junginiai EK1 ir EK3 būtų tinkami naudoti su mCP matrica.

Išmatuotos junginių EK1–EK3 sluoksnių ir kietųjų tirpalų su skirtingomis matricomis emisijos gesimo trukmės. Nustatyta, kad visų tirtų bandinių emisijos gesimo kreivės dieksponentės. Dviejų komponentų fluorescencijos gesimas gali būti siejamas su eksitono migracija kuri atsiranda dėl krūvio pernašos. [25] Junginių EK1 ir EK2 fluorescencijos gesimo trukmės neilgos, būdinga greitoji fluorescencija, kai fluorescencijos gyvavimas trunka iki 10 ns. Junginio EK3 fluorescencijos gesimo trukmės ilgesnės, būdinga greitoji ir uždelstoji fluorescencija, pirmoji gesimo komponentė siekia

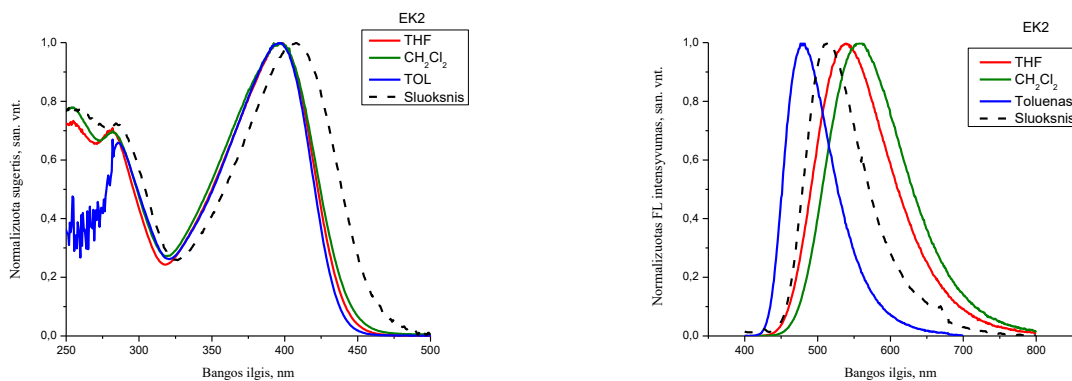
23,55 ns, o antroji – 6989,95 ns, kas leidžia daryti prielaidą, kad fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai.

Siekiant išsiaiškinti ar fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai buvo užrašyti susintetintų junginių tirpalų toluene FL spektrai esant O_2 ir be O_2 pateikti 20 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 tirpalų toluene be O_2 fluorescencijos spektrų intensyvumas padidėja lyginant su tirpalų toluene esant O_2 atitinkamai 16, 36 ir 72 %, iš ko matyti, kad junginių sužadintų molekulių tripletiniai eksitonai yra perduodami O_2 molekulei.

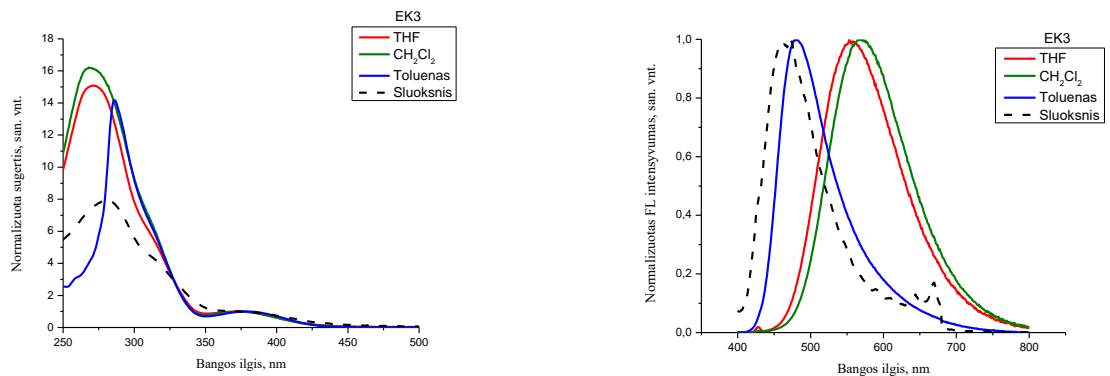
Energijos skirtumui tarp singuletinių ir tripletinių lygmenų nustatyti užrašyti susintetintų junginių tirpalų THF fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai 77K ($-196\text{ }^\circ\text{C}$) temperatūroje. Gauti spektrai ir jų duomenys pateikti 22 pav. ir 2 lentelėje. Junginių EK1, EK2 ir EK3 energijos skirtumas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų verčių (ΔE_{ST}) apskaičiuotas iš fluorescencijos ir fosforescencijos spektrų juostų kraštų, atitinkamai yra 0,3, 0,28 ir 0,1 eV. Mažas energijos tarpas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų ΔE_{ST} užtikrina tripletinių eksitonų atgalinės interkombinacijos konversiją.



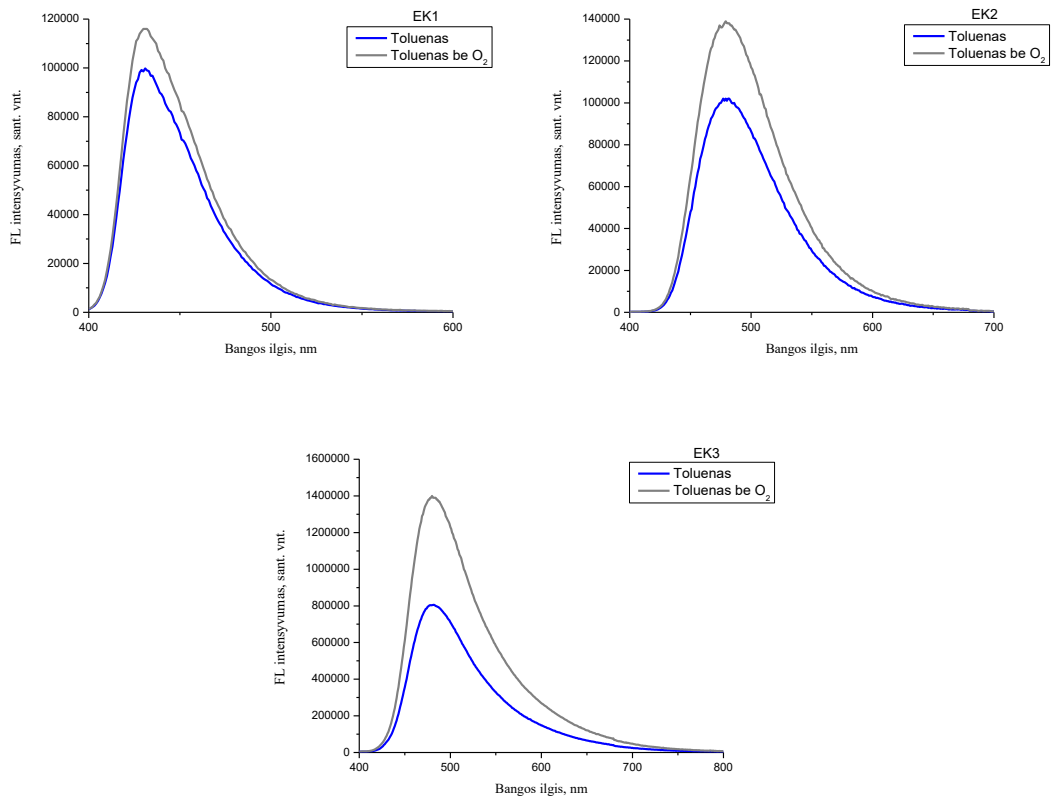
17 pav. Junginio **EK1** praskiestų tirpalų THF, CH_2Cl_2 ir toluene ir sluoksnio absorbcijos ir fluorescencijos spektrai



