



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Chinazolino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Simona Vekterytė

Projekto autorė

Lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Chinazolino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Simona Vekteryte

Projekto autorė

Lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Lekt. dr. Gintarė Kručaitė

Recenzentė

Kaunas, 2020



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Simona Vekterytė

Chinazolino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Simonos Vekterytės, baigiamasis projektas tema „Chinazolino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės“ 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.

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Vekterytė, Simona. Chinazolino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: Chinazolinai, karbazolas, fentiazinas, dimetilakridanas.

Kaunas, 2020. 59 p.

Santrauka

Elektroaktyvūs organiniai junginiai yra plačiai naudojami optoelektronikos prietaisuose, tokiuose kaip organiniai šviesos diodai, saulės elementai. Chinazolino fragmentas buvo pasirinktas kaip akceptorinis fragmentas naujų elektroaktyvių junginių sintezei dėl jo konjuguotos struktūros, kuri lemia efektyvias fotofizikines savybes. Plačiai naudojami aromatiniai fragmentai, tokie kaip ditretbutilkarbazolas, ditretbutildimetildihidroakridinas ir ditretbutilfentiazinas, buvo naudojami kaip elektrodonoriniai pakaitai.

Medžiagos susintetintos atliekant dviejų pakopų sintezę. Pirmos pakopos metu vykdant Friendlander'io reakciją susintetintas akceptorinis chinazolino fragmentas. Antros pakopos metu, vykdant nukleofilinės substitucijos ir Buchwald-Hartwig'o reakcijas, donoriniai fragmentai buvo prijungti prie chinazolino fragmento. Junginių struktūros įrodytos branduolinių magnetinio rezonanso ir masių spektroskopijos metodais.

Susintetintų junginių terminės savybės iširtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Nustatyta, kad junginiai, turintys donorinius ditretbutildimetildihidroakridino ir ditretbutilfentiazino fragmentus, formuoja molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra 123 °C ir 116 °C. Visi susintetinti junginiai pasižymi terminiu stabilumu, jų 10 % masės nuostolių temperatūros išsidėsto 247–389 °C intervale.

Susintetintų junginių jonizacijos potencialų vertės išmatuotos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu yra 5,29–5,77 eV. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos jonizacijos potencialų reikšmės išsidėsto intervale 5,60–5,89 eV.

Susintetinti chinazolino junginiai skleidžia šviesą mėlynai žalioje spektro srityje. Junginių praskiestų tolueno tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos siekė iki 2 %, o junginių sluoksnių padidėjo 2–3 kartus. Šį padidėjimą lėmė agreguotos indukuotos emisijos padidėjimas (AIEE).

Atsižvelgiant į susintetintų junginių savybes, buvo nuspręsta chinazolino junginius, turinčius ditretbutilkarbazolo ir ditretbutildimetildihidroakridino fragmentus, išbandyti organinių šviesą skleidžiančių diodų (OLED) aktyviuosiuose sluoksniuose. Nustatyta, kad suformuotų mėlynos spalvos OLED prietaisų išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 0,31 %.

Sudaryta tarpinio chinazolino junginio gamybos technologinė schema.

Vekterytė, Simona. Synthesis and Properties of Electroactive Quinazoline-based Compounds. Master's thesis / supervisor lect. dr. Rasa Keruckienė; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology.

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

Keywords: quinazoline, carbazole, phenothiazine, dimethylacridan.

Kaunas, 2020. 59.

Summary

Electroactive organic compounds are used in optoelectronic devices such as organic light emitting diodes, solar cells. Quinazoline fragment was chosen as an acceptor moiety for the synthesis of new electroactive compounds due to its conjugated structure resulting in efficient photophysical properties. Widely used aromatic moieties, such as ditertbutylcarbazole, ditertbutyldimethyldihydroacridine and ditertbutylphenothiazine, were used as electron-donating substituents.

The materials were synthesized by employing two-step synthesis. In the first step, an acceptor fragment of quinazoline was synthesized by the Friedlander reaction. In the second step, donor fragments were attached to the acceptor quinazoline fragment during nucleophilic substitution or Buchwald-Hartwig reactions. The structures of the compounds were proven by nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectroscopy.

Thermal properties of the synthesized compounds were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analysis (TGA) methods. Ditertbutyldimethyldihydroacridine- and ditertbutylphenothiazine-based quinazoline compounds were found to form molecular glasses with glass transition temperatures of 123 °C and 116 °C. All the synthesized compounds have high thermal stability, with a 10 % temperature loss in the range of 247–389 °C.

The values of the ionization potentials of the synthesized compounds were estimated by the cyclic voltammetry (CV) method. They were found to be comparable and ranged from 5.29 eV to 5.77 eV. The ionization potential values estimated by electron photoemission in air method were determined in the range of 5.60–5.89 eV.

The synthesized quinazoline compounds emit light in the blue-green region. The fluorescence quantum yields of the dilute toluene solutions of the compounds were up to 2%, and those of the layers of the compounds increased 2-3 times. This increase is due to the aggregation-induced emission enhancement (AIEE).

Due to the characteristics of the synthesized compounds, it was decided to test the quinazoline compounds containing ditertbutylcarbazole and ditertbutyldimethyldihydroacridine moieties in the structures of the active layers of the organic light-emitting diodes (OLED). The external quantum efficiency of the formed blue OLEDs was found to be up to 0.31%.

The technological scheme to produce an intermediate quinazoline compound was developed.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas.....	13
1. Literatūros apžvalga	14
1.1. OLED struktūra	14
1.2. Organinių sluoksnių gamybos būdai	16
1.3. Termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos mechanizmas.....	17
1.4. Agregacijos indukuota emisija	19
1.5. Agreguota indukuota uždelstoji fluorescencija	21
1.6. Chinazolinfragmentus turintys junginiai	22
1.7. Literatūros apibendrinimas	25
2. Tiriamoji dalis.....	26
2.1. Medžiagos ir metodai	26
2.1.1. Tyrimų atlikimo metodikos	26
2.1.2. Naudotos medžiagos.....	27
2.1.3.Eksperimentų metodikos	28
2.2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	32
2.2.1. Sintezė	32
2.2.2. Terminės savybės	34
2.2.3. Elektrocheminės savybės.....	36
2.2.4. Optinės ir fotofizikinės savybės	38
2.2.5. Organinių šviesos diodų charakteristikos	43
2.2.6. Rezultatų apibendrinimas	45
3. Rekomendacijos	46
3.1. Chinazolinfragmentų turinčio tarpinio junginio gavimo technologinė schema.....	46
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	48
4.1. Profesinės rizikos veiksniai	48
4.2. Asmeninės apsaugos priemonės	48
4.3. Priešgaisrinės priemonės	49
4.4. Pirmosios pagalbos priemonės	49
4.5. Įspėjamieji ženklai ir pranešimai apie pavojų	49
Išvados	52
Literatūros sąrašas	53
Rezultatų sklaida	59

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Junginių SV1–SV3 terminės charakteristikos	34
2 lentelė. SV1–SV3 junginių elektrocheminės savybės.....	37
3 lentelė. Susintetintų junginių (SV1–SV3) praskiestų tirpalų ir sluoksnių optinės ir fotofizikinės charakteristikos	39
4 lentelė. Prietaisų A ir B charakteristikos.....	44
5 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie cheminių medžiagų poveikį [68]	50

Paveikslų sąrašas

1 pav. Skirtingų tipų OLED struktūros. Modifikuota pagal [4, 10].....	14
2 pav. Sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo. Modifikuota pagal [13].....	16
3 pav. OLED spausdinimo technologijos schema. Modifikuota pagal [13].....	17
4 pav. Vakuuminio garinimo schema. Modifikuota pagal [14].....	17
5 pav. TADF mechanizmas atsirandantis elektroliuminescencijos metu [16].....	18
6 pav. Junginių CCX-I ir CCX-II struktūros.....	18
7 pav. Junginių 3ACR-TRZ ir DMAC-TRZ struktūros.....	19
8 pav. RIR ir RIV procesai. Modifikuota pagal [20].....	20
9 pav. Junginio CzTAZP junginio struktūra.....	21
10 pav. Junginių DCB-DPS-PXZ , mCP-DPS-PXZ , pPhDCzDPSPXZ ir mPhDCzDPSPXZ struktūros.....	22
11 pav. Chinazolino struktūra.....	23
12 pav. Junginių 4HQ-PXZ , 4PQ-PXZ , 2HQ-PXZ ir 2PQ-PXZ cheminės struktūros.....	23
13 pav. Junginių 2PQ-Cz , 4PQ-Cz ir 24PQ-Cz cheminės struktūros.....	24
14 pav. Junginių BZC-Q , BZC-mPQ ir BZC-pPQ cheminės struktūros.....	24
15 pav. SV1–SV3 junginių sintezės schema.....	33
16 pav. Junginių SV1–SV3 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min.....	35
17 pav. Junginių SV1–SV3 TGA kreivės. Kaitinimo greitis 20 °C/min.....	36
18 pav. Junginio SV1 voltamperograma.....	37
19 pav. Junginių SV1–SV3 elektronų fotoemisijos ore spektrai.....	38
20 pav. Junginių SV1–SV3 praskiestų tolueno tirpalų absorbcijos spektrai.....	39
21 pav. Junginių SV1–SV3 praskiestų tirpalų fluorescenciniai spektrai.....	41
22 pav. Junginių SV1–SV3 sluoksnių fluorescencijos spektrai.....	42
23 pav. Junginių SV1–SV3 sluoksnių gesimo kreivės.....	42
24 pav. Prietaiso sandara.....	43
25 pav. Prietaisų A ir B srovės ir galios efektyvumo (a) bei išorinio kvantinio našumo (b) priklausomybės nuo srovės tankio grafikai.....	45
26 pav. Tarpinio junginio gavimo technologinė schema:.....	46

Santrumpų sąrašas

- ¹CT – singletinė krūvio pernaša
- ¹H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas
- ³LE – tripletinė lokaliai sužadinta būseną
- A – akceptorius
- ACQ – agregacijos sukeltas gesinimas
- AIDF – agreguota indukuota uždelstoji fluorescencija
- AIE – agregacijos indukuota emisija
- AIEE – agregacijos indukuotas emisijos padidėjimas
- BMR – branduolių magnetinis rezonansas
- CDCL₃ – deuteriuotas chloroformas
- CT – krūvio pernaša
- CV – ciklinė voltamperometrija
- D – donoras
- d – dubletas
- DCM – dichlormetanas
- DF – uždelstoji fluorescencija
- DMF – dimetilformamidas
- DMSO – dimetilsulfoksidas
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
- EA – elektroninis giminingumas
- E_g – draustinės juostos plotis
- EIL – elektronų injekcinis sluoksnis
- EP – elektronų fotoemisija
- EQE – išorinis kvantinis efektyvumas
- FC – ferocenas
- FL – fluorescencija
- HIL – skylių injekcijos sluoksnis

HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė

IC – vidinė konversija

ICT - intramolekulinė krūvio pernaša

IP – jonizacijos potencialas

ITO – indžio alavo oksidas

LUMO – žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė

m – multiplėtas

m. d. – milijoninės dalys

MM – molekulinė masė

MS – masių spektrometrija

Na-tret-BuO – natrio tretbutoksidas

NR^S – singletų neradiacinis skilimas

NR^T – tripletų neradiacinis skilimas

OLED – organinis šviesą skleidžiantis diodas

PEDOT – poli(3,4-etilendioksitiofenas)

PF – greitoji fluorescencija

Ph – fosforescencinė emisija

PSS – polistirenosulfonatas

rISC – atgalinė interkombinacinė konversija

RIM – suvaržytas intramolekulinis judėjimas

RIR – suvaržytas intramolekulinis sukimasis

RIV – suvaržyta intramolekulinė vibracija

s – singletas

t – tripletas

TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija

T_{D-10%} – temperatūra, kuriai esant fiksuojama 10 % medžiagos masės nuostolis

TGA – termogravimetrinė analizė

THBA – 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a, d][7]- anulenilidenas

THF – tetrahidrofuranas

$T_{\text{krist.}}$ – kristalizacijos temperatūra

$T_{\text{lyd.}}$ – lydymosi temperatūra

TMS – tetrametilsilanas

TPE – tetrafeniletenas

$T_{\text{st.}}$ – stiklėjimo temperatūra

UV/VIS – ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija

λ – bangos ilgis

δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m. d.)

Φ_f – fluorescencijos kvantinė išeiga

ΔE_{ST} – tarpas tarp energetinių lygmenų

Įvadas

Organiniai šviesą skleidžiantys diodai (OLED) – elektroluinescenciniai įtaisai, kurie esant išoriniam energijos šaltiniui skleidžia šviesą emisiniame sluoksnyje [1]. Organinės medžiagos naudojamos OLED gamyboje gali būti dviejų rūšių: polimerai ir mažos molekulinės masės junginiai [2].

OLED yra labai plačiai taikomi lanksčių ekranų, nešiojamų išmaniųjų prietaisų gamyboje bei apšvietime. Ekranai nereikalauja foninio apšvietimo, todėl jie sunaudoja daug mažiau energijos nei skystųjų kristalų ekranai. OLED ekranai pasižymi ryškiomis spalvomis, vienodu šviesos pasiskirstymu, prietaiso struktūra yra labai plona ir pasižymi dideliu lankstumu, todėl ši technologija pritaikoma gaminant lanksčius ekranus. Šiuo metu viena pagrindinių OLED problemų yra mėlynos spalvos šviesą skleidžiantys diodai, kurių gyvavimo trukmė yra trumpa, lyginant su kitų spalvų diodais [1–3].

OLED formuojami ant skaidraus padėklo, kur tarp katodo ir anodo gali būti įterpta keletas skirtingų organinių medžiagų sluoksnių. OLED struktūroje naudojami sluoksniai: krūvininkų injekciniai, krūvininkų pernašos, krūvininkus blokuojantys sluoksniai ir emisinis sluoksnis [4].

Organinės medžiagos, naudojamos OLED sluoksnių gamyboje, lemia prietaiso efektyvumą bei eksploatacijos trukmę. Atradus trečios kartos termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) spinduolius tapo įmanoma pasiekti didelį prietaisų efektyvumą [3]. TADF molekulės struktūrą sudaro elektronų donoriniai (D) ir elektronų akceptoriniai (A) fragmentai [5]. Kuriant TADF medžiagas taip pat efektyviai pritaikyta D-tiltelio-A sistema [6]. Organinių junginių sintezei yra didelis medžiagų pasirinkimas, kurias būtų galima naudoti, kaip elektronų donorinius ir akceptorinius fragmentus. Vieni dažniausiai naudojamų donorų yra: karbazolas, akridinas, fenoksazinas, fentiazinas ir jų dariniai, o kaip akceptoriai – difenilsulfonai, aromatiniai ketonai, triazinai, antrachinonai ir jų dariniai [5].

Šio darbo **tikslas** – elektroaktyvių organinių puslaidininkių, turinčių akceptorinį chinazolino fragmentą ir donorinius ditretbutilkarbazolo, ditretbutilfentiazino ir ditretbutildimetildihidroakridino fragmentus, sintezė ir savybių tyrimas.

Darbo uždaviniai:

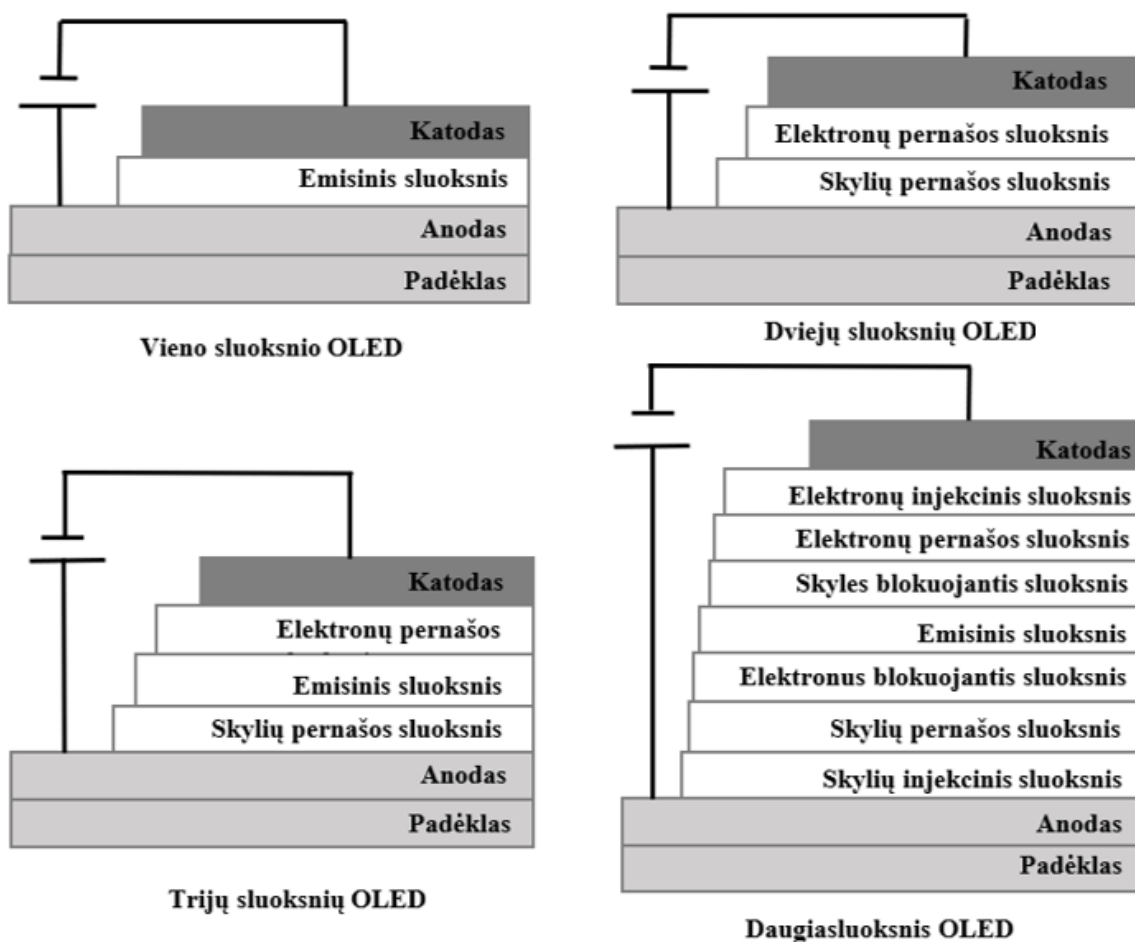
1. susintetinti donorinius-akceptorinius fragmentus turinčius naujus organinius junginius;
2. ištirti naujai susintetintų junginių optines, termines, elektrochemines ir fotofizikines savybes taikant eksperimentinius metodus;
3. įvertinti susintetintų junginių panaudojimo organiniuose šviesos dioduose galimybes;
4. sudaryti rekomendacinio pobūdžio chinazolinfragmentą turinčio junginio gamybos technologinę liniją.

1. Literatūros apžvalga

1.1. OLED struktūra

Pastarąjį dešimtmetį galimybė OLED technologijas pritaikyti ekranų gamyboje, susilaukė labai didelio susidomėjimo. Šiandien OLED ekranus galima rasti visur, pavyzdžiui, išmaniuosiuose telefonuose, televizoriuose, išmaniuosiuose laikrodžiuose, monitoriuose, automobiliuose ar skaitmeniniuose fotoaparatuose. Tačiau tobulėjant technologijoms didėja poreikis sukurti medžiagas, kurios pasižymi dar geresnėmis savybėmis [7].

Apie pirmuosius vienasluoksnius elektroluminescencinius prietaisus, kuriuose buvo panaudotas antracenas, paskelbė Pope'as 1963 m., Helfrich'as ir Schneider'is 1965 m. [8]. Šie prietaisai ateinančius du dešimtmečius buvo tik akademiškai svarbūs dėl to, kad buvo sunku išauginti monokristalus, o tinkamam prietaiso veikimui reikėjo aukštos įtampos [8]. Tang'as ir jo grupė 1987 m. pranešė apie efektyvius OLED prietaisus sudarytus iš dviejų plonų organinių sluoksnių įterptų tarp katodo ir anodo [9]. Vėliau, siekiant pagerinti prietaisų veikimą, buvo įterpti dar keletą sluoksnių ir sukurti daugiasluoksniai prietaisai [9]. Prietaisų struktūros pateiktos **1 pav.**



1 pav. Skirtingų tipų OLED struktūros. Modifikuota pagal [4, 10]

Vieno sluoksnio OLED gaminami iš vieno organinio sluoksnio, kuris įterptas tarp katodo ir anodo. Šis sluoksnis turi pasižymėti ne tik dideliu kvantiniu efektyvumu, bet ir gera krūvininkų pernaša. Dviejų sluoksnių OLED prietaisuose vienas organinis sluoksnis yra specialiai parinktas skylėms transportuoti, o kitas – elektronams pernešti. Skylių ir elektronų porų rekombinacija vyksta tarp

dviejų sluoksnių, sukuriant elektroliuminescenciją. Trijų sluoksnių OLED prietaisuose tarp skyles pernešančio sluoksnio ir elektronų pernešančio sluoksnio įterpiamas papildomas emisinis sluoksnis, kuriame vyksta rekombinacija ir atsiranda elektroliuminescencija. Tokia struktūra naudojama, kai medžiagos skleidžiančios šviesą nepasižymi gera krūvininkų pernaša [10]. Daugiasluoksniai OLED yra labai efektyvūs ir šiuo metu labiausiai naudojami. Jų struktūra susideda iš keleto skirtingų funkcinių sluoksnių [4].

OLED konstruojami ant padėklo. Dažniausiai naudojamas pagrindas yra stiklas, padengtas indžio alavo oksido (ITO) sluoksniu [11]. Gaminant lanksčius prietaisus, kaip pagrindas gali būti naudojama lanksti metalinė folija arba plastikas [2].

Dažniausiai kaip anodas naudojamas indžio alavo oksidas (ITO) [2]. Ši medžiaga yra skaidri, pakankamai laidi ir pasižymi aukšta darbo funkcija, kuri skatina skylių įpuršimą į organinio sluoksnio aukščiausios užpildytos molekulės orbitalės (HOMO) lygmenį. ITO gali pakeisti PEDOT:PSS (poli(3,4-etilendioksitiofenas):polistirenosulfonatas) [2].

Siekiant pagerinti krūvininkų injekciją yra įterpiamas skylių injekcijos sluoksnis (HIL) su žema HOMO energijos juosta ir elektronų injekcijos sluoksnis (EIL) su aukšta žemiausia neužpildyta molekulės orbitalės (LUMO) energijos juosta. Krūvininkų injekcijos sluoksniai turi būti suderinti su elektrodo darbo funkcija, tokiu atveju pagerėja krūvininkų injekcija ir HIL, ir EIL sluoksniai padeda krūvininkams pasiekti skylių ir elektronų pernašos sluoksnius. Geresnė krūvininkų injekcija padidina krūvininkų pernašą, dėl ko pagreitėja skylių ir elektronų rekombinacija [11]. Be to, kad krūvininkų injekcija būtų efektyvi, medžiagos naudojamos HIL sluoksnyje turi pasižymėti dideliu skylių judriu, gebėjimu blokuoti elektronus bei aukšta stiklėjimo temperatūra [10].

Skirtinguose organiniuose puslaidininkiuose krūvininkų (skylių ir elektronų) judris yra skirtingas, o tam, kad OLED veiktų efektyviai, krūvininkų judrių vertės turi būtų panašios. Dėl to OLED struktūroje yra įterpiami elektronų ir skylių pernašos sluoksniai, kurie reikalingi tam, kad palengvintų krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį. Labai svarbu, kad krūvininkų judris būtų kuo didesnis, o jų HOMO ir LUMO energetiniai lygmenys būtų suderinti su emisinio sluoksnio lygmenimis [11]. Krūvininkų pernašos sluoksniai turi pasižymėti dideliu elektrocheminiu stabilumu bei aukšta stiklėjimo temperatūra ($>100\text{ }^{\circ}\text{C}$) [12].

Elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai yra tam, kad krūvininkai neišplistų į kitus sluoksnius ir nepasiektų priešingo krūvio elektrodo, kas sumažina prietaiso efektyvumą. Šie sluoksniai neleidžia krūvininkams išplisti kituose sluoksniuose ir užtikrina, kad rekombinacija įvyktų tik emisiniame sluoksnyje [4, 11].

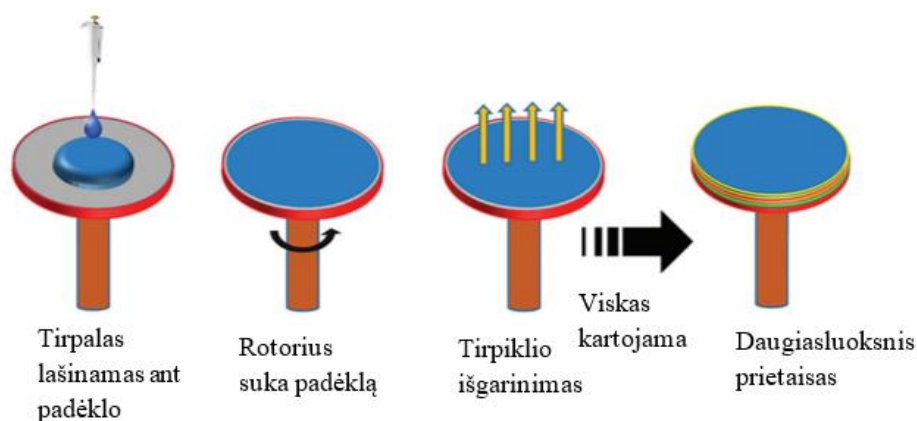
Emisiniame sluoksnyje įvyksta skylių ir elektronų rekombinacija, kurios metu yra išspinduliuojama šviesa. Emisiniame sluoksnyje naudojami organiniai mažamolekuliniai arba polimeriniai junginiai. Labai svarbu, kad naudojamos medžiagos pasižymėtų dideliu efektyvumu, ilga gyvavimo trukme bei spalvos grynumu. Gaminant spalvotus ekranus gali būti naudojami keli emisiniai sluoksniai [2, 11].

Katodas gali būti pagamintas iš metalų lydinio taip pat naudojami tokie metalai kaip baris, kalcis, aliuminis. Katodas turi pasižymėti žemu elektronų išlaisvinimo darbu ir atsparumu temperatūrai [2, 10].

1.2. Organinių sluoksnių gamybos būdai

Naudojama nemažai organinių sluoksnių gamybos būdų, tačiau suformuoti didelio ploto ir pigius prietaisus yra didelis iššūkis. Organinių sluoksnių formavimas priklauso nuo organinių medžiagų struktūros. Organinius sluoksnius lengviau suformuoti, kai naudojama ne mažamolekuliniai junginiai, o polimerinės medžiagos. Iš polimerinių medžiagų lengviau formuoti sluoksnius, ypač gaminant didelio ploto prietaisus. Taip pat yra naudojami ekonomiškiesni ir paprastesni sluoksnių liejimo būdai, tokie kaip sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo arba spausdinimas. Mažamolekulinių junginių sluoksniai dažniausiai formuojami vakuuminio garinimo būdu. Šis būdas gana sudėtingas gaminant didelio ploto prietaisus [2, 13].

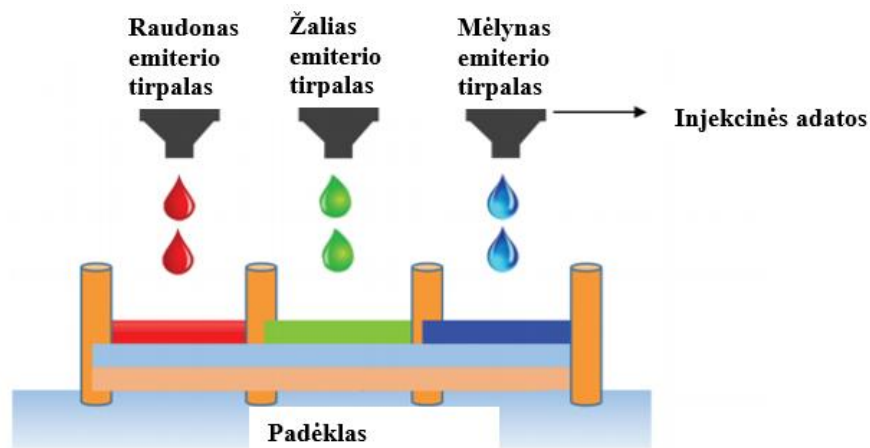
Sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo yra labai ekonomiškasis ir lengvas. Organinių junginių reikia ištirpinti kokiam nors tirpiklyje, kuriame jis gerai tirpsta, tada tam tikras tirpalo kiekis yra lašinamas ant padėklo, kuris pritvirtintas ant rotoriaus. Kai rotorius sukasi, tirpalas, veikiamas išcentrinės jėgos, pasiskirsto ant viso padėklo. Prieš dengiant kitus sluoksnius, nusodintas sluoksnis pakaitinamas arba paliekamas kambario temperatūroje, kad tirpiklio likutis išgaruotų. Tokiu pat principu dengiami ir kiti sluoksniai [13].



2 pav. Sluoksnių liejimas ant besisukančio padėklo. Modifikuota pagal [13]

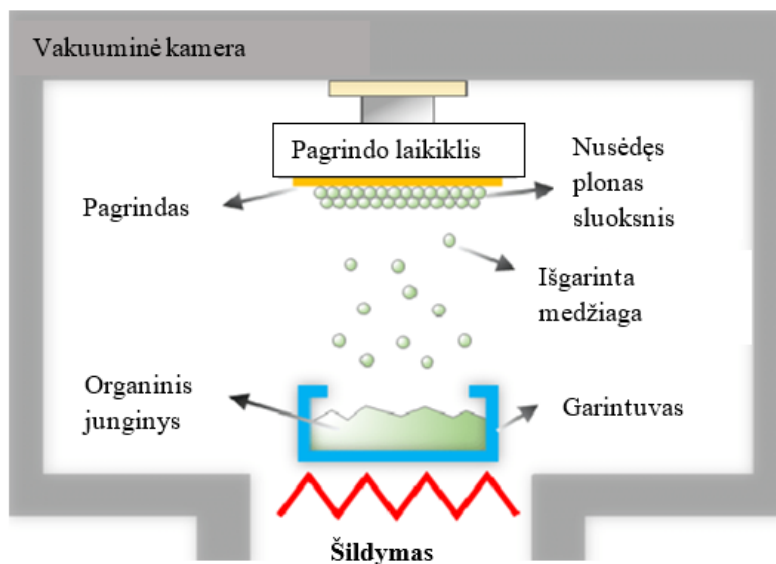
Sluoksnius liejant ant besisukančio padėklo susidaro nehomogeniniai sluoksniai, todėl labai sumažėja gaminamo prietaiso efektyvumas. Tai atsitinka dėl to, kad ant suformuoto sluoksnio lašinant kito sluoksnio tirpalą, jis gali tirpinti prieš tai suformuotą sluoksnį ir sluoksniai gali susimaišyti [13].

Spausdinimo technologija yra pigiausias OLED gamybos būdas. Ši technologija labai efektyvi ir sumažina gamybos sąnaudas, taip pat tinkama naudoti gaminant didelio ploto prietaisus, pavyzdžiui, dideliems televizorių ekranams, elektroninėms skelbimų lentoms. Šis metodas labai panašus į popieriaus spausdinimo mechanizmą [2]. Kaip ir rašaliniame spausdintuve, yra trys kasetės, galinčios vienu metu spausdinti tris skirtingas spalvas. Kasetės užpildytos elektroluminescenciniais polimeriniais tirpalais, kurie yra dengiami ant padėklo. Naudojamos polimerinės medžiagos, kurios atlieka skylių injekcinio, skylių pernašos ir emisinio sluoksnio funkcijas [13].



3 pav. OLED spausdinimo technologijos schema. Modifikuota pagal [13]

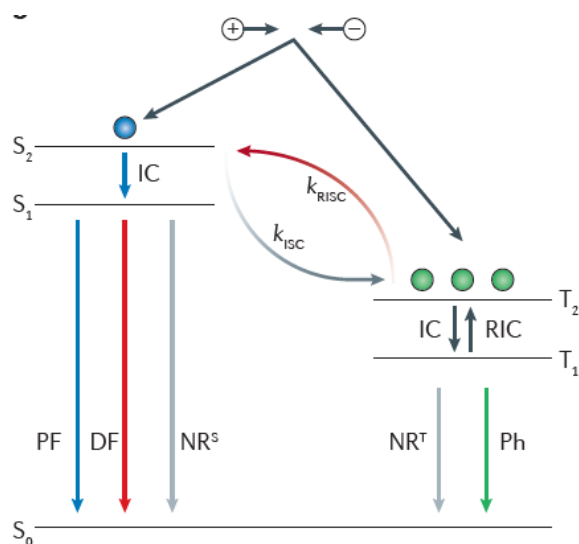
Vakuuminio garinimo technologija dažniausiai naudojama gaminti organinius sluoksnius, kuriuose naudojami mažos molekulinės masės junginiai. Organinės medžiagos vakuuminėje kameroje yra garinamos. Medžiagoms garuojant, jos plonu sluoksniu susikondensuoja ant atvėsinto pagrindo. Šis sluoksnių formavimo būdas gana riboto pritaikymo, nes proceso parametrai turi būti labai tikslūs, o šildymo procesas gana sudėtingas, todėl prietaisų gamybos kaina yra didesnė, lyginant su kitais formavimo būdais, taip pat vakuuminės kameros plotas riboja gaminamų prietaisų dydį. Šis būdas nėra tinkamas formuoti polimerinių medžiagų sluoksnius, tačiau suformuoti mažamolekulinių junginių sluoksniai yra homogeniški ir tinkami gaminti sudėtingiems daugiasluoksniams prietaisams [2].



4 pav. Vakuuminio garinimo schema. Modifikuota pagal [14]

1.3. Termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos mechanizmas

Medžiagos pasižyminčios termiškai aktyvuota uždelstąją fluorescencija (TADF) susilaukė didelio dėmesio dėl jų galimybių pasiekti apie 100 % vidinį kvantinį efektyvumą. Paprastai TADF molekulės turi susuktą konformaciją tarp elektronų donorinio (D) ir elektronų akceptorinio (A) fragmento [15].



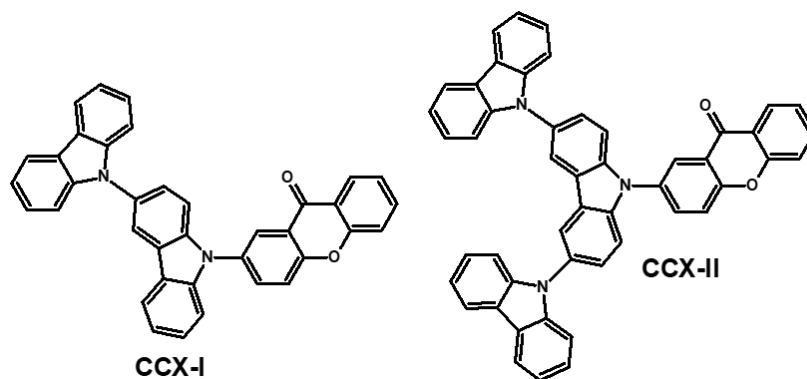
5 pav. TADF mechanizmas atsirandantis elektroliuminescencijos metu [16]

TADF mechanizmas galimas tik tokiu atveju, kai tarpas tarp T_1 ir S_1 energetinių lygmenų (ΔE_{ST}) yra labai mažas [17].

Prietaiso emisiniame sluoksnyje skylių ir elektronų rekombinacijos metu susidaro singletiniai ir tripletiniai eksitonai. Eksitonai vidinės konversijos (IC) būdu iš aukštesnio energetinio lygmens pereina į žemiausią energetinį lygmenį (singletai į S_1 , o tripletai į T_1), o T_1 lygmenyje sukaupti tripletiniai eksitonai dėl šiluminio aktyvavimo atgalinės interkombinacinės konversijos (rISC) proceso metu paverčiami į singletinius eksitonus ir pereina į S_1 energetinį lygmenį. Eksitonai, esantys singletinėje būsenoje S_1 energetiniame lygmenyje, pereina į pagrindinį S_0 energetinį lygmenį. Šio perėjimo metu įvyksta greitoji (PF) ir uždelstoji fluorescencija (DF) su skirtingomis gyvavimo trukmėmis bei singletų neradiacinis skilimas (NR^S) [16].

Naudojant fosforescencijos mechanizmą eksitonų perėjimai iš T_1 į S_0 yra galimi. Šio perėjimo metu įvyksta fosforescencinė emisija (Ph) ir tripletų neradiacinis skilimas (NR^T) [16].

Mokslinėje literatūroje paskelbti susintetinti mėlynos spalvos TADF emiteriai (**CCX-I** ir **CCX-II**), pasižymintys dideliu išoriniu kvantiniu efektyvumu [18]. Kaip donoras pasirinktas karbazolo fragmentas, o kaip akceptorius – ksantono fragmentas. Junginių struktūros pateiktos **6 pav.**

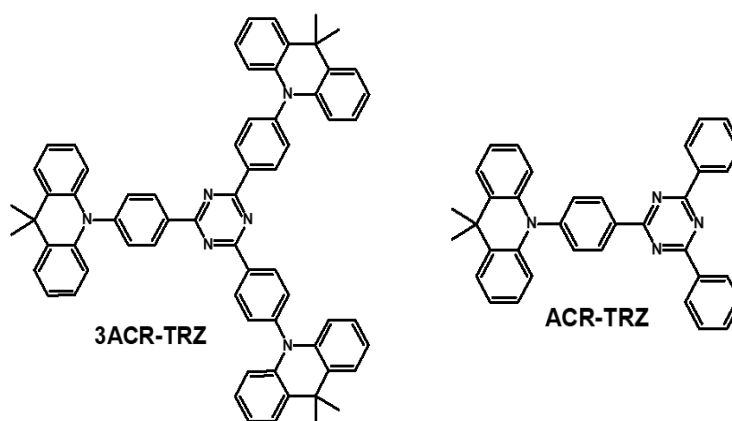


6 pav. Junginių **CCX-I** ir **CCX-II** struktūros

Nustatyta, kad susintetintų junginių **CCX-I** ir **CCX-II** tarpas tarp energetinių lygmenų HOMO ir LUMO yra labai mažas – 0,05 eV. Ši savybė būdinga junginiams, pasižymintiems termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija.

Emiterius **CCX-I** ir **CCX-II**, įterpus į 2,8-bis(difenilfosfinoksido)dibenzofuraną (PPF) matricą, gauta emisinė sistema, kurią panaudojus aktyviajame sluoksnyje suformuoti mėlynos spalvos OLED prietaisai, kurių išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 25,9 % [18].