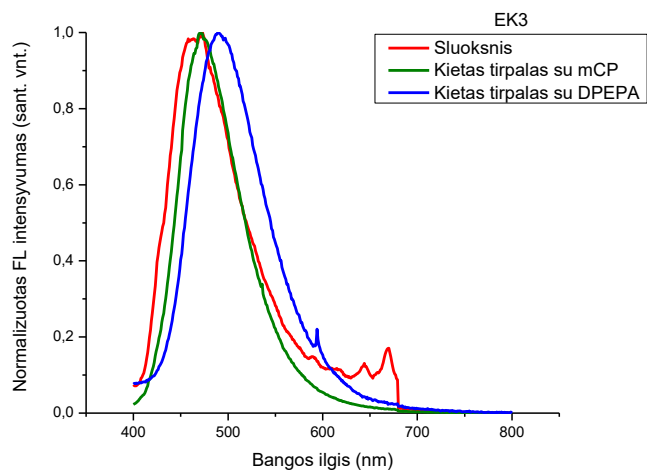
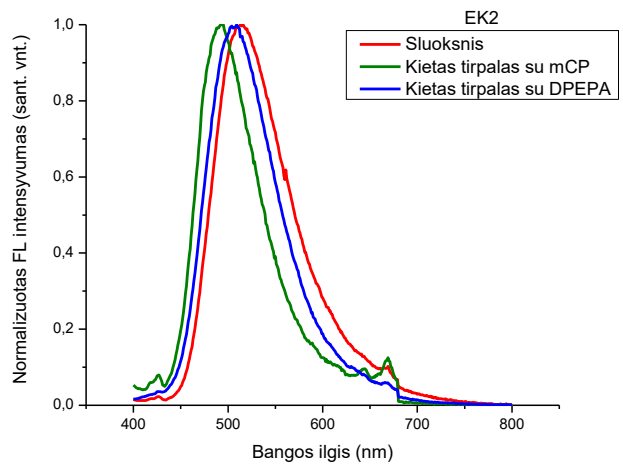
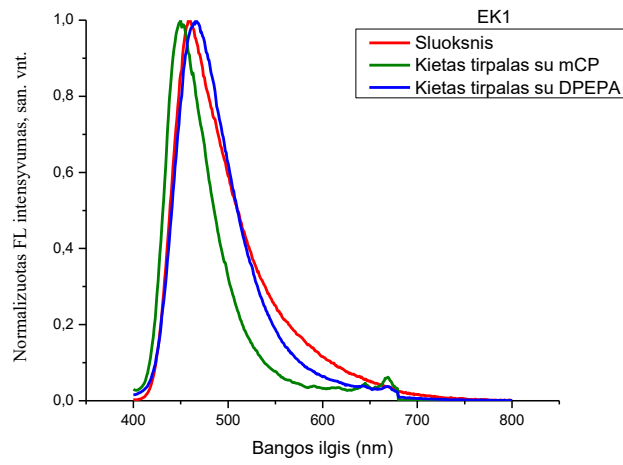
18 pav. Junginio **EK2** praskiestų tirpalų THF, CH_2Cl_2 ir toluene ir sluoksnio absorbcijos ir fluorescencijos spektrai



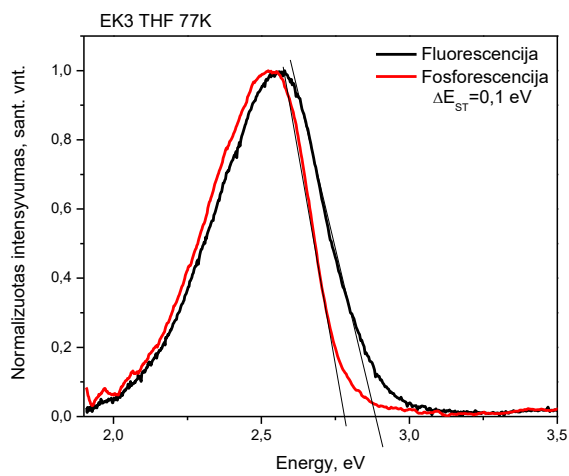
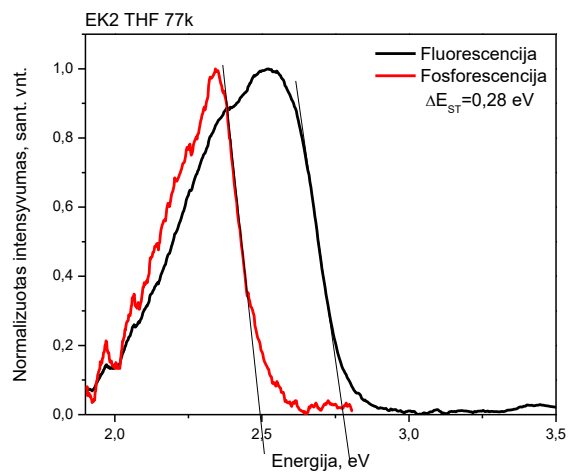
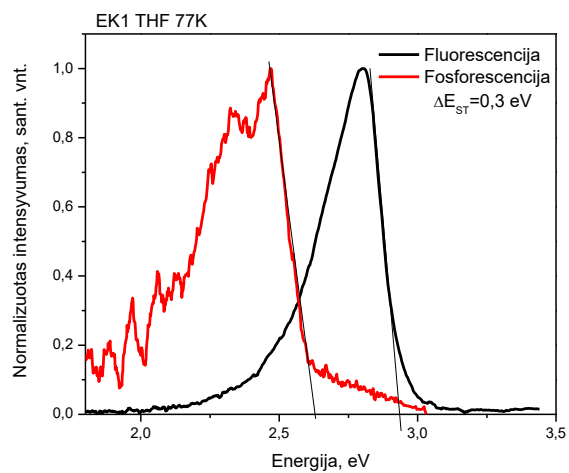
19 pav. Junginio EK3 praskiestų tirpalų THF, CH₂Cl₂ ir toluene ir sluoksnio absorbcijos ir fluorescencijos spektrai



20 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 tirpalų toluene fluorescencijos spektrai esant O₂ ir be O₂



21 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 sluoksnio ir kietų tirpalų su mCP ar DPEPO matrica fluorescencijos spektrai



22 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai

2 lentelė. Junginių EK1-EK3 praskiestų tirpalų ir sluoksnių fotofizikinės savybės

Junginys	Tirpiklis arba sluoksnio matrica	$\lambda^{\text{UV}}_{\text{max}}$, nm	$\lambda^{\text{UV}}_{\text{onset}}$, nm	$E^{\text{opt}}_{\text{bg}}$, eV	$\lambda^{\text{FL}}_{\text{max}}$, nm	Stokso poslinkis	τ_1/τ_2 , ns (χ^2)	PLQY, %	ΔE_{st}
EK1	Tol	-390	420	2,95	431	41	-	80	-
	CH ₂ Cl ₂	284/390	428	2,9	481	91	-	-	-
	THF	284/390	426	2,91	470	80	-	-	0,3
	Sluoksnio	396	442	3,13	460	64	1,46/8,20 (0,989)	32	-
	Sluoksnio su mCP	-	-	-	450		2,94/9,28 (1,257)	62	-
	Sluoksnio su DPEPO	-	-	-	466		2,56/6,86 (1,000)	41	-
EK2	Tol	-397	439	2,82	479	82	-	63	-
	CH ₂ Cl ₂	281/397	449	2,76	560	163	-	-	-
	THF	281/397	444	2,79	539	142	-	-	0,28
	Sluoksnio	407	464	2,51	513	106	2,08/6,16 (1,324)	83	-
	Sluoksnio su mCP	-	-	-	494		3,41/7,14 (1,000)	34	-
	DPEPO	-	-	-	509		3,65/7,89 (1,168)	26	-
EK3	Tol	-378	343	3,62	482	196	-	10	-
	CH ₂ Cl ₂	271/378	341	3,64	569	301	-	-	-
	THF	271/378	347	3,57	553	282	-	-	0,1
	Sluoksnio	280/378	358	2,54	473	192	19,73/2380,26 (1,093)	23	-
	Sluoksnio su mCP	-	-	-	471		18,29/6989,95 (1,122)	42	-
	Sluoksnio su DPEPO	-	-	-	489		23,55/1775,14 (0,982)	15	-