Adachi'is su bendraautoriais pranešė apie efektyvius TADF emiterius (**3ACR-TRZ** ir **DMAC-TRZ**), savo struktūroje turinčius akceptorinį trifeniltriazino ir donorinius ditretbutildimetildihidroakridino fragmentus [19] Junginių struktūros pateiktos **7 pav.**



7 pav. Junginių **3ACR-TRZ** ir **DMAC-TRZ** struktūros

3ACR-TRZ ir **DMAC-TRZ** buvo panaudoti gaminant mėlynai žalios spalvos OLED prietaisus, kurių emisinį sluoksnį sudarė tik susintetinti junginiai. Pagamintų prietaisų maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 17,6 % [19].

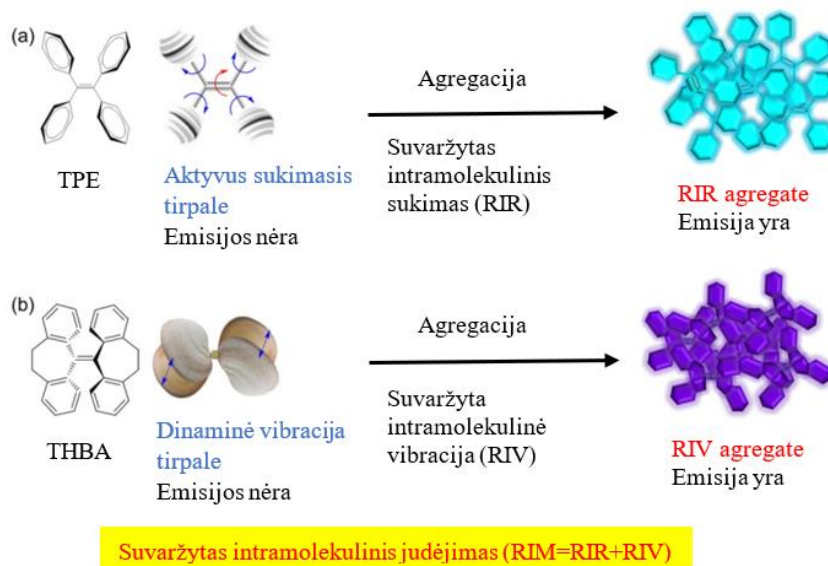
1.4. Agregacijos indukuota emisija

Dažnai didelės koncentracijos organinių junginių tirpaluose pasireiškia koncentracinis gesimas, kurio metu tirpalų liuminescencijos efektyvumas sumažėja. Šis reiškinio atsiradimas siejamas su agregatų formavimusi, todėl jis dar vadinamas agregacijos sukeltu gesimu (ACQ) [20]. Paprastai prietaisuose organinės medžiagos naudojamos plonų plėvelių pavidalu, todėl dėl ACQ efekto organinių junginių panaudojimas optoelektronikos prietaisų gamyboje tampa labai ribotas.

Siekiant pašalinti ACQ reiškinio problemą, svarbu sukurti liuminescencines medžiagas, kurių agregatai šviestų efektyviau negu jų tirpalai. 2001 m. Tang'as su grupe mokslininkų aprašė organinius junginius, kurių praskiesti tirpalai neemituoja arba stebima labai silpna emisija, o junginiams esant kietoje būsenoje ar agregatuose emisija padidėja [21]. Šis reiškinys buvo pavadintas agregacijos indukuota emisija (AIE) arba agregacijos indukuotu emisijos padidėjimu (AIEE). AIE atveju organinių junginių tirpalai nepasižymi emisija, tačiau emisija atsiranda tirpalus agreguojant, o AIEE atveju organinių junginių tirpalai pasižymi silpna fluoroforo emisija, kuri padidėja organinių junginių tirpalus agreguojant [22].

Viena iš AIE reiškinio priežasčių yra suvaržytas intramolekulinis judėjimas (RIM), apimantis tokius mechanizmus, kaip suvaržytas intramolekulinis sukimasis (RIR) ir suvaržyta intramolekulinė

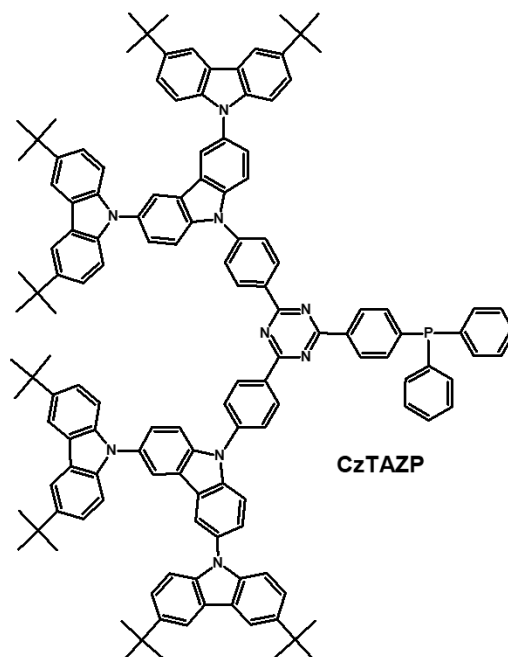
vibracija. (RIV). Sužadinus organinių junginių tirpalus, junginiai, turintys laisvai besisukančias grupes arba grupes, galinčias vibruoti, judėdami sunaudoja sužadavimo metu gautą energiją, todėl įvyksta emisijos gesimas. Tokiems junginiams agreguojantis pasireiškia RIM efektas. Dėl šio reiškinio junginių emisija padidėja, nes molekulių struktūra ir tarpmolekulinė π - π sąveika yra suvaržyta [20].



8 pav. RIR ir RIV procesai. Modifikuota pagal [20]

Sraigto formos tetrafeniletenas (TPE), dėl jo struktūroje esančių fenilo pakaitų, kurie gali sukis, tirpale emisijos neskleidžia, bet įvykus agregacijai ir pasireiškus RIR efektui junginys liuminescuoja (5 pav. (a)). Kriauklės pavidalo 10,10',11,11'-tetrahydro-5,5'-bidibenzo[a, d][7]-anulenilidenas (THBA) taip pat pasižymi AIE, nes jo tirpalai nepasižymi emisija, kuri atsiranda agregatuose dėl intramolekulinės vibracijos suvaržymo (RIV) [23].

Literatūroje paskelbta apie efektyvius OLED prietaisus, kurių emisiniam sluoksniui panaudotos medžiagos, pasižyminčios agreguota indukuota emisija. Grupė mokslininkų susintetino junginį savo struktūroje turintį keletą donorinių karbazolo fragmentų ir akceptorinį triazino fragmentą [24]. Susintetinto junginio **CzTAZP** struktūra pateikta **9 pav.**



9 pav. Junginio **CzTAZP** struktūra

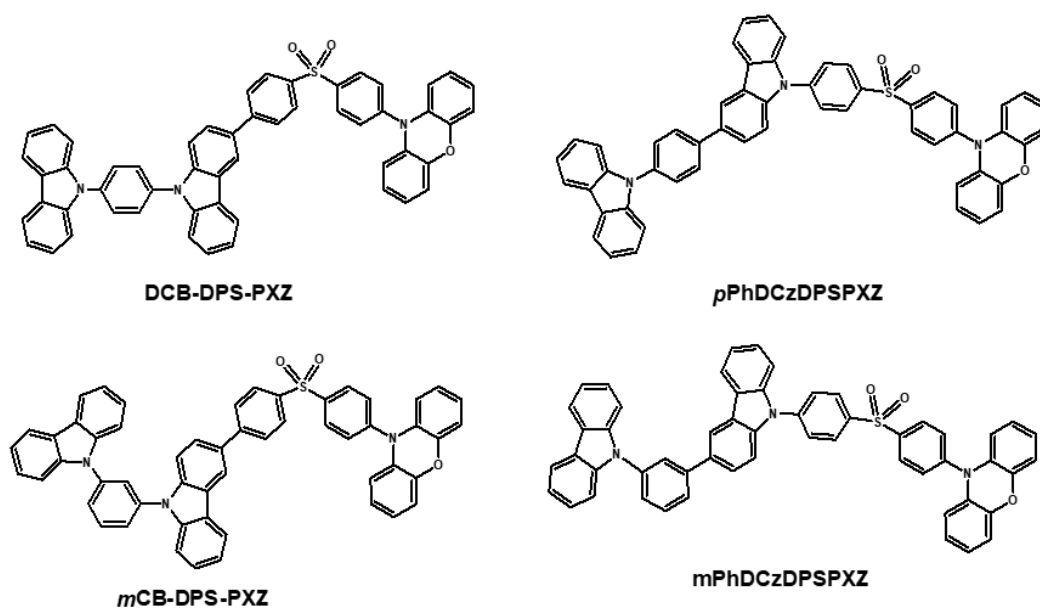
Susintetintas junginys praskiestame tetrahydrofurano (THF) tirpale pasižymėjo mažu mėlynos spalvos fluorescenciniu kvantiniu efektyvumu – 3,7 %, tačiau išmatavus junginio sluoksnio kvantinį efektyvumą, nustatyta, kad jis padidėjo iki 81 %. Siekiant įsitikinti, kad junginys pasižymi AIE, buvo tiriamos junginio fluorescencinės savybės THF / vandens mišiniuose esant dideliame vandens kiekiui. Atlikus tyrimą nustatyta, kad fluorescencija, į gryną junginio THF tirpalą įpylus vandens, padidėjo. Labai didelis fluorescencijos (FL) padidėjimas buvo stebimas padidinus vandens kiekį iki 70 % ir daugiau. Tai rodo, kad **CzTAZP** junginiui būdingos AIE savybės. Atsižvelgiant į puikias fluorescencines savybes buvo suformuotas OLED prietaisas, kuriame susintetintas **CzTAZP** junginys panaudotas emisiniame sluoksnyje. Suformuotas prietaisas pasižymėjo žalios spalvos spinduliuote ir aukštu išoriniu kvantiniu efektyvumu, kuris siekė 9,4 % [24].

1.5. Agreguota indukuota uždelstoji fluorescencija

Terminiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos medžiagos laikomos perspektyviais trečios kartos OLED emiteriais, tačiau yra keletą dalykų ribojančių šių emiterių taikymą. Nemažą dalį TADF emiterių efektyvumo riboja ACQ reiškinys. Dėl šios priežasties, siekiant sumažinti ACQ efektą, susintetintos TADF medžiagos turi būti įterptos į matricą, kas apsunkina prietaisų gamybą bei padidina gamybos sąnaudas. OLED, pasižymintys agreguota indukuota emisija, skleidžia silpną emisiją tirpaluose, tačiau tirpalą agreguojant emisija ženkliai padidėja. Dauguma AIE emiterių emisijai gali panaudoti tik singletinius eksitonus (S_1), todėl vidinis kvantinis efektyvumas gali siekti tik 25 %. Paprastai AIE molekulių konfigūracija yra susukta, kad susilpnintų intramolekulinę sąveiką ir agreguotoje būsenoje slopintų eksitono anihilaciją. Tokia AIE molekulinė konfigūracija atitinka TADF medžiagų projektavimo principą, todėl fluorescencinių emiterių, turinčių AIE ir TADF savybes, kūrimas tampa perspektyvia efektyvių OLED strategija [25]. Šis mechanizmas vadinamas agreguota indukuota uždelstąja fluorescencija (AIDF).

Literatūroje paskelbta apie efektyvius OLED, kurių emisinį sluoksnį sudaro medžiagos, pasižyminčios agreguota indukuota uždelstąja fluorescencija. Kinijos mokslininkų grupė susintetino keturis junginius (**DCB-DPS-PXZ**, **mCP-DPS-PXZ**, **pPhDCzDPSPXZ** ir **mPhDCzDPSPXZ**) savo

struktūroje turinčius fenoksazino, karbazolo ir difenilsulfono fragmentus [26]. Junginių struktūros pateiktos **10 pav.**



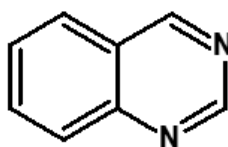
10 pav. Junginių **DCB-DPS-PXZ**, **mCP-DPS-PXZ**, **pPhDCzDPSPXZ** ir **mPhDCzDPSPXZ** struktūros

Susintetinti junginiai pasižymi aukštomis terminio skilimo temperatūromis, kurios yra intervale 484–528 °C bei aukštomis stiklėjimo temperatūromis 160–173 °C. Ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu nustatyta, kad susintetintų junginių tarpas tarp energetinių lygmenų yra intervale 0,03–0,08 eV. Atlikus fotofizikinių savybių tyrimą nustatyta, kad junginiai fluorescuoja mėlynai žalioje spektro dalyje. Siekiant ištirti junginių AIE savybes buvo užrašyti fluorescencijos spektrai THF / vandens mišiniuose didinant vandens kiekį. Nustatyta, kad padidinus vandens kiekį junginių **pPhDCzDPSPXZ** ir **mPhDCzDPSPXZ** THF / vandens tirpaluose iki 90 %, fluorescencijos intensyvumas padidėjo 6,4–6,7 karto. Tai įrodė, kad junginiai **DCB-DPS-PXZ**, **mCP-DPS-PXZ**, **pPhDCzDPSPXZ** ir **mPhDCzDPSPXZ** pasižymi AIE savybėmis. Taip pat buvo užrašytos susintetintų junginių gesimo kreivės, kurios parodė, kad junginių emisija susideda iš greitosios ir uždelstosios fluorescencijos. Tai patvirtina, kad junginiai pasižymi TADF savybėmis.

Atsižvelgiant į geras termines, elektrochemines ir fotofizikines savybes junginiai **DCB-DPS-PXZ**, **mCP-DPS-PXZ**, **pPhDCzDPSPXZ** ir **mPhDCzDPSPXZ** buvo panaudoti OLED prietaisų emisiniame sluoksnyje. Nustatyta, kad pagamintų prietaisų maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 18,1 %. Todėl galima daryti išvadą, kad suderinus TADF ir AIE galima sukurti efektyvius OLED prietaisus [26].

1.6. Chinazolinfragmentus turintys junginiai

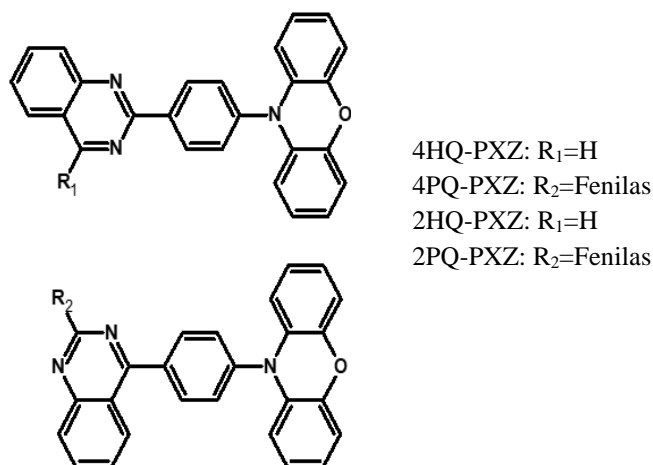
Kuriant naujas TADF medžiagas labai svarbu atrasti tokius akceptorinius fragmentus, kurie būtų lengvai prieinami. Visai neseniai pirmą kartą pristatytas paprastas ir efektyvus akceptorinis chinazolino fragmentas. Chinazolinai yra plokščias aromatinis heterociklinis junginys, sudarytas iš benzeno ir pirimidino žiedų [15].



11 pav. Chinazolino struktūra

Chinazolinas pasižymi geromis akceptorinėmis savybėmis, tačiau iki šiol OLED gamyboje šis junginys naudojamas labai mažai. Yra žinoma, kad chinazolino junginiai panaudoti raudonos ir oranžinės spalvos fosforescuojančiuose OLED prietaisuose.

B. Li'is su bendraautoriais susintetintino keturis junginius **4HQ-PXZ**, **4PQ-PXZ**, **2HQ-PXZ** ir **2PQ-PXZ**, turinčius akceptorinį chinazolino fragmentą [15, 27]. Šie keturi susintetinti junginiai skyrėsi pakaitais ir jų padėtimi. Nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymėjo susukta molekuline konfigūracija bei mažu ΔE_{ST} (0,09–0,22 eV) tarp singletinės krūvio pernašos (1CT) ir tripletinės lokaliai sužadintos (3LE) būsenos. Junginiai pasižymėjo aukštomis fotoluminescencinėmis kvantinėmis išeigomis (67,5–81,0 %), o junginius panaudojus OLED prietaisuose išorinis kvantinis efektyvumas siekė iki 20 %. Taip pat buvo nustatyta, kad asimetrinė chinazolino struktūra suteikia galimybes keisti fotofizikines savybes ir prietaiso veikimą [15, 27].

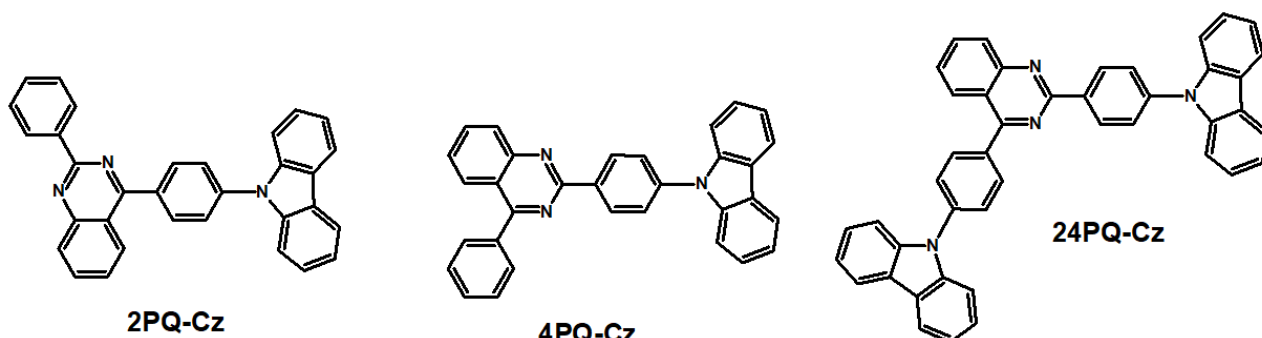


12 pav. Junginių **4HQ-PXZ**, **4PQ-PXZ**, **2HQ-PXZ** ir **2PQ-PXZ** cheminės struktūros

Suformavus OLED, junginys **2PQ-PXZ** pasižymėjo didžiausiu išoriniu kvantiniu efektyvumu (EQE), kuris siekė 20,5 %. Šiam junginiui būdinga žalios spalvos emisija. Junginys **4PQ-PXZ** pasižymėjo geltonai žalios spalvos emisija, o EQE siekė 17,6 %. Šie rezultatai rodo, kad asimetriniai chinazolino junginiai gali būti panaudoti efektyvių TADF medžiagų kūrime, kurių elektroluminescencines savybes galima lengvai keisti, keičiant pakaitus arba jų padėtį [15].