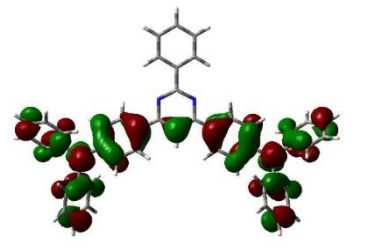
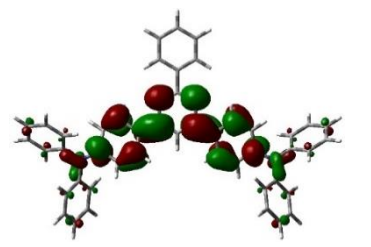
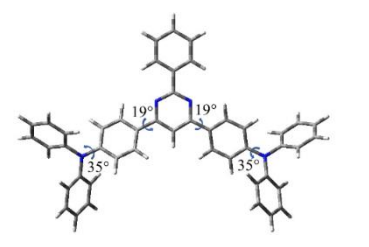
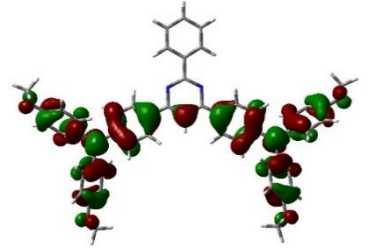
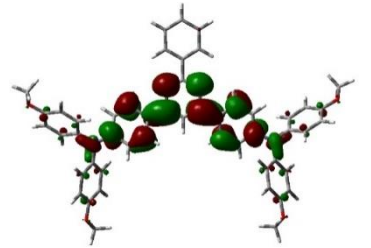
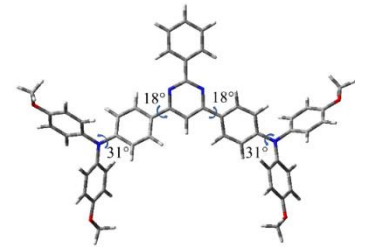
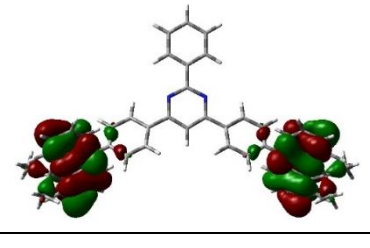
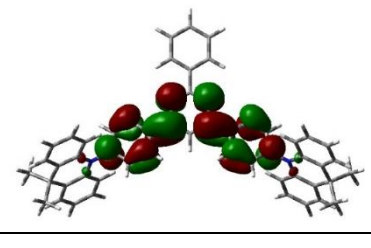
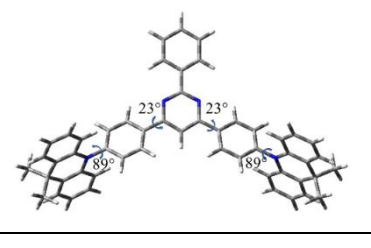
$\lambda^{\text{UV}}_{\text{max}}$ – absorbcijos spektro maksimumų bangos ilgis; $\lambda^{\text{UV}}_{\text{onset}}$ – absorbcijos spektro energijos juostos kraštas; $\lambda^{\text{FL}}_{\text{max}}$ – fluorescencijos spektro maksimumo bangos ilgis; $E^{\text{opt}}_{\text{bg}}$ – draustinės juostos tarpas apskaičiuotas pagal formulę $E^{\text{opt}}_{\text{bg}}=1240/\lambda^{\text{UV}}_{\text{onset}}$; τ_1 , τ_2 – fluorescencijos gesimo trukmės; PLQY – fluorescencijos kvantinė išeiga; ΔE_{ST} – energijos skirtumas tarp singuletinės ir tripletinės būsenų.

2.4.3 Kompiuterinis junginių struktūrų modeliavimas

Kompiuterinis junginių struktūrų modeliavimas atliktas taikant tankio funkcionalo teorijos (DFT) metodą naudojant B3LYP/6-31G (d, p) bazinį rinkinį. Junginių EK1, EK2 ir EK3 geometrinės struktūros optimizuotos pagrindinėje būsenoje bei apskaičiuotos aukščiausių užimtų HOMO ir žemiausių laisvų LUMO molekulinėse orbitalių energijos. Gautos struktūros ir duomenys pateikti 3 lentelė ir 4 lentelėje. Junginių EK1 ir EK2 elektronų tankis HOMO lygmenyje yra pasiskirstęs ant donorinių trifenilamino fragmentų bei ant dalies pirimidino fragmento, kai junginio EK3 pasiskirstęs tik ant donorinių akridano fragmentų. Elektronų tankis LUMO lygmenyje – ant akceptorinio pirimidino fragmento ir fenilo žiedų prijungtų 4-oje ir 6-oje pirimidino padėtyse.

Junginių EK1, EK2 ir EK3 HOMO orbitalių energijos vertės yra atitinkamai $-5,03$, $-4,69$ ir $-4,96$ eV, o LUMO yra $-1,51$, $-1,31$ ir $-1,98$ eV.

3 lentelė. Junginių EK1, EK2 ir EK3 optimizuotos struktūros bei molekulinės HOMO ir LUMO orbitalės

Junginys	HOMO	LUMO	Optimizuota molekulės struktūra
EK1			
EK2			
EK3			

4 lentelė. Junginių EK1, EK2 ir EK3 apskaičiuotos HOMO ir LUMO energetinės vertės

Junginys	HOMO	LUMO	E_{bg}^{teo}
EK1	$-5,03$	$-1,51$	3,52
EK2	$-4,69$	$-1,31$	3,38
EK3	$-4,96$	$-1,98$	2,98

2.4.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Ciklinės voltamperometrijos matavimai buvo atlikti siekiant nustatyti energetinius lygmenis, kurie yra svarbūs tinkamai įvertinti junginių panaudojimą elektronikos prietaisuose. Tik tinkamai suderinus medžiagas su skirtingais energetiniais lygmenimis galima efektyvi krūvio pernaša ir energijos perdava.

Junginių EK1–EK3 praskiestų tirpalų CH_2Cl_2 elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Sistemos kalibravimui panaudoto feroceno (FC) ir junginių EK1–EK3 voltamperogramos pateiktos 24 pav–26 pav. Gauti duomenys pateikti 5 lentelėje.

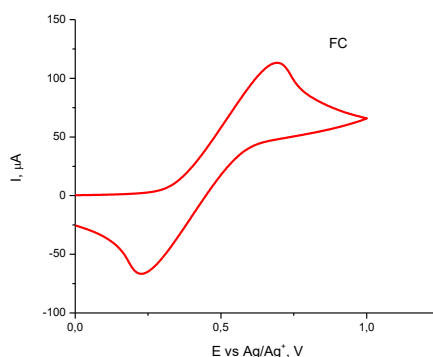
Susintetintų junginių tirpalų CH_2Cl_2 jonizacijos potencialų vertės apskaičiuotos iš ciklinių voltamperogramų oksidacijos-redukcijos potencialo verčių. Junginio EK1 jonizacijos potencialas (I_p^{CV}) yra 5,28 eV; junginio EK2 – 5,08 eV; junginio EK3 – 5,32 eV.

Junginių EK1 ir EK3 tirpalų CH_2Cl_2 elektroninio giminingumo (E_a^{CV}) vertės apskaičiuotos iš ciklinių voltamperogramų redukcijos-oksidacijos potencialo verčių ir yra atitinkamai lygios 2,5 ir 2,6 eV.

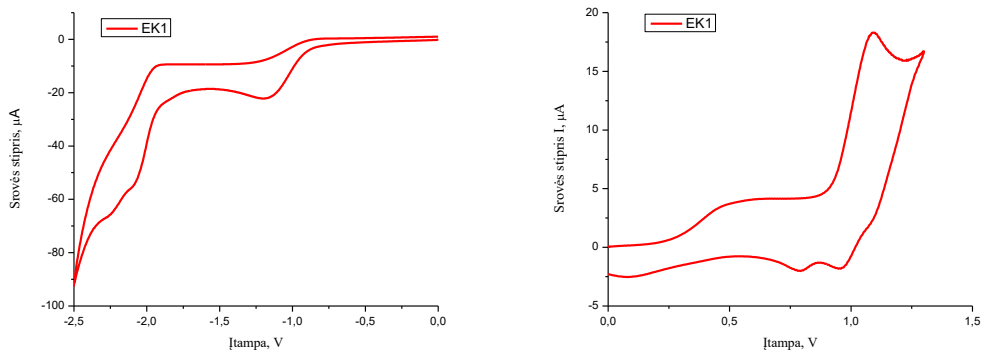
Elektroninio giminingumo (E_a^{CV*}) vertės buvo apskaičiuotos remiantis CV ir absorbcijos spektrų duomenimis iš I_p^{CV} vertės atėmus pirmojo singuletinio lygmens sužadavimo energiją, kuri atitinka draustinės juostos tarpą tarp energetinių lygmenų. Iš absorbcijos spektro juostos krašto nustatyti susintetintų junginių draustinės juostos tarpai ($E^{opt_{bg}}$) yra atitinkamai lygūs 2,9 eV, 2,67 eV ir 2,76 eV.

Junginio EK3, su dimetilakridano fragmentu, E_a^{CV*} vertė yra didesnė nei junginių EK1 ir EK2, su difenilamino ir dimetoksifenilamino fragmentais.

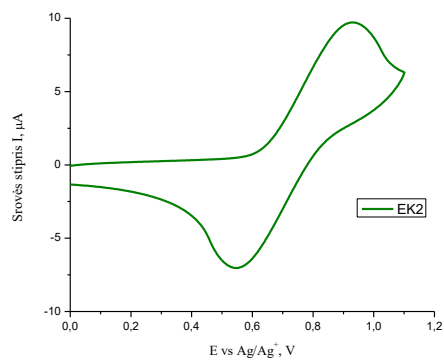
Elektronų fotoemisijos ore metodu užrašyti junginių EK1, EK2 ir EK3 sluoksnių spektrai pateikti 27 pav. Nustatytos jonizacijos potencialo vertės (I_p^{FE}) yra atitinkamai 5,82, 5,63 ir 5,86 eV. Jonizacijos potencialo vertės nustatytos fotoemisijos ore metodu koreliuoja su vertėmis gautomis ciklinės voltamperometrijos metodu. Mažiausia jonizacijos potencialo reikšmė yra junginio EK2 sluoksnyje su stiprių elektronų donoriniu di(metoksifenil)amino fragmentu.