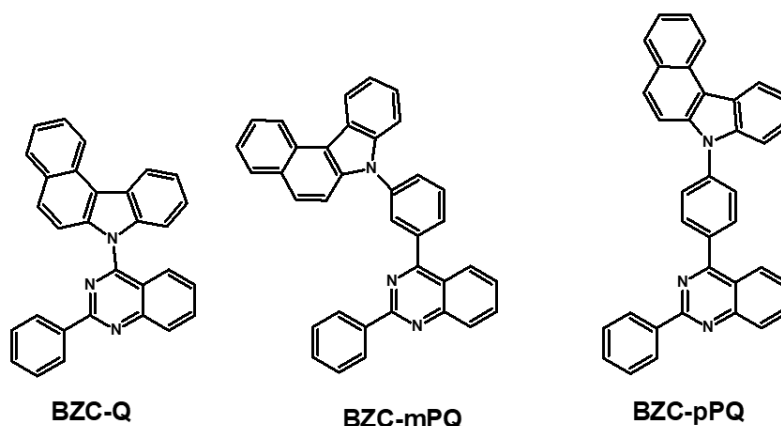
Literatūroje taip pat paskelbtas ir kitas B. Li'is ir bendraautorių straipsnis, kuriame aprašyta apie stabilius mėlynos spalvos TADF emiterius, kurių struktūra sudaryta iš akceptorinio chinazolino ir donorinio karbazolo fragmento [27]. Tyrimo metu buvo susintetinti trys junginiai **2PQ-Cz**, **4PQ-Cz** ir **24PQ-Cz**. Junginių struktūros pateiktos **13 pav.** Šios trys medžiagos skyrėsi fenilo pakaitų padėtimi ir donorinių karbazolo grupių skaičiumi. Junginys **24PQ-Cz**, lyginant su **2PQ-Cz** ir **4PQ-Cz**, pasižymėjo aukštesniais HOMO ir LUMO energetiniais lygmenimis. Tai lėmė kitokia asimetrinė junginio struktūra, kuri sudaryta iš akceptorinio ir dviejų donorinių fragmentų (D-A-D). Šie rezultatai parodė, kad asimetrinė D-A-D struktūra yra labai svarbi derinant HOMO ir LUMO energetinius

lygmenis, kas palengvina skylių ir elektronų injekciją elektroliuminescenciniuose prietaisuose. Taip pat tyrimo metu nustatyta, kad junginys **24PQ-Cz**, turintis asimetrinę D-A-D tipo struktūrą, pasižymėjo didesniu išoriniu kvantiniu efektyvumu, lyginant su **2PQ-Cz** ir **4PQ-Cz** junginiais [27].



13 pav. Junginių **2PQ-Cz**, **4PQ-Cz** ir **24PQ-Cz** cheminės struktūros

Chinazolino fragmentas taip pat buvo panaudotas sintetinant bipolinius organinius junginius skirtus fosforescuojantiems OLED. J. Y. Lee'is su bendraautoriais susintetino tris stabilius junginius (**BZC-Q**, **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ**), turinčius benzokarbazolo ir chinazolino fragmentus [28]. Nustatyta, kad junginiai **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ**, turintys fenilo tiltelį tarp benzokarbazolo ir chinazolino fragmentų, pasižymėjo geresnėmis savybėmis nei junginys **BZC-Q**, kurio struktūroje benzokarbazolas yra tiesiogiai sujungtas su chinazolino fragmentu [28].



14 pav. Junginių **BZC-Q**, **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** cheminės struktūros

Nustatyta, kad susintetintiems junginiams būdingos aukštos stiklėjimo temperatūromis, kurios yra daugiau nei 100 °C. Junginių stiklėjimo temperatūrai įtakos turėjo jų molekulinės struktūros skirtumai. Junginiai savo struktūroje turintys fenilo tiltelį tarp akceptorinio ir donorinio fragmento pasižymėjo aukštesnėmis stiklėjimo temperatūromis. Taip pat stiklėjimo temperatūrų skirtumus lėmė ir donorinio fragmento padėtis. Junginių **BZC-Q**, **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 103, 108 ir 118 °C. Nustatytos ir susintetintų junginių 5 % masės nuostolių temperatūros ($T_{des} - 5\%$), kurios buvo didesnės nei 370 °C.

Dėl aukštų stiklėjimo temperatūrų ir mažo tarpo tarp HOMO ir LUMO lygmenų buvo pagaminti oranžinės spalvos fosforescenciniai OLED prietaisai. Junginių **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** prietaisų srovės tankis ir skaistis buvo didesnis nei **BZC-Q** junginio, tačiau prietaisų su junginiu **BZC-Q** kvantinis efektyvumas (QE) buvo didžiausias. **BZC-Q**, **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** prietaisų

maksimalius kvantinis efektyvumas buvo atitinkamai 12,7%, 10,5% ir 11,5%. Nors prietaise **BZC-Q** skylių ir elektronų srovės tankiai maži, jie buvo subalansuoti emisiniame sluoksnyje, kas ir padidino oranžinių fosforescuojančių OLED kvantinį efektyvumą. Gana mažą prietaiso **BZC-mPQ** kvantinį efektyvumą nulėmė labai didelis skylių ir elektronų srovės tankių skirtumas. Susintetinti junginiai dėl bipolinio krūvio pernešimo pasižymėjo didesniu kvantiniu efektyvumu lyginant su junginiu 4,4'-bis (N-karbazolil) -1,1'-bifenilas (CBP), kuris yra vienas iš plačiausiai naudojamų emiterių fluorescenciniams ir fosforescenciniams šviesos diodams ir jo kvantinis efektyvumas siekia 9,6 %.

Taip pat buvo įvertintas prietaisų eksploatavimo laikas. Nustatyta, kad junginių **BZC-Q**, **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** eksploatavimo laikas yra atitinkamai 176 h, 401 h ir 379 h, iki 80 % pradinio skaisčio. **BZC-mPQ** ir **BZC-pPQ** prietaisų eksploatavimo laikas buvo daugiau nei du kartus didesnis nei **BZC-Q** įrenginio, o lyginant su 4,4'-Bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilu (CBP) – 30 kartų ilgesnis. CBP eksploatavimo laikas tomis pačiomis bandymo sąlygomis buvo tik 11 h. Eksploatavimo laikas galėjo padidėti dėl prailgintos aromatinės benzokarbazolo ir chinazolino struktūros, kuri elektrinio veikimo metu gali stabilizuoti molekulę, o tai sumažina junginių degradaciją ir dėl to pailgėja eksploatavimo laikas. Didelę įtaką eksploatavimo laikui turi fenilo tiltelis, esantis tarp benzokarbazolo ir chinazolino fragmentų. Tyrimo metu pastebėta, kad junginių, turinčių fenilo tiltelį, eksploatavimo laikas yra žymiai didesnis nei junginio, kuriame benzokarbazolas tiesiogiai sujungtas su chinazolino fragmentu [28].

1.7. Literatūros apibendrinimas

Tobulėjant technologijoms organinių junginių panaudojimas OLED gamyboje vis dar išlieka aktuali tema. Didėjant šių prietaisų poreikiui labai svarbu susintetinti tokias medžiagas, kurių gamyba būtų pigi, o pagaminti prietaisai būtų efektyvūs ir ilgaamžiai.

Iš literatūros apžvalgos galima matyti, kad chinazolino fragmentas pasižymi geromis akceptorinėmis savybėmis ir gali būti puikiai pritaikytas kuriant naujas TADF medžiagas. Atlikus literatūros analizę pastebėta, kad junginiai, kuriuose donorinės grupės prie akceptorinio fragmento yra prijungtos per fenilo tiltelį, pasižymi geresnėmis savybėmis nei junginiai, kuriuose donoriniai fragmentai yra tiesiogiai prijungti prie akceptoriaus. Atsižvelgiant į literatūroje aprašytus junginius, sumodeliuoti junginiai, savo struktūroje turintys akceptorinį chinazolino fragmentą ir donorinius ditretbutilkarbazolo, ditretbutildimetildihidroakridino ir ditretbutilfentiazino fragmentus.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

2.1.1. Tyrimų atlikimo metodikos

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Magnetinio protonų rezonanso spektrai (^1H BMR) užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS). Spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl_3) ir dimetilsulfoksido (DMSO) tirpaluose.

Masių spektroskopija

Susintetintų junginių masių spektrai užrašyti *Waters SQ Detector 2* masės spektrometru (jonizacija 20 eV elektronų srautu).

Lydomosi temperatūros nustatymas

Medžiagų lydomosi temperatūros nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu. Kaitinimo greitis $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Medžiagų šiluminiai virsmai buvo tiriami azoto aplinkoje *TA Instruments Q2000* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru. Kaitinimo ir šaldymo greitis $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė atlikta *TA Instruments Q50* aparatu azoto aplinkoje, kaitinant $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/VIS)

Junginių tirpalų (10^{-4} M koncentracijos) sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Perkin Elmer Lambda 25* spektrofotometru.

Ciklinė Voltamperometrija (CV)

CV matavimai buvo atlikti naudojant *Autolab Type III* potenciostatą. Bandymams naudota 0,5 M tetrabutilamonio perchlorato tirpalas sausame dichlormetane, kambario temperatūroje, skenavimo greitis 50 mV/s. Potencialai išmatuoti naudojant trijų elektrodų celę, kurią sudaro sidabro palyginamasis elektrodas, darbinis anglies elektrodas ir pagalbinis platinos elektrodas. Kalibravimui buvo panaudota standartinė ferocenas / ferocenas⁺ (FC / FC⁺) redokso sistema.

Fotoelektronų emisijos spektroskopija

Susintetintų junginių sluoksnių jonizacijos potencialai (IP^{EP}) išmatuoti fotoelektronų emisijos spektroskopijos metodu [29]. Fotoelektronų emisijos spektrų registravimui junginių sluoksniai buvo ruošiami ant švaraus padėklo liejimo būdu. Į bandinio substratą buvo tiekama neigiama 300 V

įtampa. Mėginiams apšviesti monochromatine šviesa panaudotas UV deuterio šviesos šaltinis *ASBN-D130-CM* ir *CM110 1/8 m* monochromatorius.

Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Bandinių praskiestų dimetilformamido (DMF), tetrahidrofurano (THF), tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh instruments FLS 980* fluorimetru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ matuojamas nm. Matavimai atlikti kambario temperatūroje.

OLED prietaisų formavimas

Elektroliuminescenciniai spektrai išmatuoti *Avantes AvaSpec-2048XL* spektrometru. Sluoksniams garinti buvo naudojama *MB EcoVap4G* įranga. Vakuuminio garinimo būdu ant švaraus stiklo, esant 2×10^{-6} mbar vakuumui, buvo paruošti OLED organiniai ir metalo sluoksniai. Tankio-įtampos ir skaisčio-įtampos matavimai atlikti naudojant kalibruotą *PH100-Si-HA-D0* fotodiodą, *Keithley 6517B* elektrometrą, *Keithley 2400C* šaltinio matavimo prietaisą ir detektorių *IIS-LINK*. Visi matavimai atlikti ore kambario temperatūroje. Pagamintų prietaisų maksimalus srovės (η_c , Cd/A) ir galios (η_p , lm/W) efektyvumas ir išorinis kvantinis efektyvumas (EQE, %) buvo apskaičiuoti naudojantis formulėmis (1), (2), (3):

$$\eta_c = \frac{L}{j}; \quad (1)$$

$$\eta_p = \frac{\pi \cdot L}{j \cdot U}; \quad (2)$$

$$EQE = \frac{5000}{(h\nu) \cdot f(\lambda)}; \quad (3)$$

čia: L – skaistis;

j – srovės tankis;

U – įtampa;

$h\nu$ – emisijos fotono energija;

$f(\lambda)$ – liuminescencijos „suvokimo“ funkcija, apibūdinanti, kaip žmogaus akys supranta spalvų švytėjimo intensyvumą.

Prietaisus pagamino ir matavimus atliko Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjas Matas Gužauskas.

2.1.2. Naudotos medžiagos 2-Aminobenzofenonas (Sigma-Aldrich), $C_{13}H_{11}NO$, 98 %.

3,5-Dibrombenzaldehydas (Fluorochem), $C_7H_4Br_2O$, 99 %.

3,5-Difluorbenzaldehydas (Fluorochem), $C_7H_4F_2O$, 98 %.

2,7-Di-tret-butyl-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas (FMTC), $C_{23}H_{31}N$.

15-Kraun-5-eteris (Fluorochem), $C_{10}H_{20}O_5$, 98 %.

Acetonas, (Eurochemicals), (C_3H_6O) , 99,8 %.

Amonio acetatas (Sigma-Aldrich), $C_2H_7NO_2$, ≥ 97 %.

Cezio karbonatas (Sigma-Aldrich), Cs_2CO_3 , 90 %.

Deuteriuotas chloroformas (Sigma-Aldrich), CHCl_3 , 99.8 %.

Dichlormetanas (DCM) (Eurochemicals), CH_2Cl_2 , 99 %.

Dimetilformamidas (DMF) (Eurochemicals), $\text{C}_3\text{H}_7\text{NO}$.

Dimetilsulfoksidas (DMSO) (Eurochemicals), $\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$.

Ferocenas, (Sigma-Aldrich), $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{Fe}$, 98 %.

I-propanolis (Sigma-Aldrich), $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$, 99 %.

n-Heksanas, (Eurochemicals), (C_6H_{14}), 99,9%.

Natrio hidridas (Sigma-Aldrich), NaH , 60 %.

Natrio sulfatas (Eurochemicals), Na_2SO_4 , 99 %.

Natrio tret-butoksidas (Sigma-Aldrich), $\text{C}_4\text{H}_9\text{NaO}$, 97 %.

Paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas) (Sigma-Aldrich), $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, 99 %.

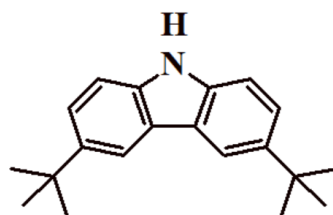
Tetrabutilamonio hidrogensulfatas, (Sigma-Aldrich), $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{S}$, 97%.

Tetrahidrofuranas (THF), (Eurochemicals), $\text{C}_4\text{H}_8\text{O}$, 99 %.

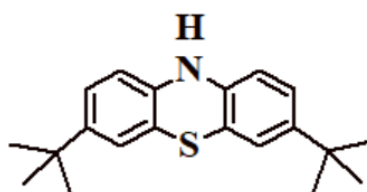
Toluenas bevandenis (Sigma-Aldrich), $\text{C}_6\text{H}_5\text{CH}_3$, 99,8 %.

Vario (II) chloridas (Sigma-Aldrich), CuCl_2 , 90 %.

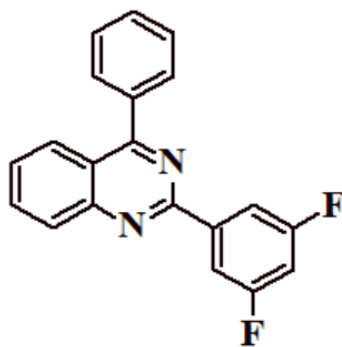
2.1.3. Eksperimentų metodikos



3,6-Di-tret-butylkarbazolas susintetintas pagal žinomą metodiką [30].



3,7-Di-tret-butilfentiazinas susintetintas pagal žinomą metodiką [31].

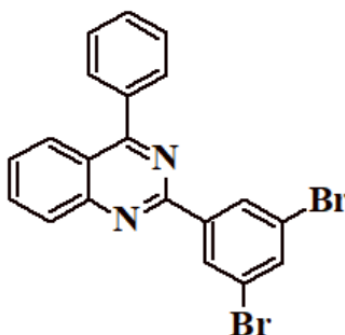


2-(3,5-Difluorofenil)-4-fenilchinazolininas (K1)

0,8 g (0,0056 mol) 3,5-Difluorobenzaldehido, 1,11 g (0,0056 mol) 2-aminobenzofenono, 1,3 g (0,0169 mol) amonio acetato ir 1,52 g (0,0113 mol) vario (II) chlorido buvo ištirpinta 10 ml *i*-propanolio. Reakcija vykdyta 83 °C temperatūroje 24 val. Po reakcijos mišinys buvo atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Iškritusios nuosėdos nufiltruotos stikliniu filtru praplaunant vandeniu, vario (II) chlorido ir amonio acetato likučių pašalinimui. Gauta medžiaga išdžiovinta džiovinimo spintoje. Gauti šviesiai geltonos spalvos milteliai. Išeiga 78 % (1,389 g). MM=318,32 g/mol, **C₂₀H₁₂F₂N₂**.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.28 – 8.22 (m, 2H), 8.16 (d, *J* = 9.1 Hz, 2H), 7.96 – 7.84 (m, 3H), 7.61 (dd, *J* = 9.5, 6.6 Hz, 4H), 6.94 (tt, *J* = 8.6, 2.4 Hz, 1H).

MS: m/z 319 [(M+H)⁺].

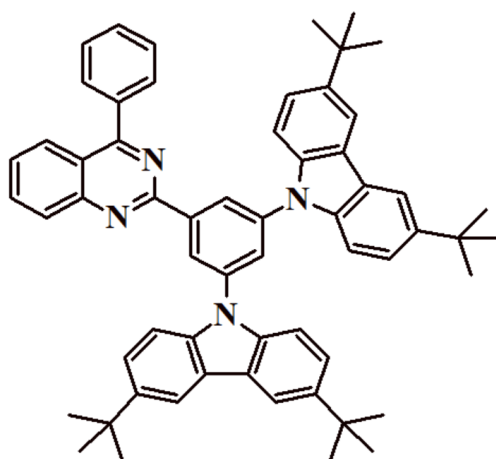


2-(3,5-Dibromofenil)-4-fenilchinazolininas (K2)

Sintezė ir gryninimas atlikta pagal **K1** junginio metodiką, tik vietoj 3,5-difluorobenzaldehido buvo naudotas 3,5-dibromobenzaldehidas. Gauti gelsvos spalvos milteliai. Išeiga 76% (1,02 g), MM=440,14 g/mol, **C₂₀H₁₂F₂N₂**.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.80 (s, 1H), 8.19 – 8.11 (m, 2H), 7.92 (dd, *J* = 13.6, 5.7 Hz, 2H), 7.87 (d, *J* = 3.5 Hz, 1H), 7.78 (s, 2H), 7.61 (dd, *J* = 13.3, 5.6 Hz, 4H).

MS: m/z 441 [(M+H)⁺].

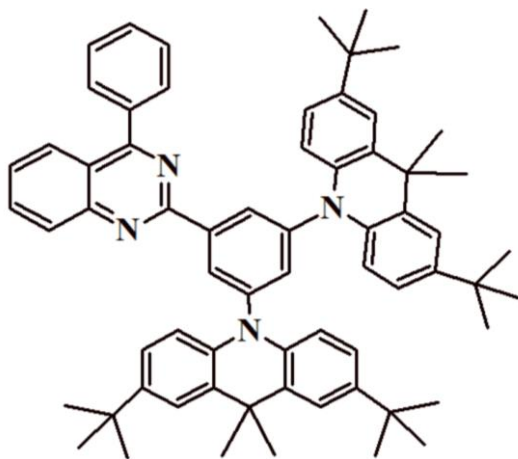


1-(4-Fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butylkarbazolas) (SV1)

0,48 g (0,0017 mol) 3,6-Di-tret-butylkarbazolo, 0,25 g (0,00079 mol) **K1** ir 0,51 g (0,0016 mol) Cs_2CO_3 buvo ištirpinti bevandeniame DMF (30 ml). Reakcija vyko tirpiklio virimo temperatūroje 12 val. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Po to mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas su chloroformu. Gautas ekstraktas išdžiovintas Na_2SO_4 , neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas. Gautas junginys išgrynintas chromatografinės kolonėlės metodu, naudojant eliuentą heksaną. Gauti geltonos spalvos kristalai. Išėja 34 % (0,246 g). $\text{MM}=836,48$ g/mol, $\text{C}_{60}\text{H}_{60}\text{N}_4$. $T_{\text{lyd}} = 180$ °C.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.18 (d, $J = 7.1$ Hz, 2H), 8.09 (t, $J = 7.5$ Hz, 2H), 8.00 (s, 4H), 7.87 – 7.69 (m, 4H), 7.53 (dd, $J = 9.5, 6.3$ Hz, 3H), 7.38 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 7.25 (d, $J = 8.5$ Hz, 4H), 6.86 (t, $J = 8.5$ Hz, 1H), 1.37 (s, 36H).

MS: m/z 836 [M^+].



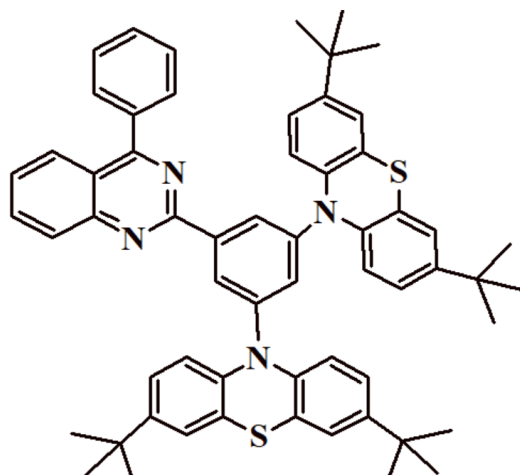
1-(4-Fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butyl-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) (SV2)

0,58 g (0,0028 mmol) 2,7-Di-tret-butyl-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 0,22 g (0,0007 mol) **K2** ir 0,31 g (0,0028 mol) Na-tret-BuO buvo suberta į Šlenko kolbą ir degazuojama. Tada sulašinta 12 ml tolueno ir mišinys buvo dar kartą degazuojamas. Po to įberta 0,042 g (0,00007 mol) paladžio (0) tetrakis(trifenilfosfinas). Reakcija vyko argono aplinkoje, 110 °C temperatūroje, 2 val. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Po to mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas chloroformu. Gautas ekstraktas išdžiovintas Na_2SO_4 , neorganinės nuosėdos

nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas. Gautas junginys išgrynintas chromatografinės kolonėlės metodu, naudojant eliuenta heksaną. Gauti geltonos spalvos kristalai. Išeiga 21 % (0,1 g), MM=920,56 g/mol, **C₆₆H₇₂N₄**. T_{lyd} = 233 °C.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.93 (s, 2H), 8.11 (s, 2H), 7.89-7.84 (s, 4H), 7.56 (s, 4H), 7.48 (d, J = 7.6 Hz, 3H), 7.04 (s, 4H), 6.95 (s, 3H), 6.57 (d, J = 8.1 Hz, 2H), 1.72 (s, 48H).

MS: m/z 922 [(M+H)⁺].



1-(4-Fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 7'-di-tret-butilfentiazinas) (SV3)

0,73 g (0,0012 mol) 3,7-Di-tret-butilfentiazino ištirpinta 15 ml dimetilformamido (DMF) ir įberta 0,113 g (0,0047 mol) natrio hidrido ir 0,3 g (0,0009 mol) **K1**. Reakcija vyko 100 °C temperatūroje 48 val. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Iškritusios tamsiai žalios spalvos nuosėdos nufiltruotos stikliniu filtru. Nuosėdos ištirpintos dichlormetane. Gautas tirpalas buvo džiovinamas Na₂SO₄, neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas. Gautas junginys buvo gryninamas chromatografinės kolonėlės metodu, naudojant eliuentą heksaną. Gauta rožinės spalvos medžiaga, kurią iškristalinus iš acetono susidarė gelsvos spalvos kristalai. Išeiga 23 % (0,194 g). MM=900,43 g/mol, **C₆₀H₆₀N₄S₂**. T_{lyd} = 144 °C.

¹H NMR (400 MHz, DMSO) δ 8.39 (s, 1H), 7.71 (s, 2H), 7.13 (d, J = 2.1 Hz, 3H), 7.02 – 6.88 (m, 11H), 6.75 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.62 (d, J = 8.3 Hz, 2H), 6.02 (d, J = 7.5 Hz, 3H), 1.27 – 1.09 (m, 36H).

MS: m/z 901 [(M+H)⁺].

2.2. Rezultatai ir jų aptarimas

2.2.1. Sintezė

Akceptorinis chinazolinfragmentas visai neseniai pradėtas taikyti TADF emiteriuose. Chinazolinai yra plokščias aromatinis heterociklinis junginys, turintis kondensuotą benzeno ir pirimidino žiedo struktūrą. Dėl konjuguotos ir kondensuotos struktūros chinazolino junginiai pasižymi geromis fotofizikinėmis savybėmis. Taip pat nustatyta, kad asimetrinė chinazolino junginių struktūra suteikia daug galimybių keisti elektroluminescencines savybes ir prietaiso veikimą [15].

Fentiazinas [32], akridinas [33], ir jų dariniai pasižymi stipriomis donorinėmis savybėmis [32, 33]. Fentiazinas, akridinas, karbazolas ir jų dariniai labai plačiai taikomi organinių junginių, skirtų OLED gamybai, sintezėje [5].

Fentiazinas yra aromatinis heterociklinis junginys, savo struktūroje turintis azoto ir sieros atomus. Dėl struktūroje esančio sieros atomo, fentiazinas ir jo dariniai dažniausiai naudojami kaip skyles ir (arba) elektronus transportuojančios medžiagos fotovoltiniuose įrenginiuose ir plonasluoksniuose tranzistoriuose [34, 35]. Fentiazinas pasižymi stipriomis donorinėmis savybėmis, todėl jis dažniausiai naudojamas gaminant žalią ir raudoną spalvą skleidžiančius emiterius, o mėlynos spalvos emiterių kūrimas, naudojant fentiazino fragmentą, yra sudėtingas [35].

Karbazolas ir jo dariniai yra labai plačiai naudojami organinių šviesos diodų gamyboje. Karbazolo aromatinė struktūra užtikrina terminį ir cheminį stabilumą, taip pat prie jo galima lengvai prijungti įvairius pakaitus [36]. Karbazolo fragmentą turintys junginiai pasižymi intensyvia elektroluminescencija, dėl to karbazolas ir jo junginiai plačiai naudojami OLED gamyboje [37]. Dažniausiai karbazolo junginiai naudojami kaip mėlynos spalvos šviesą skleidžiančios, skyles transportuojančios medžiagos ir kaip matrica emisiniame sluoksnyje [38].

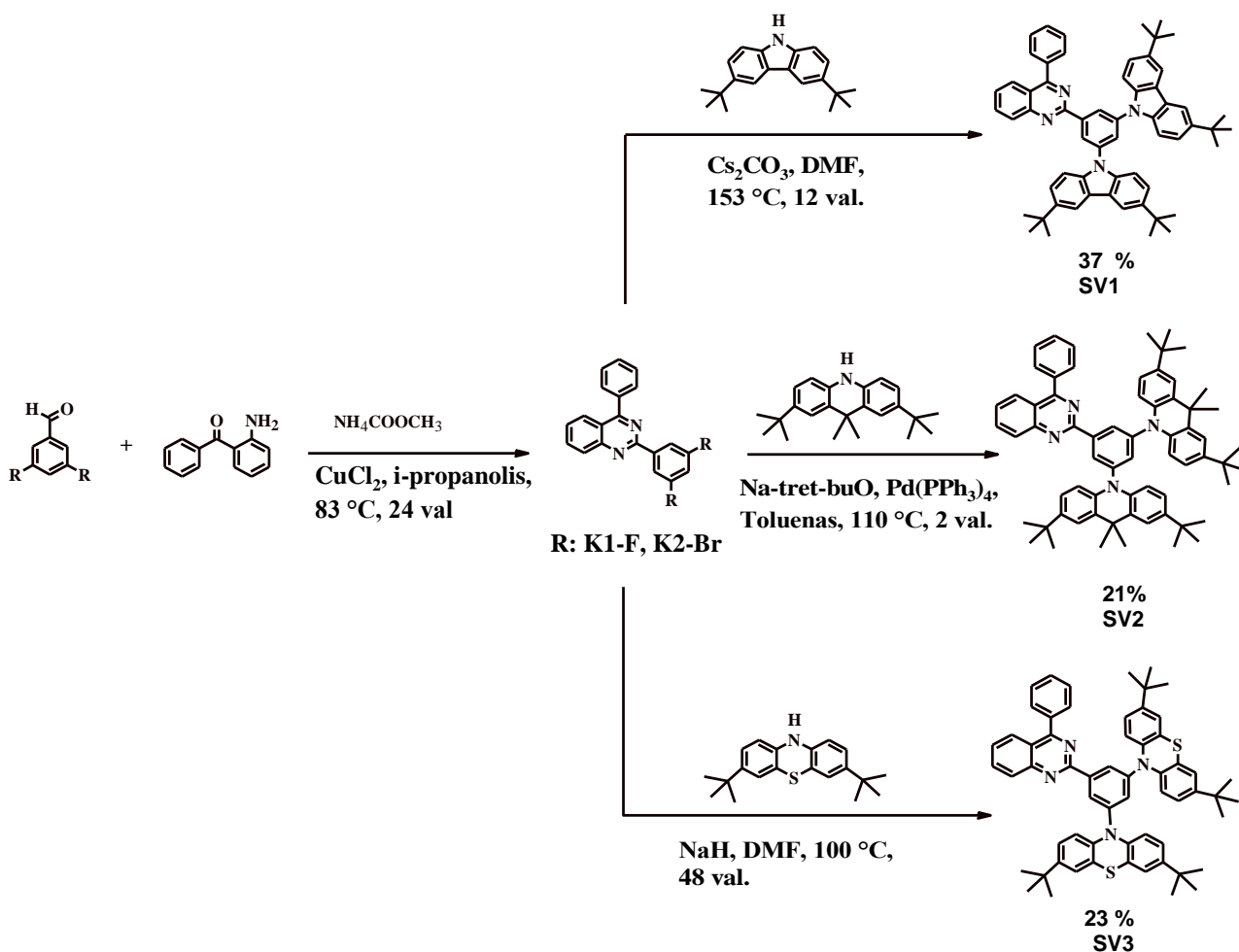
Akridino fragmentą turintys donorai gana plačiai naudojami TADF emiterių gamyboje. Parinkus tinkamus akceptorinius fragmentus ir prie jų prijungus akridino fragmentą turintį donora galima gauti medžiagas, kurios pasižymėtų skirtingos spalvos emisija [33]. Akridino fragmentą turinčios medžiagos taip pat gali būti naudojamos kaip skyles transportuojančios medžiagos saulės elementuose ir OLED prietaisuose [39]. Dėl to šie fragmentai buvo pasirinkti sintetinamų medžiagų struktūroms.

Galutiniai produktai, turintys akceptorinį chinazolinfragmentą ir donorinius ditretbutilkarbazolo (**SV1**), ditretbutildimetildihydroakridino (**SV2**) ir ditretbutilfentiazino (**SV3**) fragmentus, buvo susintetinti atlikus dviejų pakopų sintezę (**11 pav.**)

Akceptoriniai fragmentai **K1** ir **K2** susintetinti pirmos pakopos metu vykdant Friedlander'io reakciją. Reakcija vykdyta 83 °C temperatūroje *i*-propanolyje. Šios reakcijos metu iš 3,5-difluorobenzaldehido, 2-aminobenzofenono, amonio acetato ir vario (II) chlorido buvo susintetintas akceptorinis fragmentas **K1**, o naudojant 3,5-dibromobenzaldehidą – akceptorinis fragmentas **K2**. Friedlander'io reakcijos metu vyko chinazolinfragmento žiedo formavimas. Reakcijos metu vario (II) chloridas buvo naudojamas kaip katalizatorius [40].

Antros stadijos metu prie akceptorinių fragmentų **K1** ir **K2** buvo prijungtos donorinės grupės ir gauti galutiniai junginiai: 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butilkarbazolas) (**SV1**), 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butyl-9,9-dimetildihydroakridinas) (**SV2**) ir 1-(4-

fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3',7'-di-tret-butilfentiazinas) (**SV3**). **SV1–SV3** junginių sintezės schema pateikta **15 paveiksle**.



15 pav. SV1–SV3 junginių sintezės schema

Nukleofilinės substitucijos reakcijos metodu buvo gauti du galutiniai junginiai (**SV1**) ir (**SV3**) [41]. Šių reakcijų metu du donoriai (ditretbutilkarbazolas ir ditretbutilfentiazinas) pakeitė akceptoriniame chinazolinfragmente (**K1**) esančius fluoro atomus. Reakcijos vyko DMF tirpiklyje. Pirmuoju atveju kaip bazė naudotas Cs_2CO_3 ir reakcija vykdyta DMF tirpiklio virimo temperatūroje 12 val., o antruoju – kaip bazė naudotas NaH ir reakcija vykdyta $100\text{ }^\circ\text{C}$ 48 val. Gauti junginiai **SV1** ir **SV3** išgryninti chromatografinės kolonėlės metodu.

Junginys **SV2** buvo susintetintas Buchwald-Hartwig'o reakcijos metodu. Reakciją veikiant paladžio katalizatoriumi susidaro ryšys tarp anglies ir azoto atomų [42]. Junginys **SV2** gautas panaudojant bazę Na-tret-BuO ir katalizatorių $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$, prie **K2** trečioje ir penktoje padėtyse prijungti 2,7-di-tret-butil-9,9-dimetildihidroakridino fragmentai. Reakcija vyko toluene $110\text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje 2 val. Junginys išgrynintas chromatografinės kolonėlės metodu.

Trijų susintetintų junginių išeigos yra pakankamai mažos. Tai galėjo lemti junginio išskyrimas iš reakcijos mišinio bei gryninimas chromatografinės kolonėlės metodu, kurių metu galimi medžiagų nuostoliai. Susintetinti junginiai kambario temperatūroje lengvai tirpsta įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, pvz., chloroforme, tetrahidrofurane ar acetone. Galutinių produktų struktūros įrodytos ^1H BMR spektroskopijos bei masių spektrometrijos metodais.

2.2.2. Terminės savybės

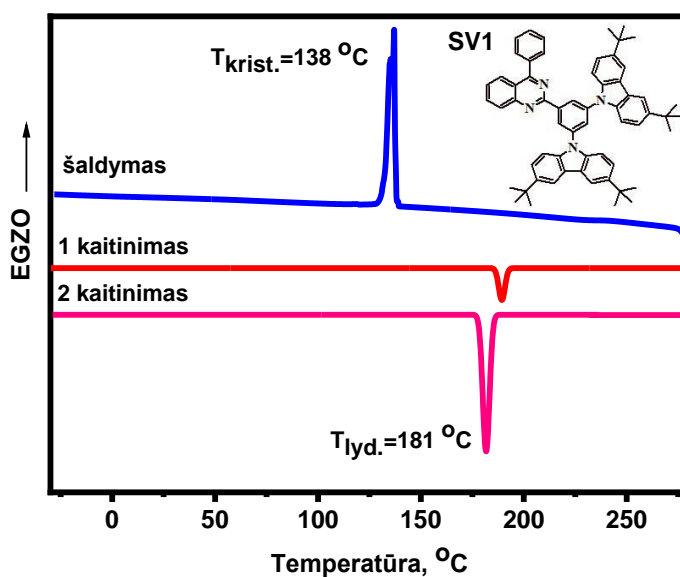
Terminio skilimo ir stiklėjimo temperatūros yra labai svarbūs organinių puslaidininių parametrai, kurie suteikia informaciją apie optoelektronikos prietaisų aktyvių sluoksnių terminį ir morfologinį stabilumą [36]. Visų organinių sluoksnių stiklėjimo temperatūros turi būti kuo didesnės, nes atskiri sluoksniai, kurių stiklėjimo temperatūros žemos, riboja OLED šiluminį stabilumą [43].

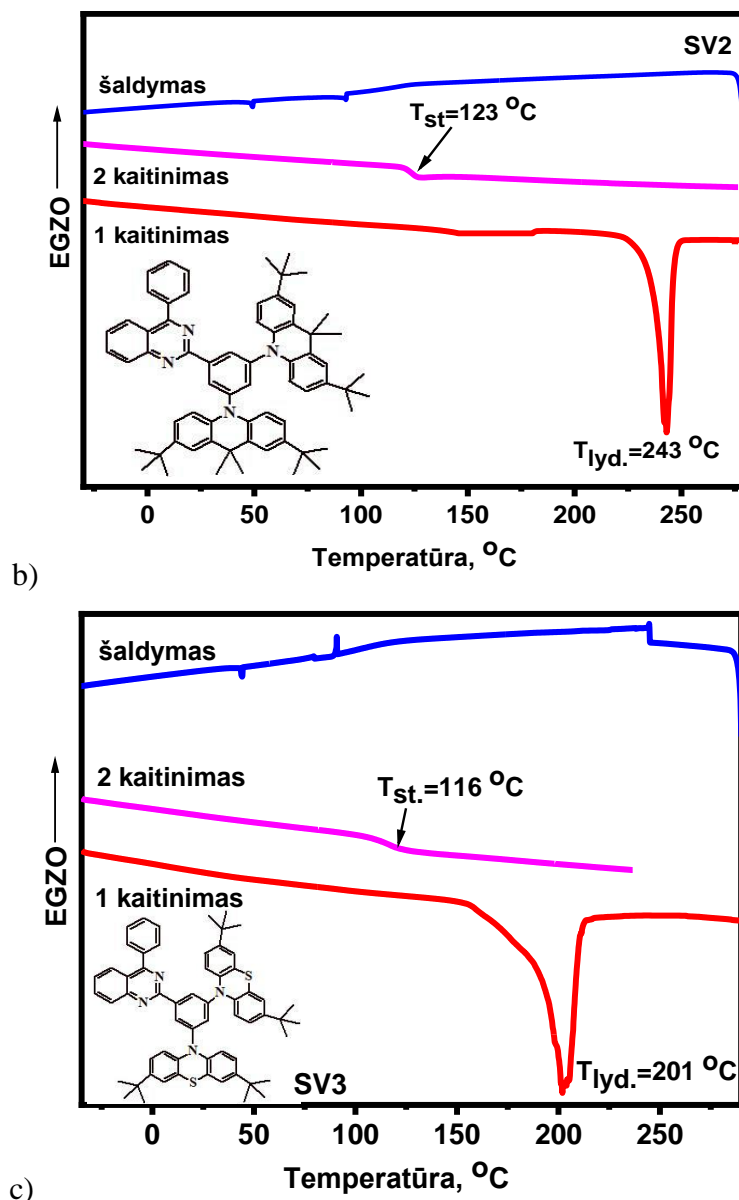
Visi susintetinti junginiai buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos. Susintetintų junginių **SV1–SV3** terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. DSC ir TGA metodais nustatyta junginių stiklėjimo ($T_{st.}$), lydymosi ($T_{lyd.}$), kristalizacijos ($T_{krist.}$) ir 10 % masės nuostolių ($T_{D-10\%}$) temperatūros, kurios pateiktos **1 lentelėje**.