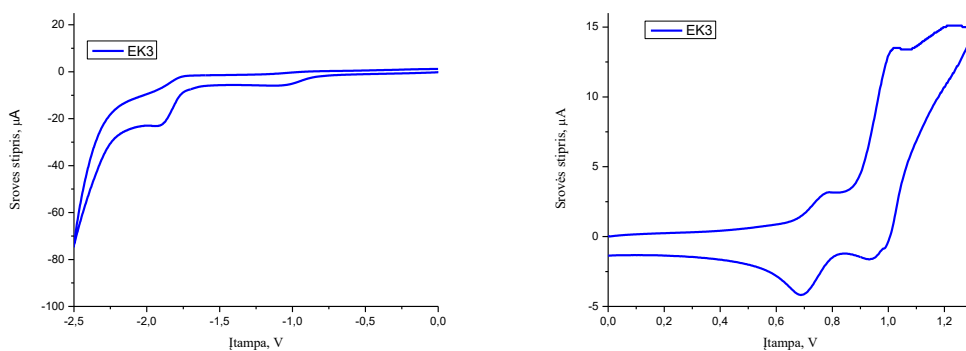
23 pav. Feroceno (FC) voltamperograma



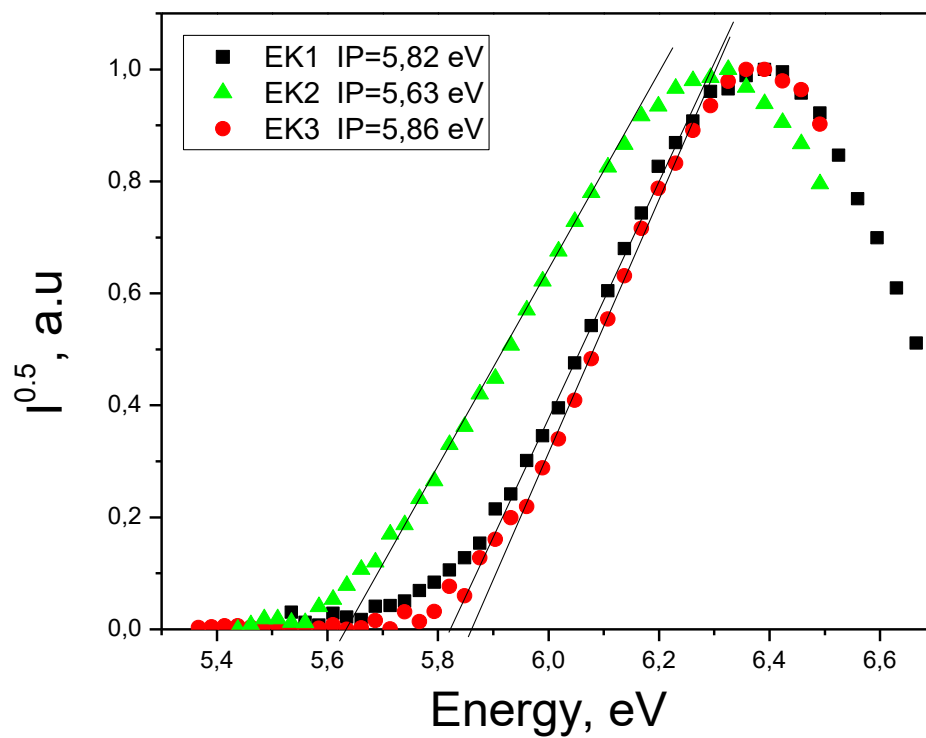
24 pav. Junginio EK1 voltamperogramas



25 pav. Junginio EK2 voltamperogramas

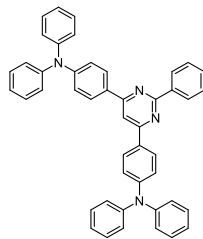
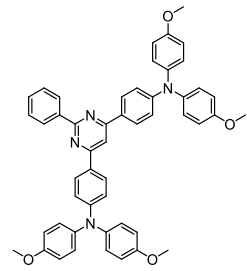
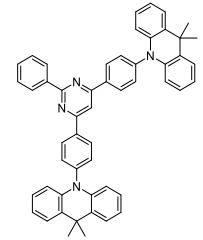


26 pav. Junginio EK3 voltamperogramas



27 pav. Junginių EK1, EK2 ir EK3 sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai

5 lentelė. Junginių EK1, EK2 ir EK3 elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Junginys	Struktūra	$E^{(\text{oksi})}_{1/2 \text{ vs FC}^{\text{CV}}}$, V	$E^{(\text{red})}_{1/2 \text{ vs FC}^{\text{CV}}}$, V	I_p^{CV} , eV	E_a^{CV} , eV	I_p^{FE} , eV	$E^{\text{opt}}_{\text{bg}}$, eV	$E_a^{\text{CV}*}$, eV
EK1		0,48	-2,3	5,28	2,5	5,82	2,9	2,38
EK2		0,28	-	5,08	-	5,63	2,67	2,41
EK3		0,52	-2,18	5,32	2,6	5,86	2,76	2,56

I_p^{CV} – jonizacijos potencialas, apskaičiuotas pagal formulę $I_p^{\text{CV}} = 4,8 + E^{(\text{oksi})}_{1/2 \text{ vs FC}^{\text{CV}}}$;

I_p^{FE} – jonizacijos potencialas nustatytas fotoemisijos būdu;

$E^{(\text{oksi})}_{1/2 \text{ vs FC}^{\text{CV}}}$, $E^{(\text{red})}_{1/2 \text{ vs FC}^{\text{CV}}}$ – oksidacijos-redukcijos ar redukcijos-oksidacijos verčių vidurkis, įvertinus feroceno oksidacijos-redukcijos vertes;

$E^{\text{opt}}_{\text{bg}}$ - draustinės juostos tarpas, apskaičiuotas iš absorbcijos spektro energijos juostos krašto pagal formulę $E^{\text{opt}}_{\text{bg}} = 1240 / \lambda^{\text{UV}}_{\text{max}}$;

$E_a^{\text{CV}*}$ - elektroninis giminingumas, apskaičiuotas pagal formulę $E_a^{\text{CV}*} = I_p^{(\text{oksi}) \text{ CV}} - E^{\text{opt}}_{\text{bg}}$;

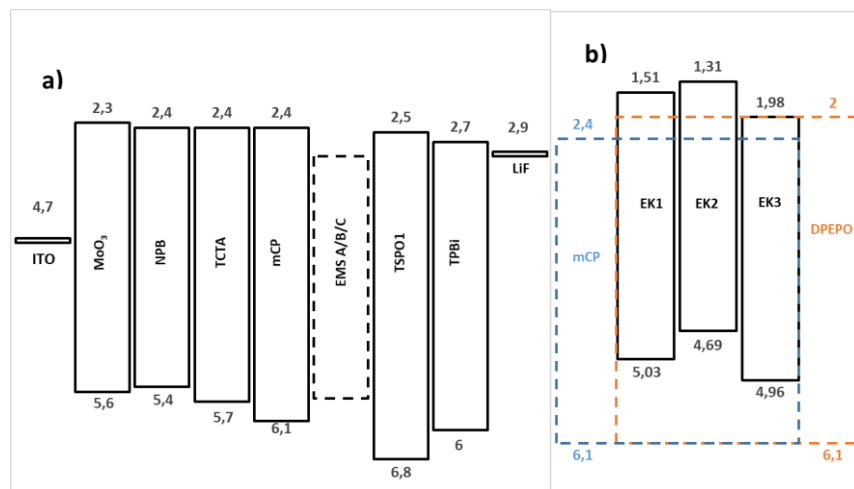
2.4.5 Šviestukai

Susintetinti junginiai panaudoti formuojant šviestukus. Šviestukų struktūra yra ITO/MoO₃(0,3 nm)/NPB(40 nm)/TCTA(4 nm)/mCP(4 nm)/EMISINIS SLUOKSNIS (EMS) (24 nm)/TSPO1(4 nm)/TPBi(40 nm)/ LiF(0,3 nm)/ Al (120 nm).

Pagalbiniai šviestukų sluoksniai suformuoti iš komerciškai prieinamų medžiagų. ITO (indžio-alavo oksidas) yra anodas, o aliuminio sluoksnis – katodas. Šviestuko skylės ar elektronus injektuojantys sluoksniai yra molibdeno trioksido (MoO₃) ir ličio fluoridas (LiF); skylės pernešantys sluoksniai yra N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difetil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas (NPB) ir tris(4-karbazoil-9-ilfenil)aminas (TCTA); elektronus pernešantis sluoksnis 2,2',2''-(1,3,5-benzinetriil)-tris(1-fenil-1-H-benzimidazolas) (TPBi); eksipleksus blokuojantys sluoksniai 1,3-bis (N-karbazolil) benzenas (mCP) ir difetil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas (TSPO1).

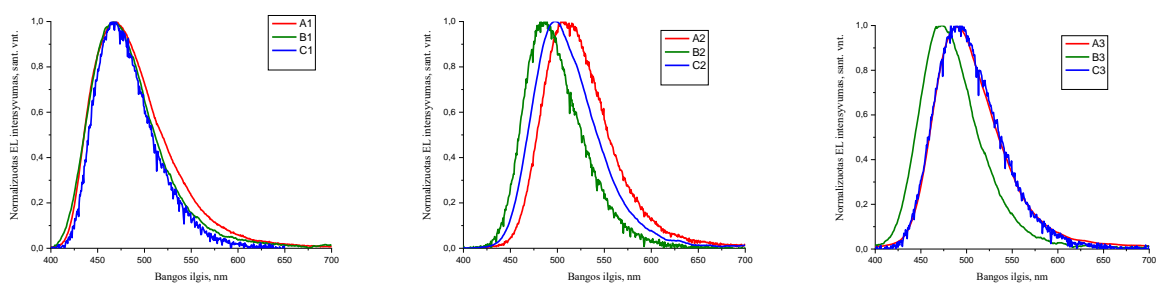
Šviestukų emisiniams sluoksniams panaudoti grynai junginių EK1–EK3 sluoksniai (A tipo šviestukas) bei legiruoti sluoksniai sudaryti iš junginių EK1–EK3 ir 1,3-bis (N-karbazolil) benzeno (mCP) (B tipo šviestukas) ar sudaryti iš junginių EK1–EK3 ir bis(2-(difetilfosfino)fenil) eterio oksido (DPEPO) (C tipo šviestukas). Legiruotų sluoksnių kietuosius tirpalus sudaro matrica, kurioje disperguota 10 % junginio EK1, EK2 ar EK3.

Suformuoti šviestukai yra skirti ištirti junginių elektroliuminescencines savybes. Šviestukų sandaros diagrama pateikta 28 pav.



28 pav. Šviestukų energijos lygmenų diagrama (a), emisinio sluoksnio energijos lygmenų diagrama (b)

Išmatuotos suformuotų šviestukų įtampos–srovės charakteristikos. Pagal įtampos–srovės–skaisčio charakteristikas apskaičiuoti maksimalūs šviestukų efektyvumo parametrai pateikti 6 lentelė. Šviestukų A / B / C elektroluminescencijos (EL) spektrai pateikti 29 pav. Šviestukų A1, B1 ir C1, kuriuose emisiniam sluoksniui panaudotas junginys EK1 elektroluminescencijos maksimumai sutampa ir yra prie 469 nm; šviestukų A2, B2 ir C2, kuriuose emisiniam sluoksniui panaudotas junginys EK2, elektroluminescencijos maksimumai atitinkamai yra 510, 484 ir 497 nm; šviestukų A3, B3 ir C3, kuriuose emisiniam sluoksniui panaudotas junginys EK3, elektroluminescencijos maksimumai atitinkamai yra 489, 472 ir 489 nm. Suformuotų šviestukų elektroluminescencijos spektrų juostų formos labai panašios į junginių sluoksnių fluorescencijos spektro smailes, kurių maksimumų padėtis priklauso nuo emisiniam sluoksniui naudojamų medžiagų bei sutampa arba yra nedaug pasislinkę (iki 19 nm). Šviestukų elektroluminescencijos maksimumai priskiriami mėlynai – žydrai spalvų sričiai.



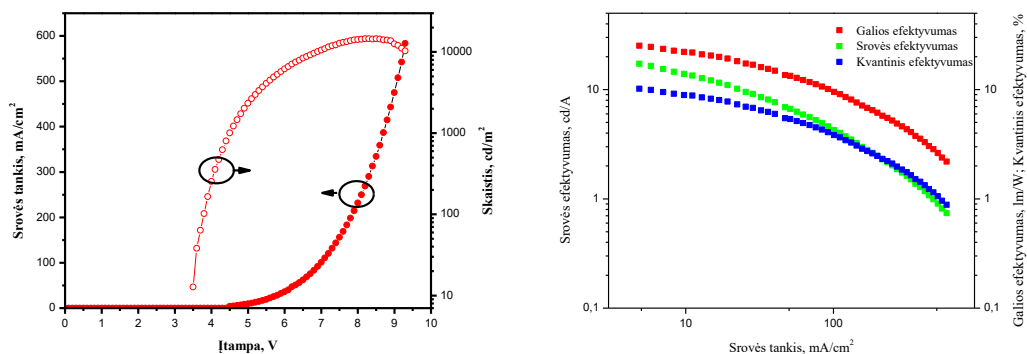
29 pav. Šviestukų A / B / C elektroluminescenciniai spektrai.

Sukonstruotų šviestukų įsijungimo įtampa (V_{ON}) yra žema, 3–4,1 V, užtikrina efektyvią krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį.

Šviestukuose A1, B1 ir C1, kuriuose emisiniam sluoksnyje panaudotas junginys EK1, elektroluminescencijos spektrų maksimumai sutampa, tačiau šviestukų efektyvumo parametrai skiriasi. Panaudojus skirtingas matricas energijos perdavimas emiteriui yra skirtingas. Maksimalus kvantinis efektyvumas gautas panaudojus matricą DPEPO (šviestukas C1) ir siekia 3,4 %.

Didžiausiu skaisčiu 44200 cd/m^2 ir mažiausia įsijungimo įtampa 3 V pasižymėjo šviestukas A2, kurio emisiniam sluoksniui panaudotas nelegiruotas junginio EK2 sluoksnis, kurio PLQY vertė yra aukščiausia.

Didžiausi maksimalūs šviestukų efektyvumo parametrai (srovės, galios ir kvantinis efektyvumas) nustatyti šviestukui C3. Šviestuko elektrinės charakteristikos pateiktos 30 pav. Šviestuko C3 srovės efektyvumas – $25,4 \text{ cd/A}$, galios efektyvumas – $16,9 \text{ lm/W}$, kvantinis efektyvumas – 10 %. Aukštus efektyvumo parametrus būtų galima paaiškinti tuo, kad šio šviestuko emisiniame sluoksnyje yra naudojamas junginys EK3, pasižymintis ilgomis gyvavimo trukmėmis, bei žemu ΔE_{ST} , kas leidžia daryti prielaidą, kad dėl atvirkštinės interkombinacinės konversijos yra realizuojami tripletiniai eksitonai. Tačiau šviestuke B3, kuriame taip pat naudojamas junginys EK3, efektyvumo parametrai yra prasti. Taip atsitinka todėl, nes panaudojus skirtingas matricas energijos perdavimas emiteriui yra skirtingas, bei dėl skirtingo naudojamų medžiagų HOMO ir LUMO energijos lygių ir skirtingo eksitonų rekombinacijos zonos lokalizavimo.



30 pav. Šviestuko C3 elektrinės charakteristikos

6 lentelė. Šviestukų efektyvumo parametrai

Šviestuko nr.	EMS	$\lambda_{\text{max}}^{\text{FL}}$, nm	V_{ON} , V	Skaistis max, cd/m ²	Srovės efektyvumas max, cd/A	Galios efektyvumas max, lm/W	Išorinis kvantinis efektyvumas max, %
A1	EK1	469	3,2	16700	4,1	2,8	2,5
A2	EK2	510	3	44200	9,7	6,8	3,1
A3	EK3	489	–	–	–	–	–
B1	mCP:EK1(10%)	469	3,9	6500	1,8	1,3	1
B2	mCP:EK2(10%)	484	3,7	12500	3,2	2,1	1,4
B3	mCP:EK3(10%)	472	4,1	1000	0,95	0,55	0,55
C1	DPEPO: EK1(10%)	469	3,4	10700	5,4	4,1	3,4
C2	DPEPO: EK2(10%)	497	3,5	8900	4,3	2,9	1,7
C3	DPEPO: EK3(10%)	489	3,5	14400	25,4	16,9	10