1 lentelė. Junginių **SV1–SV3** terminės charakteristikos

Junginys	SV1	SV2	SV3
$T_{st.}, ^\circ\text{C}$	-	123	116
$T_{lyd.}, ^\circ\text{C}$	181	243	201
$T_{krist.}, ^\circ\text{C}$	138	-	-
$T_{D-10\%}, ^\circ\text{C}$	247	345	409

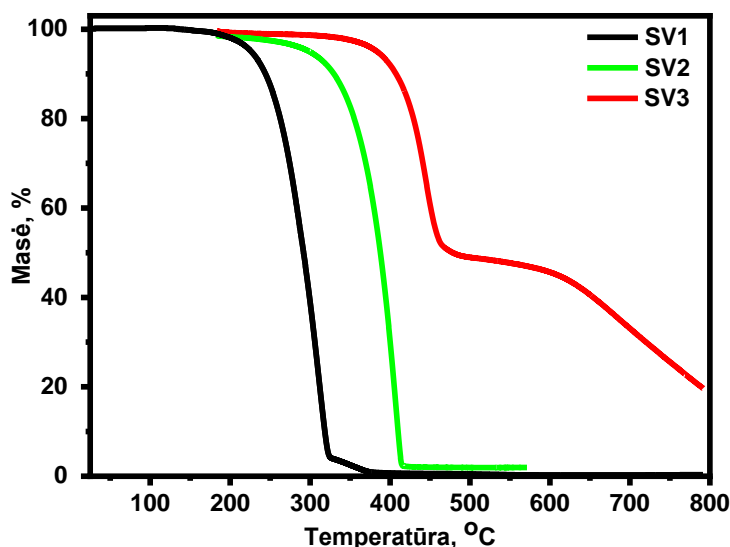
DSC termogramose (**16 pav. a-c**) pirmojo kaitinimo metu užfiksuotos junginių **SV1–SV3** lydymosi temperatūros, kurių intervalas 181–243 $^\circ\text{C}$. Junginiai **SV2** ir **SV3** turintys donorinius ditretbutildimetildihidroakridino ir ditretbutilfentiazino pakaitus gali sudaryti molekulinis stiklus. Šaldant junginių lydalus jie transformavosi į stiklišką būseną, o antrojo kaitinimo metu buvo užfiksuotos stiklėjimo temperatūros (123 $^\circ\text{C}$ ir 116 $^\circ\text{C}$) (**16 pav. b, c**). Junginio **SV1** termogramoje šaldymo metu užfiksuota kristalizacijos temperatūra, kuri yra $T_{krist.}=138\ ^\circ\text{C}$, tai rodo kad junginio **SV1** stiklas yra nestabilus (**16 pav. a**)





16 pav. Junginių SV1–SV3 DSK termogramos. Kaitinimo greitis 10 °C/min

Susintetintų junginių terminis stabilumas ištirtas TGA metodu. Junginių SV1–SV3 TGA kreivės pateiktos 17 pav. Tyrimo metu užfiksuotos temperatūros, kurioms esant junginiai netenka 10 % masės, išsidėsto tvarka SV3 (409 °C) > SV2 (345 °C) > SV1 (247 °C). Junginių SV1 ir SV2 TGA kreivių staigus masės mažėjimas iki nulio reiškia, kad įvyksta junginių sublimacija. Junginio SV3 masė sumažėja, bet nepasiekia nulio, nes šis junginys sudega ir lieka anglies likutis. Tokios terminės savybės yra palankios formuojant stabilus amorfinius aktyvius organinių elektroliuminescencinių įtaisų sluoksnius vakuuminio užgarinimo metodu arba liejimo iš tirpalų metodu.



17 pav. Junginių SV1–SV3 TGA kreivės. Kaitinimo greitis 20 °C/min

2.2.3. Elektrocheminės savybės

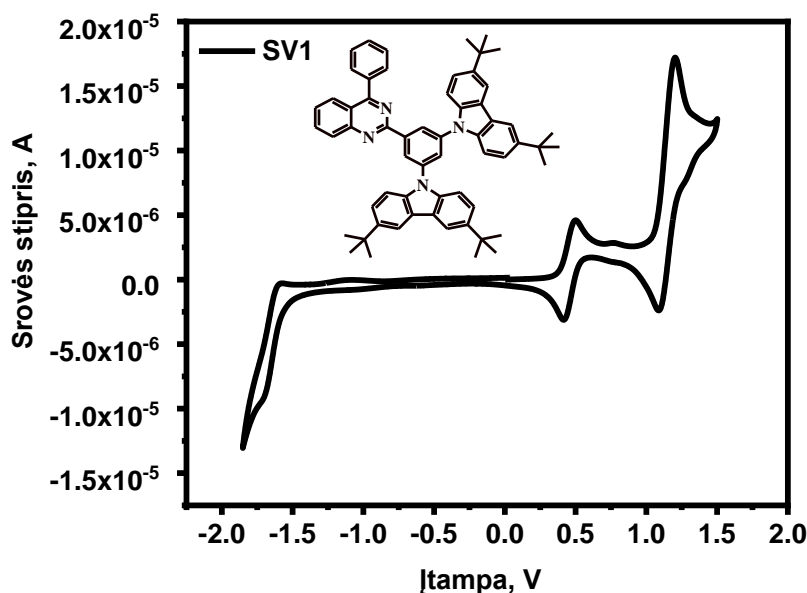
Jonizacijos potencialo (IP) vertės yra svarbios optoelektronikos prietaisų kūrimui ir jiems skirtų medžiagų charakterizavimui [44]. Jonizacijos potencialas – mažiausias potencialų skirtumas, kuriam esant elektronas įgauna dalelės jonizacijai pakankamą kinetinę energiją [45]. IP matavimai dažniausiai atliekami elektronų fotoemisijos ore arba ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu [46].

Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatomas junginių elektrocheminis stabilumas. Labai svarbu, kad optoelektronikoje naudojami organiniai junginiai būtų stabilūs. Oksidacijos-redukcijos procesai fiksuojami organinio junginio tirpalą veikiant kintančia elektros srove. Elektrochemiškai stabilūs junginiai pasižymi grįžtamaisiais oksidacijos-redukcijos procesais [47].

Aprašant optines ir elektrines savybes svarbios elektroaktyvių medžiagų charakteristikos yra LUMO (žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės) ir HOMO (aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės) energetiniai lygmenys [48]. HOMO energija gali būti aprašoma kaip jonizacijos potencialo neigiama vertė (-IP), o LUMO energija – kaip giminingumo elektronui neigiama vertė (-EA) [49].

CV matavimai buvo atlikti naudojant *Autolab Type III* potenciostatą. Bandymams panaudota elektrolito 0,5 M tetrabutilamonio perchlorato tirpalas sausame dichlormetane, kambario temperatūroje, skenavimo greitis 50 mV/s. Potencialai išmatuoti naudojant trijų elektrodų celę, kurią sudaro sidabro palyginamasis elektrodas, darbinis anglies elektrodas ir pagalbinis platinos elektrodas. Kalibravimui buvo panaudota standartinė ferocenas / ferocenas⁺ (FC / FC⁺) redokso sistema [50].

Ciklinės voltamperometrijos metodu ištirta SV1–SV3 junginių elektrocheminės savybės. CV metodas panaudotas užfiksuoti junginių oksidacijos ir redukcijos procesus bei nustatyti jonizacijos potencialus (IP^{CV}). Kaip pavyzdys 18 pav. pavaizduota SV1 junginio voltamperograma. Remiantis gautais rezultatais buvo apskaičiuotos jonizacijos potencialų vertės, giminingumo elektronui vertės bei tarpas tarp energetinių lygmenų. Išmatuotos ir apskaičiuotos vertės pateiktos 2 lentelėje.



18 pav. Junginio SV1 voltamperograma

Visų junginių voltamperogramose fiksuota grįžtama oksidacija iki 1,5 V. SV1 ir SV2 junginiuose fiksuota grįžtamoji redukcija iki -2,0 V, o SV3 junginyje redukcija neužfiksuota.

2 lentelė. SV1–SV3 junginių elektrocheminės savybės

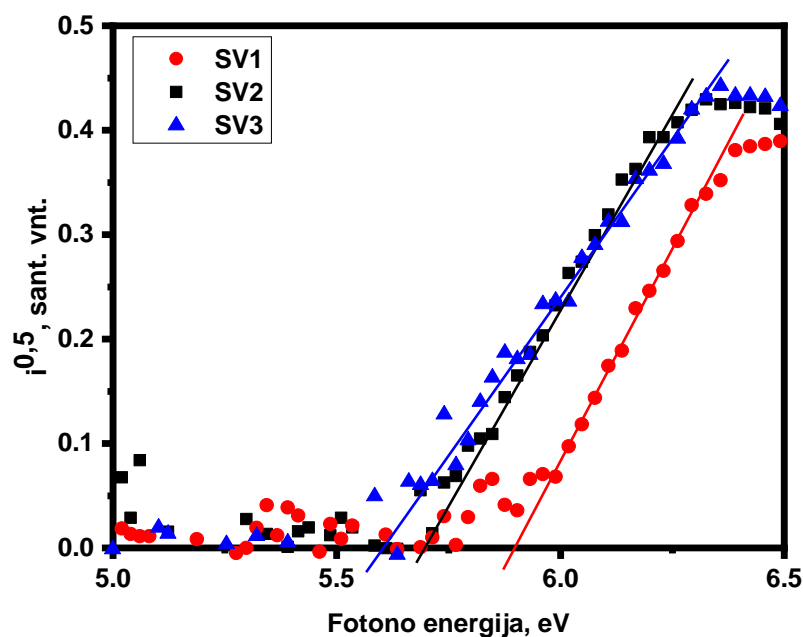
Junginys	$E_{\text{OKS. vs Fc}}, \text{V}$	$E_{\text{RED. vs Fc}}, \text{V}$	${}^{\text{a}}\text{IP}_{\text{CV}}, \text{eV}$	${}^{\text{b}}\text{EA}, \text{eV}$	${}^{\text{c}}\text{E}_{\text{g}}^{\text{CV}}, \text{eV}$	${}^{\text{d}}\text{IP}_{\text{EP}}, \text{eV}$
SV1	0,67	-1,82	5,77	3,28	2,49	5,89
SV2	0,62	-1,89	5,72	3,21	2,51	5,69
SV3	0,19	-*	5,29	-*	-*	5,60

${}^{\text{a}}\text{IP}_{\text{CV}} = 5,1 + E_{\text{OKS. vs Fc}}$; ${}^{\text{b}}\text{EA}$ – elektroninio giminingumo energija $\text{EA} = 5,1 - |E_{\text{red.}}|$; ${}^{\text{c}}\text{E}_{\text{g}}^{\text{CV}}$ – CV metodu nustatytas tarpas tarp energetinių lygmenų $\text{E}_{\text{g}}^{\text{CV}} = \text{IP} - \text{EA}$; [51]; *neužfiksuota,

CV metodu nustatytos junginių (SV1–SV3) jonizacijos potencialų vertės yra labai panašios. Jos išsidėsto intervale 5,29–5,77 eV, lyginant su standartu ferocenu. Junginių SV1 ir SV2, su donorinėmis ditretbutilkarbazolo ir ditretbutildimetildihidroakridino grupėmis, jonizacijos potencialai yra beveik lygūs bei didesni lyginant su SV3 junginio, turinčio ditretbutilfentiazino donorines grupes. Pagal nustatytas jonizacijos potencialo vertes galima teigti, kad ditretbutilkarbazolo ir ditretbutildimetildihidroakridino fragmentai pasižymi panašiomis donorinėmis savybėmis. Ditretbutilfentiazino fragmento IP vertė mažesnė, tai rodo stipresnes šio fragmento donorines charakteristikas.

Apskaičiuotos elektroninio giminingumo energijos EA vertės išsidėsto intervale 3,21–3,28 eV, o tarpas tarp energetinių lygmenų (E_{g}) nuo 2,49 iki 2,51 eV. Redukcijos potencialo vertės yra panašios, nes visų junginių struktūrose yra tas pats akceptorinis chinazolino fragmentas.

Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos susintetintų junginių (SV1–SV3) jonizacijos potencialų vertės (IP^{EP}), kurios išsidėsto intervale 5,60–5,89 eV. Iš gautų rezultatų matyti, kad jonizacijos potencialų vertės nustatytos ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais tarpusavyje koreliuoja. Pagal nustatytas IP vertes galima teigti, kad stiprėjant donoriniam fragmentui, jonizacijos potencialo vertė mažėja.



19 pav. Junginių SV1–SV3 elektronų fotoemisijos ore spektrai

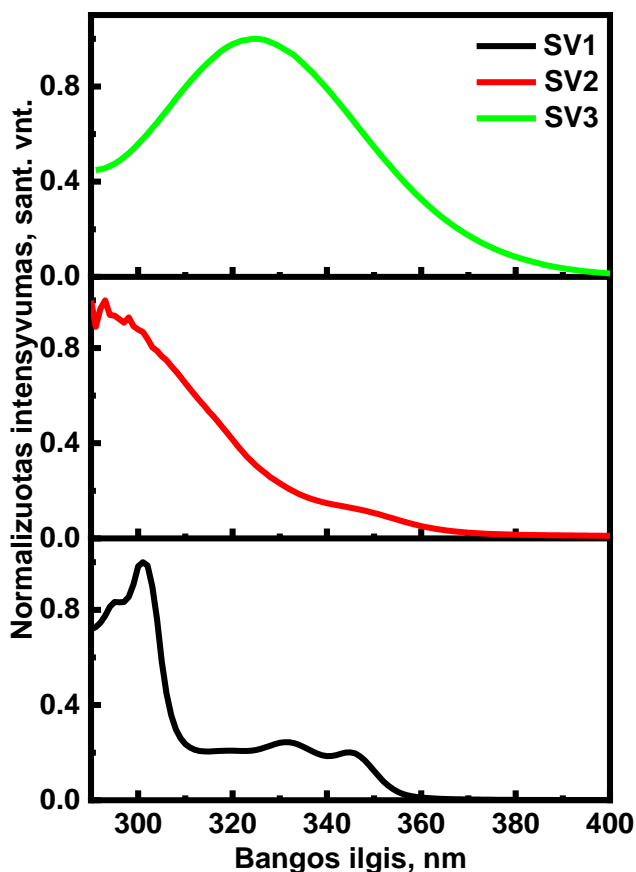
2.2.4. Optinės ir fotofizikinės savybės

Liuminescencija – bet kokios medžiagos šviesos emisija, kuri atsiranda elektronui peršokant iš aukštesnio lygmens į žemesnį. Ji yra skirtomas į fluorescenciją ir fosforescenciją, priklausomai nuo sužadintosios būsenos savybių.

Fluorescencijos metu elektronas sužadintoje orbitalėje sudaro porą su priešingo sukinio elektronu nesužadintoje būsenoje. Fluorescencija paprastai pasireiškia aromatinuose junginiuose. Fosforescencijos metu šviesos emisija kyla iš tripletinės sužadintos būsenos, kai elektronas sužadintoje orbitalėje yra to pačio sukinio kaip ir nesužadintas elektronas. Grįžimas į nesužadintą būseną yra leistinas dėl priešingo sukinio ir vyksta greitai emituojant fotoną [52].

Optines ir fotofizikines savybes lemia π -elektronų sistema, todėl yra svarbu atlikti šių savybių tyrimą ir įvertinti susintetintų junginių konjuguotą sistemą [53]. Atliekant tyrimą taip pat svarbu nustatyti medžiagų gebėjimą sugerti UV ir regimąją spinduliuotę bei ją išspinduliuoti. Svarbiausios fotofizikinės savybės apibūdinančios fluoroforą yra fluorescencijos gyvavimo trukmė ir kvantinė išeiga. Fluorescencijos gyvavimo trukmė – tai vidutinis laikas, per kurį molekulė būna sužadintoje būsenoje, prieš išspinduliuojant fotoną. Kvantinė išeiga vadinamas santykis tarp emituotų ir absorbuotų fotonų. Kvantinė išeiga parodo, kokia dalis absorbuotų fotonų gali sukelti fluorescenciją [52].

Chinazolino fragmentus turinčių junginių (SV1–SV3) UV-Vis optinės savybės tirtos užrašant jų praskiestų tolueno tirpalų UV sugerties spektrus (20 pav.). Charakteristikos pateiktos 3 lentelėje.



20 pav. Junginių SV1–SV3 praskiestų tolueno tirpalų absorbcijos spektrai

Iš absorbcijos spektrų (20 pav.) nustatyta, kad visi susintetinti junginiai sugeria spinduliuotę iki 400 nm. Junginių SV2 ir SV3 tirpalų UV spektre matoma neintensyvi mažiausios energijos absorbcijos juosta (345 nm). Šią absorbcijos juostą galima priskirti intramolekulinei krūvio pernašai (ICT), kuri atsiranda tarp donorinio ir akceptorinio fragmento. Intramolekulinė krūvio pernaša dažnai pasireiškia poliniuose tirpikliuose, tačiau ICT atsiradimą labiausiai apsprendžia elektronų donorinės ir akceptorinės savybės [52]. Absorbcijos smailės esančios 260–350 nm srityje atitinka π - π^* elektronų perėjimus iš HOMO į LUMO energetinį lygmenį.

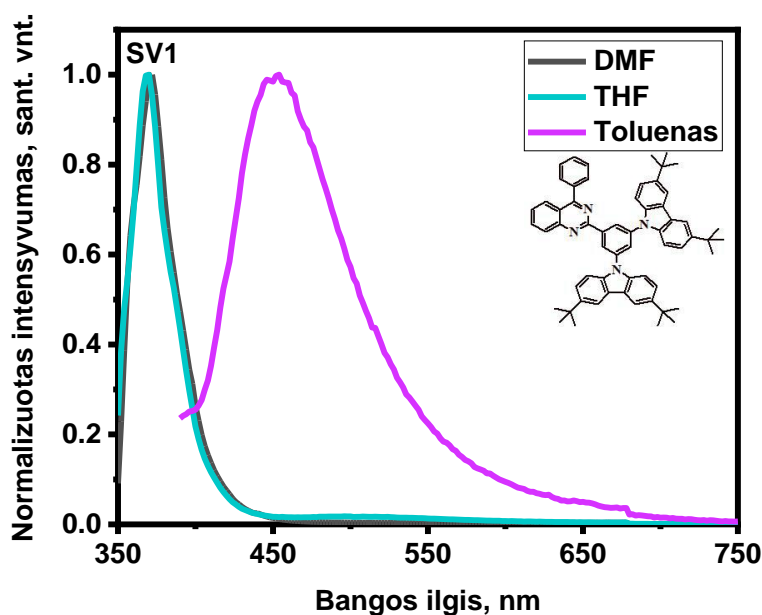
Susintetintų junginių SV1–SV3 UV spektrų maksimumai yra panašūs, o tai reiškia, kad junginiai pasižymi analogiškomis absorbcinėmis savybėmis. Panašias absorbcines savybes nulemia susintetintų junginių struktūros panašumas: vienodas akceptorinis fragmentas ir panašios struktūros donoriniai fragmentai.

3 lentelė. Susintetintų junginių (SV1–SV3) praskiestų tirpalų ir sluoksnių optinės ir fotofizikinės charakteristikos

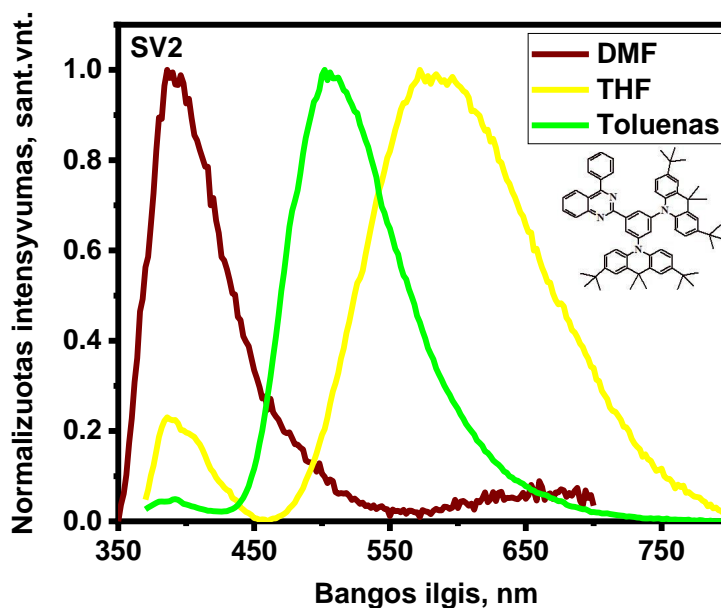
Junginys	^a UV, λ_{\max} , nm	^b FL, λ_{\max} , nm	^c Stokso poslinkis, nm	^d FL, λ_{\max} , nm	^e Φ_f , %	^f Φ_f , %	^g E_g^{opt} , eV
SV1	301	453	152	369	2	6	3.47
SV2	290	503	213	517	2	5	3.39
SV3	325	452	127	452	<1	2	3.29

^a λ_{\max} – tolueno tirpalų UV absorbcijos maksimumai; ^b λ_{\max} – tolueno tirpalų fluorescencijos maksimumai; ^cStokso poslinkis – atstumas tarp sugerties ir fluorescencijos spektrų smailių; ^d λ_{\max} – sluoksnių fluorescencijos maksimumai; ^e Φ_{fl} – tolueno tirpalų kvantinės išieigos; ^f Φ_{fl} – sluoksnių kvantinės išieigos; ^g E_g^{opt} – optinis tarpas tarp energetinių lygmenų, apskaičiuotas pagal formulę $1240/\lambda_{abs}$ [36].

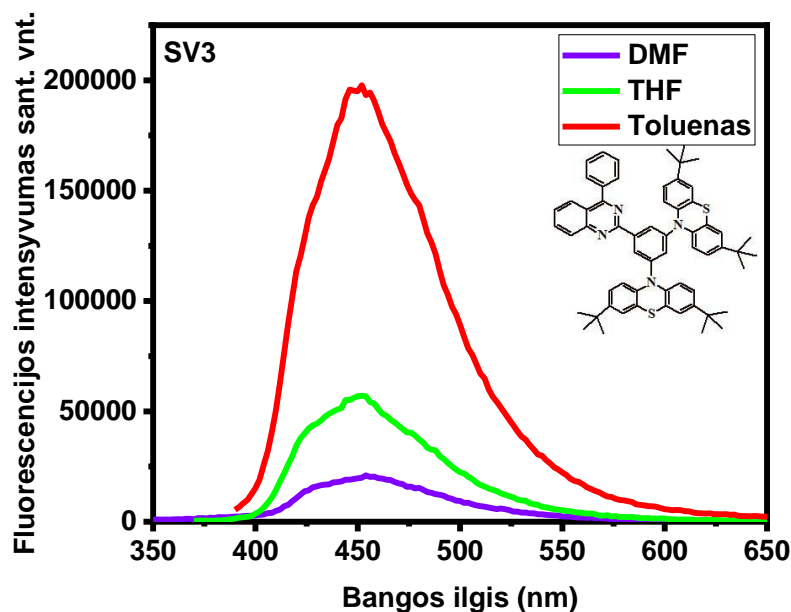
Siekiant nustatyti susintetintų junginių emisines savybes, jų tirpalų ir sluoksnių fotofizikinės savybės buvo tiriamos kambario temperatūroje. Chinazolino fragmentus turinčių junginių (SV1–SV3) tolueno tirpalų spektrai (**21 pav.**) yra platūs, charakteringi krūvio pernašai (ICT), liuminescuoja 350–650 nm ilgio bangų intervale mėlynai žalia spalva. Siekiant nustatyti šių junginių emisijos priklausomybę nuo skirtingo poliškumo tirpiklių, ištirta junginių SV1–SV3 tolueno, dimetilformamido (DMF) ir tetrahidrofurano (THF) tirpalų emisija. Tolueno poliškumas yra 0,099, THF – 0,207, o DMF – 0,4 [54].



a)



b)



c)

21 pav. Junginių SV1–SV3 praskiestų tirpalų fluorescenciniai spektrai

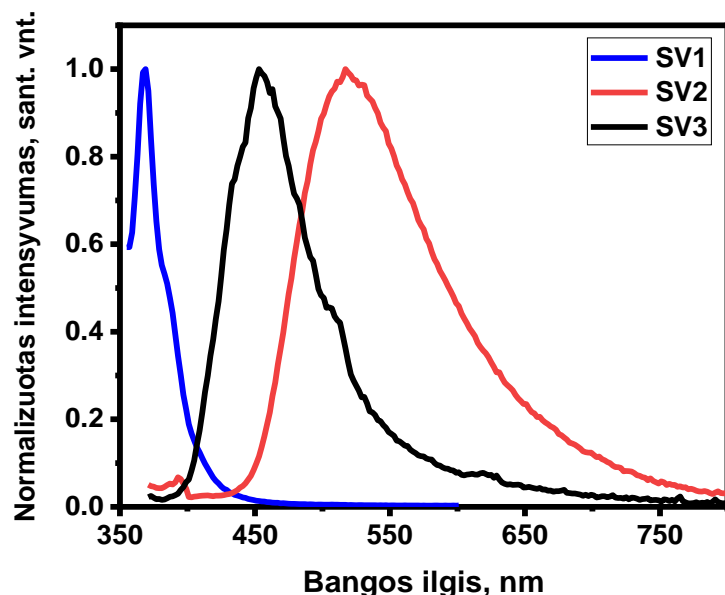
Atlikus šiuos tyrimus nustatyta, kad junginių SV1 ir SV2 emisijos spektrų pobūdis priklauso nuo tirpiklio poliškumo. Karbazolilfragmentus turinčio chinazolino junginio SV1 emisija didelio poliškumo tirpikliuose yra hipsochromiškai pasisilinkusi tolueno tirpalo emisijos bangos atžvilgiu. THF ir DMF tirpalų emisija būdinga donorinio karbazolo fragmento emisijai (21 pav. a).

Ditretbutildimetildihidroakridino fragmentus turinčio chinazolino junginio SV2 emisijai būdingas solvatochromizmas. Solvatochromizmas yra chromoforo absorbcijos arba emisijos spektro (λ_{\max} , intensyvumo, formos) pokytis skirtingo poliškumo tirpikliuose [55]. Šio junginio emisijos spektrų smailės išsidėsto batochromiškai didinant tirpiklio poliškumą. THF ir DMF tirpalų emisijos spektruose matoma ir antra emisijos banga ties 370 nm, kuri gali būti priskirta donorinio ditretbutildimetildihidroakridino fragmento emisijos spektrui (21 pav. b).

Fentiazinilfragmentus turinčio chinazolinio junginio SV3 emisijos spektrai nepriklauso nuo tirpiklio poliškumo ir išlieka identiškai skirtingo poliškumo tirpikliuose (21 pav.c)

Junginių SV1 ir SV2 tirpalų emisija dėl intramolekulinės krūvio pernašos priklauso nuo tirpalo poliškumo. Molekulės sudarytos iš donorinio ir akceptorinio fragmento, todėl junginiai įgyja dipolio momentą. Kai molekulės sužadamos, dėl krūvio pernašos tarp donorinio ir akceptorinio fragmento, įvyksta elektronų pasiskirstymas, kuris nulemia stiprius dipolinio momento pokyčius, todėl molekulių, pasižyminčių ICT, fluorescencijos spektrų pokyčiai priklauso nuo aplinkos poliškumo [56]. Padidėjus tirpalo poliškumui sumažėja emisijos poslinkis į raudonųjų bangų pusę. Visų susintetintų junginių tirpalams būdingi dideli Stokso poslinkiai (daugiau nei 100 nm) rodantys dideles geometrinius pokyčius molekulinėse struktūrose vykstant relaksacijai.

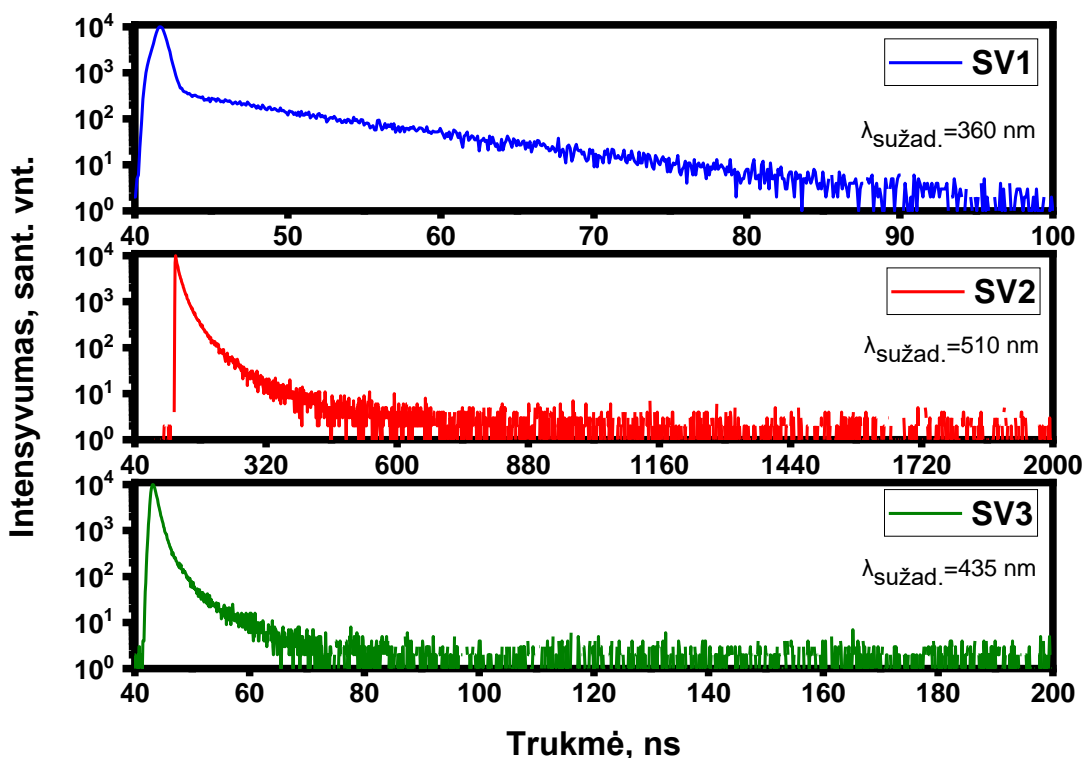
Susintetintų junginių (SV1–SV3) sluoksnių, suformuotų tirpalų liejimo būdu, FL spektrai turi vieną juostą ir išsidėsto plačiame 350–750 nm bangų ilgių intervale.



22 pav. Junginių SV1–SV3 sluoksnių fluorescencijos spektrai

Junginio SV1 sluoksniu fluorescencijos banga atitinka jo emisijos spektrą poliniuose tirpikliuose ir yra būdingas lokalizuotai karbazolo fragmento fluorescencijai. Junginio SV2 sluoksniu FL spektro poslinkis jo tolueno tirpalo emisijos spektro atžvilgiu yra labai mažas – 14 nm, o junginio SV3 sluoksniu FL spektro maksimumas išlieka nepakitęs lyginant su jo tolueno tirpalo FL spektru.

Siekiant nustatyti chinazolino fragmentus turinčių junginių SV1–SV3 sluoksnių emisijos prigimtį, buvo užrašytos jų FL gesimo kreivės (23 pav.).



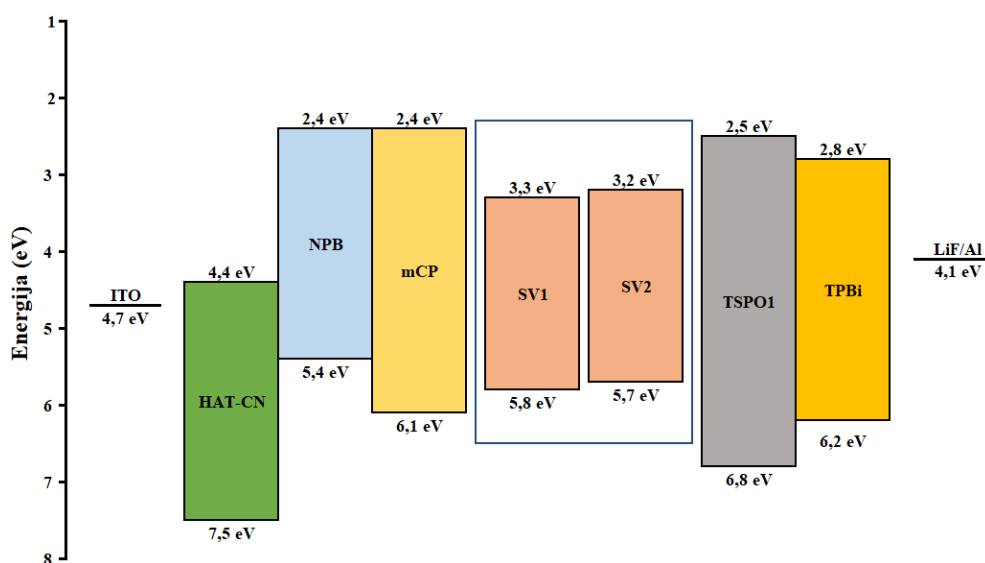
23 pav. Junginių SV1–SV3 sluoksnių gesimo kreivės

Tiriant susintetintų junginių **SV1–SV3** sluoksnių fluorescencijos gesimo kinetiką nustatyta, kad procesas gali būti sudarytas iš vienos arba dviejų komponentių. Junginio **SV1** gesimo kreivė yra vienkomentė, žyminti „greitąją“ fluorescenciją (PF). Junginių **SV2** ir **SV3** sluoksnių gesimo kreivės yra dvikomponentės, sudarytos iš „greitosios“ (PF) ir uždelstosios fluorescencijos (DF) (**23 pav.**). Dėl DF padidėja vidinis kvantinis efektyvumas, nes mažai energijos turintys tripletiniai eksitonai endoterminio rISC proceso metu yra paverčiami į singletinius eksitonus, kuriems pereinant į pagrindinį energetinį lygmenį įvyksta uždelstoji fluorescencija. Tokiu būdu tripletiniai eksitonai yra efektyviai panaudoti, siekiant pagerinti junginių fluorescencijos kvantinį efektyvumą [16]. Uždelstoji fluorescencija atsiranda dėl krūvio pernašos (CT) tarp donorinių ir akceptorinio fragmento. Iš kreivių pobūdžio galima daryti išvadą, kad junginių emisija kyla iš uždelstosios fluorescencijos, kurią nulemia CT.

Buvo tiriamas ir susintetintų junginių fluorescencijos kvantinis efektyvumas. Išmatuotos susintetintų junginių (**SV1–SV3**) praskiestų tolueno tirpalų ir sluoksnių FL kvantinės išeigos pateiktos **3 lentelėje**. Nustatyta, kad didesniu kvantiniu efektyvumu pasižymi junginys turintis ditretbutilkarbazolo donorinį fragmentą. Tai reiškia, kad absorbuoti fotonai efektyviau panaudojami spinduliuotei. Didesnes junginių kietų bandinių fluorescencijos kvantines išeigas lemia agregacijos indukuotas fluorescencijos susustiprinimas (AIEE). Junginiai, kuriems būdingas AIEE efektas, pasižymi laipsniškai didėjančia fluorescencija, didėjant agregacijos laipsniui. AIEE efektas yra pagrįstas suvaržytu intramolekuliniu judėjimu. Tirpaluose, vykstant molekulių judėjimui, yra sunaudojama dalis sužadavimo metu gautos energijos, todėl įvyksta emisijos gesimas. Tirpalus agreguojant molekulių judėjimas suvaržomas, todėl emisija padidėja [20, 57].

2.2.5. Organinių šviesos diodų charakteristikos

Atsižvelgiant į susintetintų junginių charakteristikas nuspręsta išbandyti juos aktyviajame OLED struktūros sluoksnyje. Sukonstruoti **A** ir **B** mėlyną šviesą spinduliuojantys organiniai šviesos diodai. Bendros jų savybės pateiktos **4 lentelėje**. Prietaiso sluoksniai paruošti garinimo vakuume būdu. Jo struktūra pateikta **24 pav.**



24 pav. Prietaiso sandara

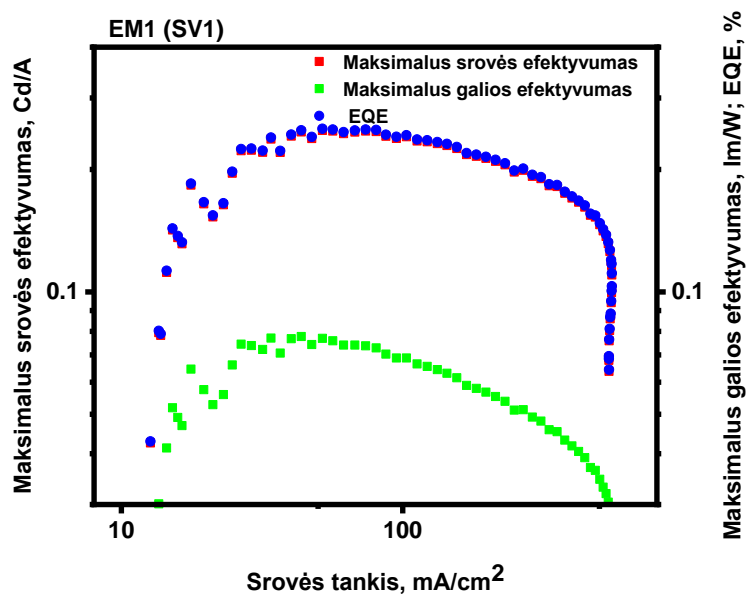
Siekiant padidinti prietaiso efektyvumą, tarp anodo ir emisinio sluoksnio (**SV1** arba **SV2**) įterpti papildomi sluoksniai. Dipirazino[2,3-f:2',3'-h]chinoksalin-2,3,6,7,10,11-heksakarbonitrilo (HAT-

CN) buvo panaudotas kaip skylių injekcinis sluoksnis. Įrodyta, kad HAT-CN yra tirpus labai specifiniame tirpiklyje ir netirpus daugelyje kitų tirpiklių, kurie yra naudojami liejant viršutinius sluoksnius. Tai apsaugo nuo HIL susimaišymo su kitais sluoksniais ir erozijos toliau vykdant prietaiso formavimą [58]. N,N'-difenil-N,N'-bis(1-naftil)-1,1'-bifenil-4,4''-diaminas (NPB) prietaiso struktūroje atlieka skylių pernešimo funkciją. NPB pasižymi terminiu stabilumu ir geru elektros laidumu, kas prailgina prietaiso ilgaamžiškumą [59, 60]. N,N'-dikarbazolil-3,5-benzenas (mCP) panaudotas, kaip elektronus blokuojantis sluoksnis. mCP turi platų juostos tarpą ir aukštą tripletinės būsenos energiją, todėl gali veikti kaip elektronus blokuojantis sluoksnis [61]. Tarp katodo (Al) ir emisinio sluoksnio taip pat įterpti papildomi sluoksniai. Ličio fluoridas (LiF) buvo įterptas siekiant pagerinti elektronų injekciją ir sumažinti įtampą [62]. 2,2',2''-(1,3,5-benzentri-il)-tris(1-fenil-1H-benzimidazolas) (TPBi) atlieka elektronų pernašos funkciją. TPBi pasižymi gana dideliu tarpu tarp HOMO ir LUMO lygmenų, todėl ši medžiaga gali būti naudojama ne tik ETL, bet ir skyles blokuojančiam sluoksniui gaminti [63]. Difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas (TSPO1) panaudotas kaip skyles blokuojantis sluoksnis. TSPO1 pasižymi aukšta tripletine energija bei tinkama HOMO verte (6,79 eV), kas leidžia šį junginį efektyviai panaudoti skyles blokuojančiame sluoksnyje [64].