3. Rekomendacijos

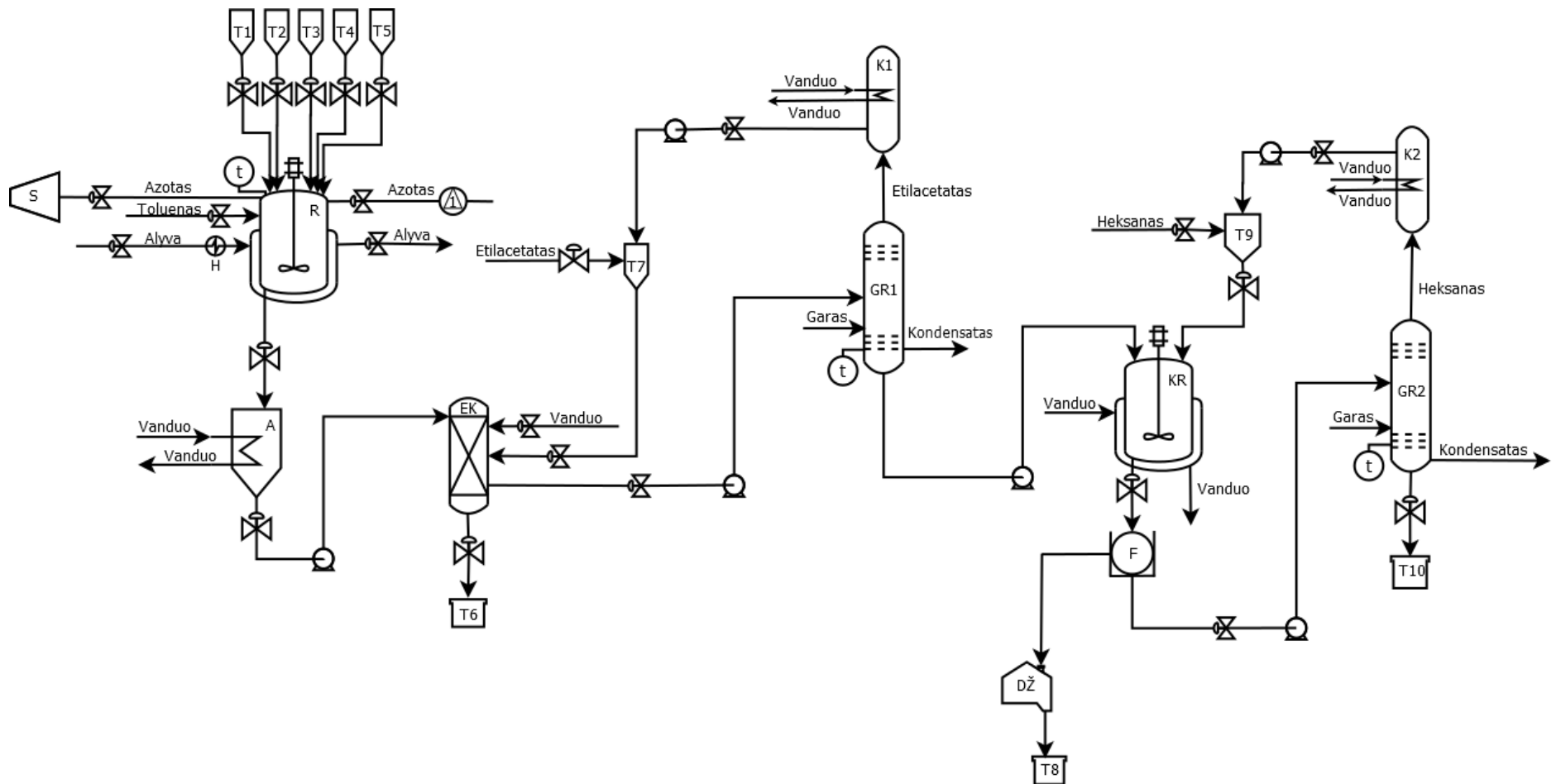
Fenilpirimidino darinių, tokių kaip EK1, EK2, EK3, gamybos rekomendacinė schema sudaryta remiantis laboratorijoje atliktų Buchwald-Hartwig amininimo reakcijų sintezės eiga. Gamybos schemą galima pritaikyti ir kitų junginių gamybai, kurie sintetinami Buchwald-Hartwig amininimo metodu, atitinkamai naudojant reikiamus reagentus bei pasirenkant reikiamą reakcijos laiką. Rekomendacinė schema junginio EK2 gamybai pateikta 31 pav. Rekomenduojamas gamybos procesas yra periodinis. Pradinės medžiagos ir katalizatoriai į talpas pakraunami rankiniu būdu, tirpikliai pilami dozatoriumi. Medžiagos bus gaminamos pagal poreikį, sintezei panaudojant nuo 100 iki 500 g pradinės medžiagos 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidino, atitinkamai naudojant reikiamus kitų reagentų ekvivalentinius kiekius. Rekomenduojami naudojamų medžiagų ekvivalentiniai kiekiai pateikti 7 lentelė.

7 lentelė. Junginių EK1, EK2, EK3 gamybai naudojamos medžiagos

Talpykos Nr.	Pavadinimas	Cheminė formulė	Molekulinė masė, g/mol	Kiekis, ekv.
T1	4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidino;	$C_{22}H_{14}Cl_2 N_2$	377,2700	1
T2	Atitinkamas aminos:			2,1
	Junginio EK1 gamybai	Difenilaminas	$C_{12}H_{11}N$	169,2270
	Junginio EK2 gamybai	4,4'-di(metoksifenil)aminas	$C_{14}H_{15}NO_2$	229,2700
	Junginio EK3 gamybai	9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas	$C_{15}H_{15}N$	209,2900
T3	Natrio- <i>tret</i> -butoksidas	C_4H_9NaO	96,1000	5,5
T4	Tri- <i>tret</i> -butilfosfinas	$[(CH_3)_3C]_3P$	202,3200	0,004
T5	Paladžio (II) acetatas	$C_4H_6O_4Pd$	224,5100	0,004
	Toluenas ($\rho = 0,867 \text{ g/cm}^3$)	C_7H_8	92,1400	23,6

Reaktorius R pripildomas azoto dujų ir supilamas toluenas. Iš talpyklų T1 ir T2 į reaktorių supilami reikalingi kiekiai 4,6-bis(4-chlorofenil)-2-fenilpirimidino ir atitinkamo amino. Dozavimo įrenginiais iš talpyklų T3, T4 ir T5 supilami reikalingi kiekiai natrio *tret*-butoksido, tri-*tret*-butilfosfino ir paladžio (II) acetato. Reaktoriuje temperatūra pakeliama iki 110 °C, kontroliuojama kontaktiniu termometru. Reaktorius šildomas iki 200 °C elektriniu šildytuvu H įkaitinta alyva. Reakcija vykdoma 72 val. Reakcijos mišinys tiekiamas į aušintuvą A, atvėsintas iki kambario temperatūros ir siurbliu tiekiamas į ekstraktorių EK. Produkto ekstrakcija vykdoma dozatoriumi iš talpyklos T7 tiekiamu etilacetatu ir vandeniu 4 kartus, kiekvieną kartą vandenį su ištirpusia neorganine frakcija išleidžiant į atliekų talpyklą T6. Organinė frakcija tiekama į garintuvą GR1, kuriame palaikoma 90 °C temperatūra, kontroliuojant kontaktiniu termometru. Garintuve išgarinto etilacetato garai tiekiami į kondensatorių K1, kuriame kondensuotas tirpiklis siurbliu tiekiamas į etilacetato talpyklą T7 pakartotiniam naudojimui ekstrakcijoje. Garintuve sukonzentruota organinė frakcija siurbliu tiekama į kristalizatorių KR. Kristalizacija vykdoma heksane. Kristalizatoriuje vandeniu palaikoma kambario temperatūra. Galutinis produktas nufiltruojamas vakuuminiame būgniniame filtre F, išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje DŽ ir saugomas saugojimo talpykloje T8. Filtratas iš filtro F siurbliu

tiekiamas į garintuvą GR2, kuriame palaikoma 80 °C temperatūra, kontroliuojant kontaktiniu termometru. Heksano garai tiekiami į kondensatorių K2 kuriame kondensuotas tirpiklis siurbliu tiekiamas į heksano talpyklą T9 pakartotiniam naudojimui kristalizacijoje. Likusioji filtrato dalis surenkama atliekų talpykloje T10.



31 pav. Junginio EK2 gamybos schema: T1 – T5 – reagentų ir katalizatorių talpyklos R – reaktorius; t – kontaktinis termometras; l – manometras; S – kompresorius; H – elektrinis šildytuvas; A – aušintuvas; EK – ekstraktoriaus; T6, T9 – atliekų talpyklos; GR1, GR2 – garintuvas; K1, K2 – kondensatorius; T7 – etilacetato talpykla; KR – kristalizatorius; F – filtras; DŽ – vakuuminė džiovykla; T8 – saugojimo talpykla; T10 – heksano talpykla.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata


Chemijos laboratorijoje būtina įvertinti pavojų sveikatai ir gyvybei galinčius sukelti veiksniai, ir parinkti atitinkamas kolektyvines ir asmenines saugumo priemones. Junginių su pirimidino akceptoriniu fragmentu gamybos linijoje galintys pasireikšti pavojingi veiksniai yra suskirstyti pagal kategorijas:



- Fizikiniai rizikos veiksniai – įkaitę paviršiai, vibracija, triukšmas, šalta arba karšta aplinka, patalpos apšvietimas, elektriniai prietaisai;
- Fiziniai rizikos veiksniai – besisukančios arba judančios dalys, pavojingi paviršiaus elementai (aštrios briaunos, kampai, atsikišusios detalės);
- Biologiniai rizikos veiksniai – gamybos atliekos;
- Ergonominiai rizikos veiksniai – darbo poza, ergonominių reikalavimų neatitinkančios apsaugos priemonės;
- Psichosocialiniai rizikos veiksniai – fizinis ir psichologinis stresas;
- Cheminiai rizikos veiksniai – toksiškos, ėsdinančios, degios, sprogios, kancerogeniškos ar dirginimą sukeliančios medžiagos.


Laboratorijoje turi būti įrengtos atskiros patalpos valdymo ir medicinos postui, slėptuvei susidarius ekstremalioms sąlygoms, elektros skydinei, tualetui, cheminių medžiagų sandėliams su trauka, darbuotojų poilsio kambariui ir asmensinių apsaugos priemonių sandėliui. Prieš pradėdant darbą organinės chemijos laboratorijoje darbuotojas turi turėti atitinkamą išsilavinimą ir būti išklausęs visus su darbu susijusius instruktažus. Pakraunant reagentus ir katalizatorius į talpyklas būtina dėvėti apsauginius akinius, respiratorius, nitrilines pirštines ir laboratorinį chalata siekiant išvengti medžiagų kontakto su oda, taip pat patekimo į akis, burną ir kvėpavimo organus.



Didžioji dalis darbe naudotų medžiagų yra pavojingos ir dirbant su jomis reikia laikytis atsargumo priemonių. Saugos priemonių sąrašas dirbant su kiekviena darbe naudota chemine medžiaga pateiktas 8 lentelė.


8 lentelė. Informacija iš saugos lapų apie darbe naudotas chemines medžiagas









Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>4,4-dichlorchalkonas</p> <p>Pavojingumo frazės Nėra</p> <p>Atsargumo frazės Nėra</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Nėra</p>	Nėra	<p>Patekus į akis Nedelsiant kruopščiai skalauti akis ir po akių vokais tekančiu vandeniu bent 15 minučių. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nedelsiant plauti tekančiu vandeniu bent 15 minučių. Pasireiškus simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Išnešti į gryną orą. Pasireiškus simptomams kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Gausiai išskalauti vandeniu. Po išskalavimo gerti daug vandens. Pasireiškus simptomams kreiptis į gydytoją.</p>	Laikyti atokiai nuo karščio ir liepsnos šaltinių. Apie gesinimo priemones nėra informacijos.
<p>4,4'-dimetoksifenilaminas</p> <p>Pavojingumo frazės H315 H319 H351 H335</p> <p>Atsargumo frazės P201 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P308 + P313</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens. Jeigu yra, atsargiai išimti kontaktinius lęšius. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>






Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Paladžio (II) acetatas</p> <p>Pavojingumo frazės H318</p> <p>Atsargumo frazės P280 P305 + P351 + P338 + P310</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens. Jeigu yra, atsargiai išimti kontaktinius lęšius. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.</p>
<p>9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas</p> <p>Pavojingumo frazės H302 H315 H319 H335</p> <p>Atsargumo frazės P264 P302 + P352 P304 + P340 P305 + P351 + P338 P332 + P313 P337 + 313</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens. Jeigu yra, atsargiai išimti kontaktinius lęšius. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Pasireiškus simptomams kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>


Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Tri-tret-butilfosfinas</p> <p>Pavojingumo frazės H250 H314</p> <p>Atsargumo frazės P222 P231 P280 P305 + P351 + P338 P310 P422</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens. Jeigu yra, atsargiai išimti kontaktinius lęšius. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus. Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>
<p>4-benzamidino hidrochlorido hidratas</p> <p>Pavojingumo frazės Nėra</p> <p>Atsargumo frazės Nėra</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>	<p>Nėra</p>	<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>




Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Difenilaminas</p> <p>Pavojingumo frazės H301 + H311 + H331 H373 H410</p> <p>Atsargumo frazės P273 P280 P301 + P310 + P330 P303 + P352 + P312 P304 + P340 + P311 P314</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Patekus ant odos Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius. Nuplauti polietilenglikoliu ir po to gausiu kiekiu vandens. Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens.</p> <p>Kreiptis į gydytoją. Nukentėjusį nedelsiant nuvežti į ligoninę.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>
<p>Natrio-tret-butoksidas</p> <p>Pavojingumo frazės H228 H251 H314</p> <p>Atsargumo frazės P210 P235 P260 P280 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės EUH014</p>		<p>Patekus į akis Atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus. Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>


Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Natrio chloridas</p> <p>Pavojingumo frazės Nėra</p> <p>Atsargumo frazės Nėra</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Nėra</p>	Nėra	<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>
<p>Kalio hidroksidas</p> <p>Pavojingumo frazės H290 H302 H314</p> <p>Atsargumo frazės P260 P280 P301 + P312 + P330 P301 + P330 + P331 P303 + P361 + P353 P305 + P351 + P338 + P310</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nedelsiant nusivilkti užterštus drabužius ir nusiauti batus. Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>

Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Toluenas</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H304 H315 H336 H361d H373 H412</p> <p>Atsargumo frazės P201 P210 P273 P301 + P310 + P331 P302 + P352 P308 + P313</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Nėra</p>	   	<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>
<p>Heksanas</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H304 H315 H336 H361f H373 H411</p> <p>Atsargumo frazės P201 P210 P273 P301 + P310 + P331 P302 + P352 P308 + P313</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>	   	<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>

Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Tetrahidrofuranas</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H302 H319 H335 H351</p> <p>Atsargumo frazės P201 P210 P301 + P312 + P330 P305 + P351 + P338 P308 + P313</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės EUH018 EUH019</p>	  	<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>
<p>Acetonas</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H319 H336</p> <p>Atsargumo frazės P210 P305 + P351 + P338</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės EUH066</p>	 	<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>

Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Etanolis</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H319</p> <p>Atsargumo frazės P210 P305 + P351 + P338</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Sausi milteliai Sausas smėlis</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės Nenaudoti vandens srovės.</p>

Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Metanolis</p> <p>Pavojingumo frazės H225 H301 + H311 + H331 H370</p> <p>Atsargumo frazės P210 P280 P301 + P310 + P330 P302 + P352 + P312 P304 + P340 + P311</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės Be kvapo</p>	  	<p>Patekus į akis Akis kruopščiai praplauti vandeniu..</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu kiekiu vandens. Nukentėjusį nedelsiant nuvežti į ligoninę. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Išeiti į gryną orą. Duoti nukentėjusiam asmeniui išgerti etanolio (apie 1 stiklinę 40 % stiprumo alkoholinio gėrimo). Iš karto iškvieskite gydytoją (nurodykite, kad buvo praryta metanolio). Tik išskirtiniais atvejais, jei per vieną valandą nepavyksta atvykti medikui, sukelti vėmimą ir dar kartą priversti nukentėjusį asmenį išgerti etanolio (maždaug po 0,3 ml 40 % stiprumo alkoholinio gėrimo vienam kilogramui kūno masės per valandą).</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį</p>

Cheminės medžiagos pavadinimas, pavojingumo ir atsargumo frazės	Piktogramos	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p>Dichlorometanas</p> <p>Pavojingumo frazės H315 H319 H336 H351</p> <p>Atsargumo frazės P210 P280 P301 + P310 + P330 P302 + P352 + P312 P304 + P340 + P311</p> <p>Papildomos pavojingumo frazės P201 P302 + P352 P305 + P351 + P338 P308 + P313</p>		<p>Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu kiekiu vandens ir kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į kvėpavimo takus Jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.</p> <p>Patekus į burną Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės Naudoti vandens srovę, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.</p>

Išvados

1. Atlikus dviejų pakopų sintezę susintetinti pirimidino akceptorinį fragmentą ir donorinius difenilamino, di(metoksi)fenilamino ir dimetilakridano fragmentus turintys organiniai puslaidininkiai: 4,6-bis(4-difenilamino-fenil)-2-fenilpirimidinas, 4,6-bis((4-di(4-metoksifenil)amino)-fenil)-2-fenilpirimidinas ir 4,6-bis(4-(9,9-dimetilakridan-10-il)-fenil)-2-fenilpirimidinas. Susintetintų junginių struktūros patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR bei IR spektroskopijos metodais.
2. Susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, 5 % masės nuostolių temperatūros varijuoja 397–438 °C intervale.
3. Susintetinti junginiai po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos, jų lydymosi temperatūros atitinkamai yra 249, 213 ir 213/348 °C. Visi junginiai sudaro stabilius molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 106, 103 ir 153 °C.
4. Susintetinti junginiai absorbuoja elektromagnetinę spinduliuotę 250–500 nm intervale. Susintetinti junginiai pasižymi solvatochromizmu, jiems būdinga intramolekulinė krūvio pernašos būseną. Fluorescencija priklauso nuo cheminės struktūros ir aplinkos sąlygų. Pirimidino darinys su difenilamino fragmentu fluorescuoja violetinę arba mėlyną šviesą, su di(metoksi)fenilamino fragmentu – mėlyną arba žalią, o su dimetilakridano fragmentu – mėlyną, žalią ar geltoną.
5. Susintetintų junginių fluorescencijos kvantinės išeigos priklauso nuo aplinkos sąlygų. Junginio su difenilamino fragmentu tirpalo toluene fluorescencijos kvantinė išeiga yra 80 % ir yra didesnė nei sluoksnių. Didžiausia fluorescencijos kvantinė išeiga 83 % yra junginio sluoksniu su di(metoksi)fenilamino fragmentu. Junginio su dimetilakridano fragmentu legiruoto sluoksniu fluorescencijos kvantinė išeiga siekia 42 % ir yra didesnė nei tirpalo.
6. Susintetintų junginių su difenilamino ir di(metoksi)fenilamino fragmentais būdinga greitoji fluorescencija. Fluorescencijos gyvavimas trunka iki 10 ns, energijos skirtumas tarp singuletinio ir tripletinio energetinių lygmenų verčių ΔE_{ST} atitinkamai yra 0,3, 0,28 eV. Junginio su dimetilakridano fragmentu fluorescencijoje dalyvauja tripletiniai eksitonai, fluorescencijos gesimas susideda iš dviejų komponentų su trukmėmis siekia 23,55 ns ir 6989,95 ns, ΔE_{ST} yra 0,1 eV.
7. Susintetintų junginių jonizacijos potencialo vertės nustatytos ciklinės voltamperometrijos metodu atitinkamai yra 5,28, 5,08 ir 5,32 eV; nustatytos elektronų fotoemisijos ore metodu – 5,82, 5,63 ir 5,86 eV; apskaičiuotos elektroninio giminingumo vertės atitinkamai yra 2,38, 2,41, 2,56 eV.
8. Suformuoti organiniai šviestukai emisiniame sluoksnyje panaudojant susintetintus junginius. Emisiniame sluoksnyje panaudojant grynus junginius, didžiausiu skaisčiu 44200 cd/m² ir mažiausia įsijungimo įtampa 3 V pasižymėjo šviestukas, suformuotas naudojant junginį su di(metoksi)fenilamino fragmentu. Emisiniame sluoksnyje panaudojant legiruotus junginių sluoksnius, didžiausiu efektyvumu pasižymėjo šviestukas, suformuotas naudojant DPEPO matricoje legiruotą junginį su dimetilakridano fragmentu. Šviestuko srovės efektyvumas – 25,4 cd/A, galios efektyvumas – 16,9 lm/W, išorinis kvantinis efektyvumas – 10 %.

Literatūros šaltiniai

1. *Organic Semiconductor Market by Type, Growth, Share and Overview – 2024*. Market Research Future. 2020 m.
2. Kitai, Adrian. *Materials for solid state lighting and displays*. John Wiley & Sons, 2017.
3. Li, Zhigang Rick. *Organic light-emitting materials and devices*. CRC Press, 2017.
4. C M, Navaneetha, et al. *Organic Light Emitting Diodes (OLED)*. 2016. DOI: 10.13140/RG.2.2.17010.71360.
5. Geffroy, Bernard ir Rocha, Licinio. Organic Light Emitting Diodes: materials, device structures and light extraction. *International Journal of Materials and Product Technology*. 2009 m. T. 34, 4. DOI 10.1504/ijmpt.2009.025000.
6. Wei, Qiang, et al. Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials*. Wiley, 2018 m. T. 6, 20. DOI: 10.1002/adom.201800512.
7. Komatsu, Ryutaro, Sasabe, Hisahiro ir Junji, Kido. Recent progress of pyrimidine derivatives for high-performance organic light-emitting devices. *Journal of Photonics for Energy*. 2018 m. T. 8, 3. DOI: 10.1117/1.JPE.8.032108.
8. Li, Weijun, et al. A Hybridized Local and Charge-Transfer Excited State for Highly Efficient Fluorescent OLEDs: Molecular Design, Spectral Character, and Full Exciton Utilization. *Advanced Optical Materials*. Wiley, 2014 m. T. 2, 9. DOI: 10.1002/adom.201400154.
9. Hartmut, Yersin. *Highly efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*. Weinheim: Wiley-VCH, 2019. DOI:10.1002/9783527691722.
10. Loffler, Monika, et al. Pyrimidine pathways in health and disease. *Trends in Molecular Medicine*. Elsevier BV, 2005 m. T. 11, 9. DOI: 10.1016/j.molmed.2005.07.003.
11. Suzuki, Katsuaki, Adachi, Chihaya ir Kaji, Hironori. Solution-processable thermally activated delayed fluorescence emitters for application in organic light emitting diodes. *Journal of the Society for Information Display*. Wiley. T. 25, 8. DOI: 10.1002/jsid.598.
12. Tsai, Wei-Lung, et al. A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices. *Chemical Communications*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2015 m. T. 51, 71, p. 13662-13665. DOI: 10.1039/c5cc05022g.
13. Braveenth, Ramanaskanda, et al. High efficiency green TADF emitters of acridine donor and triazine acceptor D–A–D structures. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2019 m. T. 7, 25. DOI: 10.1039/c9tc02491c.
14. Itami, Kenichiro, Yamazaki, Daisuke ir Yoshida, Jun-ichi. Pyrimidine-Core Extended π -Systems: General Synthesis and Interesting Fluorescent Properties. *Journal of the American Chemical Society*. American Chemical Society (ACS), 2004 m. T. 126, 47. DOI: 10.1021/ja044923w.
15. Komatsu, Ryutaro, et al. Unlocking the Potential of Pyrimidine Conjugate Emitters to Realize High-Performance Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Optical Materials*. Wiley, 2016 m. T. 5, 2. DOI: 10.1002/adom.201600675.
16. Skardžiūtė, Lina, et al. Synthesis and optical properties of the isomeric pyrimidine and carbazole derivatives: Effects of polar substituents and linking topology. *Dyes and Pigments*. *Dyes and Pigments*. Elsevier BV, 2015 m. T. 118. DOI: 10.1016/j.dyepig.2015.03.008.

17. Ganesan, Paramaguru, et al. Functional Pyrimidine-Based Thermally Activated Delay Fluorescence Emitters: Photophysics, Mechanochromism, and Fabrication of Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry - A European Journal*. Wiley, 2017 m. T. 23, 12. DOI: 10.1002/chem.201604883.
18. Xue, Pengchong, et al. Recent progress in the mechanochromism of phosphorescent organic molecules and metal complexes. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2016 m. T. 4, 28. DOI: 10.1039/c6tc01503d.
19. Ganesan, Paramaguru, et al. Isomeric spiro-(acridine-9,9'-fluorene)-2,6-dipyridylpyrimidine based TADF emitters: insights into photophysical behaviors and OLED performances. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2018 m. T. 6, 37. DOI: 10.1039/c8tc03645d.
20. Serevičius, Tomas, et al. Room temperature phosphorescence vs. thermally activated delayed fluorescence in carbazole–pyrimidine cored compounds. *Journal of Materials Chemistry C*. Royal Society of Chemistry (RSC), 2018 m. T. 6, 41. DOI: 10.1039/c8tc02554a.
21. Marini, Alberto, et al. What is Solvatochromism? *The Journal of Physical Chemistry B*. American Chemical Society (ACS), 2010 m. T. 114, 51. DOI: 10.1021/jp1097487.
22. Tao, Youtian, Yang, Chuluo ir Qin, Jingui. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *ChemInform*. Wiley, 2011 m. T. 42, 35. DOI: 10.1002/chin.201135272.
23. Vigantè, Brigita, et al. Synthesis of Linear and V-Shaped Carbazolyl-Substituted Pyridine-3,5-dicarbonitriles Exhibiting Efficient Bipolar Charge Transport and E-Type Fluorescence. *Chemistry – A European Journal*. Wiley, 2019 m. DOI: 10.1002/chem.201805323.
24. Kumar, Manish ir Pereira, Luiz. Effect of the Host on Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on a TADF Emitter for Roll-Off Suppressing. *Nanomaterials*. MDPI AG, 2019 m. T. 9, 9. DOI: 10.3390/nano9091307.
25. Karpicz, Renata, et al. Impact of intramolecular twisting and exciton migration on emission efficiency of multifunctional fluorene-benzothiadiazole-carbazole compounds. *The Journal of Chemical Physics*. AIP Publishing, 2011 m. T. 134, 20. DOI: 10.1063/1.3594047.