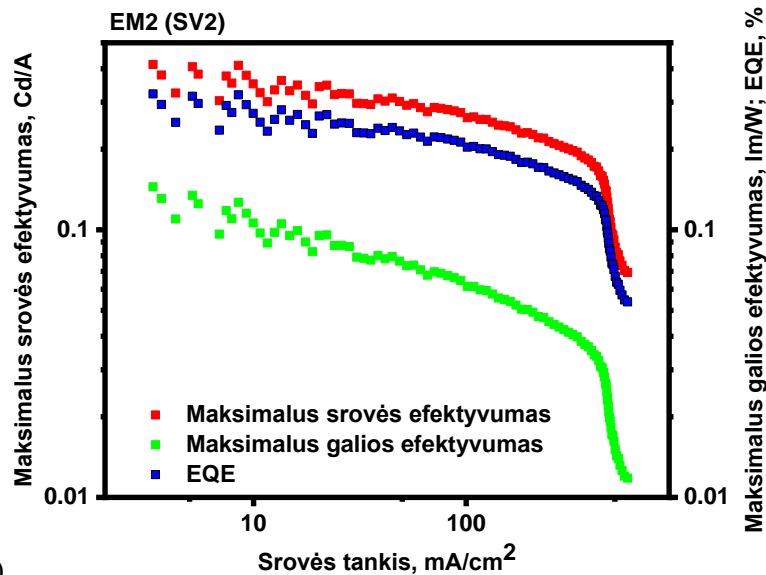
4 lentelė. Prietaisų A ir B charakteristikos

HAT-CN/ NPB/ mCP/ ETL / TSPO1/ TPBi/ LiF/ Al						
ETL	Bangos ilgių maksimumai, nm	Įsijungimo įtampa, V	Skaistis, Cd/m ²	Maksimalus srovės efektyvumas, Cd/A	Maksimalus galios efektyvumas, lm/W	Išorinis kvantinis našumas, %
A (SV1)	450	8,0	564	0,25	0,1	0,25
B (SV2)	430	9,9	702	0,41	0,14	0,31

OLED A ir B elektroluminescencijos spektrų maksimumai fiksuoti mėlynoje spektro srityje, atitinkamai esant 450 nm ir 430 nm. Literatūroje aprašytų mėlynos spalvos viensluoksnių OLED prietaisų išorinio kvantinio efektyvumo vertės (EQE) siekė 3,98% [65].



a)



b)

25 pav. Prietaisų **A** ir **B** srovės ir galios efektyvumo (a) bei išorinio kvantinio našumo (b) priklausomybės nuo srovės tankio grafikai

Gautų **A** ir **B** prietaisų išorinio kvantinio efektyvumo vertės yra mažesnės ir siekia tik 0,31 %. EQE yra svarbi organinių šviesos diodų veikimą apibūdinanti savybė, nes ji nusako kokia injektuotų krūvininkų dalis virsta fotonais, kuriuos galima išspinduliuoti. Mažesniame išoriniame efektyvume įtakos gali turėti nesubalansuoti aktyviųjų sluoksnių energetiniai lygmenys ir sluoksnių storiai. Prietaisų charakteristikų pagerinimui reiktų atlikti tolimesnį jų struktūrų optimizavimą.

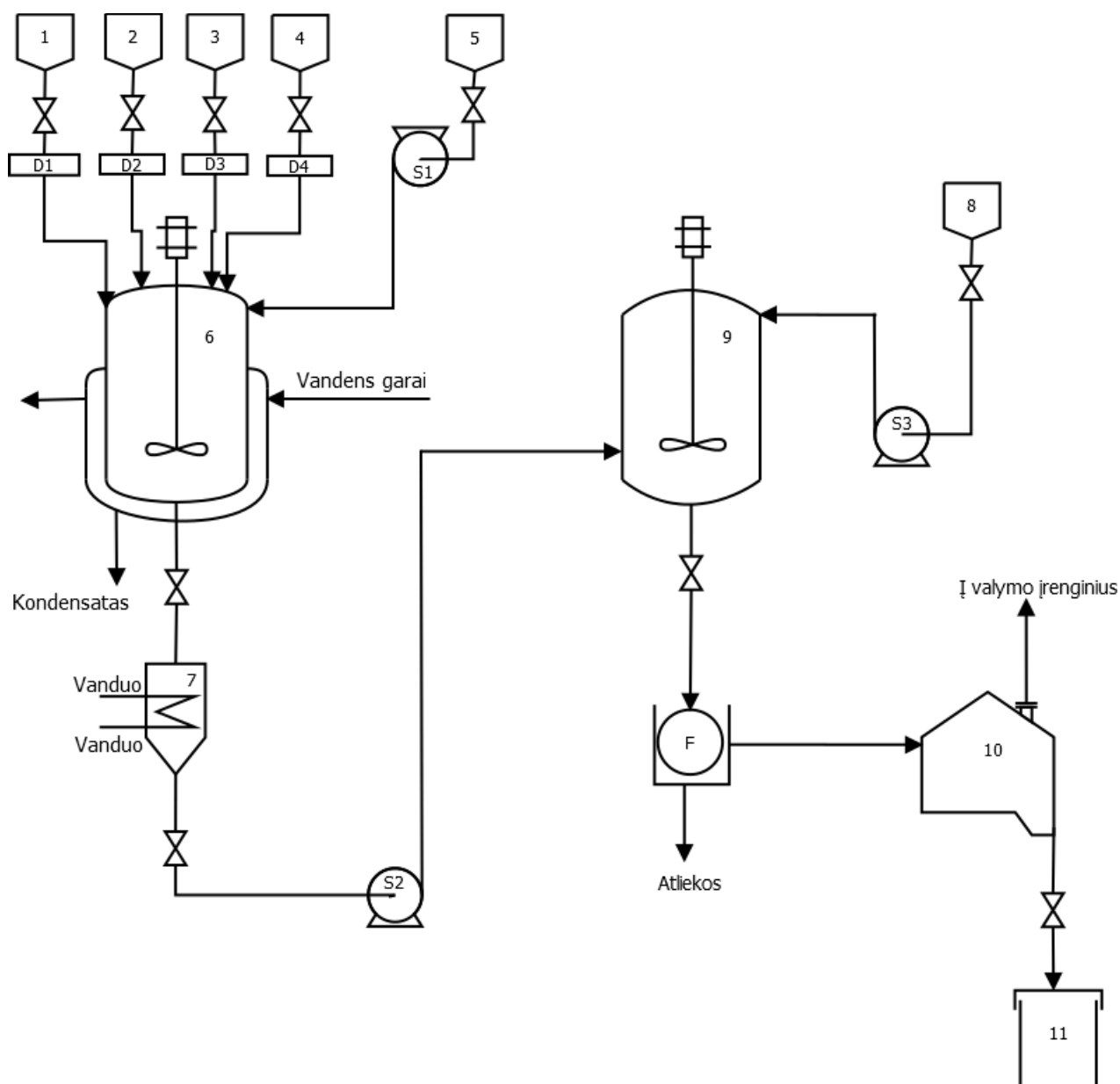
2.2.6. Rezultatų apibendrinimas

Chinazolinfragmentus turinčių darinių **SV1–SV3** emisija pasižymi agregacijos indukuotos uždelstosios fluorescencijos efektu. Nors šie junginiai ir pasižymi tinkamomis optinėmis, terminėmis ir elektrocheminėmis savybėmis, emisija nėra pakankamai efektyvi sėkmingam šių junginių panaudojimui aktyviuose OLED sluoksniuose. Siekiant pagerinti šias charakteristikas, reiktų optimizuoti struktūras įvedant papildomus fragmentus (pvz., cianogrupės). Taigi, kitokios molekulinės struktūros junginių kūrimas ir charakterizavimas galėtų būti tolesnis tyrimo objektas.

3. Rekomendacijos

3.1. Chinazolinfragmentą turinčio tarpinio junginio gavimo technologinė schema

Norint susintetinti akceptorinį chinazolinfragmentą turintį junginį, reikia atlikti vienos pakopos sintezę ir gauto tarpinio produkto gryninimą. Tarpinį produktą galima gauti pritaikant technologinę schemą, kuri pateikta **26 pav.**



26 pav. Tarpinio junginio gavimo technologinė schema:

1 – 3,5-difluorobenzaldehido talpa, 2 – 2-aminobenzofenono talpa, 3 – amonio acetato talpa, 4 – vario (II) chlorido talpa, 5 – *i*-propanolio talpa, 6 – periodinio veikimo sumaišymo reaktorius, 7 – aušintuvas, 8 – vandens talpa, 9 – maišyklė, 10 – vakuuminė džiovinimo kamera, 11 – saugojimo talpykla, D1-D4 – svarstyklės, F – būgninis vakuuminis filtras, S1-S3 – išcentriniai siurbliai.

Technologinis procesas yra periodinis, nes visos žaliavos yra pakraunamos rankiniu būdu. Pradiniai reagentai sveriami svarstyklėmis (D1–D4), iš 3,5-difluorobenzaldehido talpos (1), 2-aminobenzofenono talpos (2), amonio acetato talpos (3) ir vario (II) chlorido talpos (4) santykiu 1:1:3:2 (3,5-difluorobenzaldehidai: 2-aminobenzofenonas: amonio acetatas: vario (II) chloridas)

reagentai tiekiami į periodinio veikimo sumaišymo reaktorių (6) su apvalkaliniu šilumokaičiu. Į reaktorių (6) iš *i*-propanolio talpos (4) išcentrinio siurbliu (S1) tiekiamas tirpiklis. Periodinio veikimo reaktorių (6) šildomas vandens garais. Reakcija vykdoma 83 °C temperatūroje 24 val. Reakcijos pabaiga nustatoma plonasluoksnės chromatografijos metodu, tikrinant pradinių medžiagų kieki reakcijos mišinyje. Tada reakcijos mišinys iš reaktoriaus (6) tiekiamas į aušintuvą (7), kur atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir siurbliu (S2) transportuojamas į maišyklę (9). Maišyklėje (9) reakcijos mišinys yra sumaišomas su vandeniu, kuris į maišyklę tiekiamas siurbliu (S3) iš vandens talpos (8). Maišyklėje (9) susidariusi suspensija tiekiamą į būgninį vakuuminį filtrą (F), kuriame tirpalas atskiriamas nuo nuosėdų. Filtratas tiekiamas į atliekas, o susidariusi kieta frakcija džiovinama vakuuminėje džiovinimo kameroje (10), iš kurios iškraunama į saugojimo talpyklą (11).

i-Propanoliui laikyti naudojama šviesai nelaidi stiklinė talpa. Vandeniui laikyti naudojama didelio tankio polietileno (HDPE) talpa.

Cheminių medžiagų laikymui naudojamos talpos, kurios pagamintos iš didelio tankio polipropileno, didelio tankio polietileno, polivinildienfluorido ir polivinilchlorido plokščių.

Reakcijai vykdyti ir homogeniniam mišiniui gauti parinktas vertikalus nerūdijančio plieno periodinio veikimo sumaišymo reaktorių su apvalkalu „WJG30“. Darbinė temperatūra nuo -20 °C iki 300 °C, variklio galia 1,1 kW.

Tirpalų transportavimui parinkti nerūdijančio plieno „Calpeda MXH 804 415V“ išcentriniai siurbliai. Maksimalus našumas 215 l/min., maksimalus pakėlimo aukštis 42 m. Elektros variklio galingumas 1,5 kW.

Medžiagų džiovinimui parinkta nerūdijančio plieno vakuuminė džiovinimo kamera „YZG / FZG“. Veikimo temperatūra reguliuojama iki 150 °C.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

4.1. Profesinės rizikos veiksniai

Chemijos pramonėje susiduriama su kenksmingais ir pavojingais rizikos veiksniais, kurie gali sukelti pavojų darbuotojo gyvybei, paveikti jo organizmą ar sukelti profesinę ligą. Galima išskirti 6 pagrindines rizikos veiksmų grupes, susijusias su darbuotojų sauga ir sveikata:

- Fizikinė rizika – triukšmas, vibracija, temperatūrų pokyčiai;
- Fizinė rizika – veiksnys, kuris kelia pavojų dėl netinkamo darbo vietos įrengimo, darbo priemonių, jų judančių dalių, taip pat dėl galimo sprogo, gaisro, statinių stabilumo ir tvirtumo neužtikrinimo;
- Cheminė rizika – cheminis elementas ar junginys, sukeliantis pavojų žmogaus sveikatai ar gyvybei, t. y. toksiškos, ėsdinančios, degios medžiagos;
- Biologinė rizika – mikroorganizmai, įskaitant genetiškai modifikuotus, ląstelių kultūros bei žmogaus endoparazitai, galintys darbuotojui sukelti infekciją, alergiją ar apsinuodijimą;
- Psichosocialinė rizika – tai veiksniai (darbo sąlygos, reikalavimai, organizavimas, darbuotojų tarpusavio santykiai ir t.t.), kurie sukelia darbuotojui psichinį stresą;
- Ergonominė rizika – darbo krūvis ir įtampa bei darbo vietos pritaikymas darbuotojo galimybėms [66].

4.2. Asmeninės apsaugos priemonės

Asmeninė apsaugos priemonė – priemonė, skirta darbuotojui turėti ar dėvėti, siekiant apsaugoti jį nuo rizikos veiksmų, kurie gali sukelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai. Asmeninė apsaugos priemonė turi būti naudojama, kai negalima išvengti rizikos arba pakankamai ją sumažinti kolektyvinėmis apsaugos priemonėmis, darbo organizavimo priemonėmis, metodais ar tvarka [66]. Išskiriamos kelios asmeninių apsaugos priemonių grupės:

- **Akių ir (arba) veido apsauga** – apsauginiai akiniai bei apsauginiai akiniai su skydeliais šonuose. Akims bei veidui apsaugoti reikia naudoti priemones, kurios yra išbandytos ir aprobuotos pagal atitinkamus standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) ir EN 166 (ES);
- **Odos apsauga** – pirštinės. Prieš naudojimą pirštinės turi būti patikrintos (t. y., ar pirštinės nesuplyšę ir tinkamos naudoti). Siekiant išvengti odos kontakto su cheminėmis medžiagomis, reikia naudoti pirštinių nuėmimo būdą, neliečiant išorinio pirštinių paviršiaus. Panaudotas pirštines pašalinti pagal taikomus įstatymus ir tinkamą laboratorinę praktiką. Nusiplauti ir nusišluostyti rankas. Apsauginės pirštinės turi atitikti Reglamento (ES) 2016/425 ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus.
- **Kūno apsauga** – pilnas komplektas apsauginių drabužių, kurie apsaugo nuo chemikalų, yra atsparūs užsiliepsnojimui, antistatiniai. Apsaugos priemonių tipas turi būti parenkamas atsižvelgiant į pavojingų medžiagų kiekius bei koncentracijas darbo vietoje.

- **Kvėpavimo organų apsauga** – respiratoriai. Kai pavojaus vertinimas rodo, kad orą valantys respiratoriai yra tinkami, naudoti visą veidą dengiantį respiratorių su įvairios paskirties kasetėmis. Kai respiratorius yra vienintelė apsaugos priemonė, reikia naudoti visą veidą dengiantį oro tiekimo respiratorių. Naudoti tik tokius respiratorius ir komponentus, kurie buvo išbandyti ir patvirtinti pagal atitinkamus standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) arba CEN (ES).
- **Poveikio aplinkai prevencija** – jeigu saugu tai daryti, imtis visų galimų priemonių, kad apsaugoti nuo cheminių medžiagų nutekėjimų ir išsiliejimų, neleisti cheminėms medžiagoms patekti į nuotėkas [66].

4.3. Priešgaisrinės priemonės

Gaisro metu reikia tinkamai pasirinkti gesinimo priemones, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Gaisrui gesinti gali būti taikomos šios gesinimo priemonės:

- vandens srovė;
- alkoholiui atsparios putos;
- sausas cheminis preparatas;
- anglies dvideginis [67].

4.4. Pirmosios pagalbos priemonės

- Įkvėpus cheminės medžiagos ar jos garų, jei nukentėjusysis kvėpuoja, skubiai išnešti į gryną orą. Jei nukentėjęs asmuo nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.
- Cheminei medžiagai patekus ant odos, odą plauti muilu ir gausiu kiekiu vandens bei kreiptis į gydytoją.
- Cheminei medžiagai patekus į akis, kruopščiai jas plauti gausiu vandens kiekiu mažiausiai 15 minučių ir kreiptis į gydytoją.
- Prarijus cheminės medžiagos, neskatinėti vėmimo, nukentėjusiam asmeniui, neturinčiam sąmonės nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu ir skubiai kreiptis į gydytoją [68].


4.5. Įspėjamieji ženklai ir pranešimai apie pavojų

Naudotos medžiagos: 3,5-dibrombenzaldehydas, 3,5-difluorbenzaldehydas, 15-kraun-5-eteris, acetonas, cezio karbonatas, dichlormetanas, dimetilformamidas, *i*-propanolis, natrio hidridas, natrio tret-butoksidas, toluenas bevandenis, vario (II) chloridas yra klasifikuojamos kaip pavojingos medžiagos. Šių naudotų medžiagų įspėjamieji ženklai ir pranešimai apie pavojų pateikti **5 lentelėje**.

5 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie cheminių medžiagų poveikį [68]

Medžiaga	Ispėjamieji ženklai	Medžiagos arba mišinio klasifikavimas
3,5-Dibrombenzaldehydas		Odos ėsdinimas (1B kategorija).
3,5-Difluorbenzaldehydas		Degieji skysčiai (3 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija).
15-Kraun-5-eteris		Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija).
Acetonas		Degieji skysčiai (2 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Centrinė nervų sistema.
Cezio karbonatas		Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Kvėpavimo sistema.
Deuteriuotas chloroformas		Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija), Ūmus toksiškumas, Įkvėpimas (3 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Kancerogeniškumas (2 kategorija), Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Centrinė nervų sistema, Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis (1 kategorija), Kepenys, Inkstai, Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (3 kategorija).
Dichlormetanas		Odos dirginimas (2 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Kancerogeniškumas (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Centrinė nervų sistema.
Dimetilformamidas (bevandenis)		Degieji skysčiai (3 kategorija), Ūmus toksiškumas, Įkvėpimas (4 kategorija), Ūmus toksiškumas, Odos (4 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Toksiškumas reprodukcijai (1B kategorija).
Ferocenas		Degiosios kietosios medžiagos (1 kategorija), Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija), Ūmus toksiškumas, Įkvėpimas (4 kategorija), Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – kartotinis poveikis, Įkvėpimas (2 kategorija), Kepenys, Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (1 kategorija).

5 lentelės tęsinys

Medžiaga	Išpėjamieji ženklai	Medžiagos arba mišinio klasifikavimas
I-propanolis	 	Degieji skysčiai (2 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Centrinė nervų sistema.
n-Heksanas	   	Degieji skysčiai (2 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), Centrinė nervų sistema, Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - kartotinis poveikis (2 kategorija), Aspiracijos pavojus (1 kategorija), Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (2 kategorija).
Natrio hidridas	 	Medžiagos ir mišiniai, kurie, reaguodami su vandeniu, išskiria degias dujas (1 kategorija), Metalų koroziją sukeliančios medžiagos (1 kategorija), Odos ėsdinimas (1A subkategorija), Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija).
Natrio tret-butoksidas	 	Degiosios kietosios medžiagos (1 kategorija), Savaime kaistančiosios medžiagos ir mišiniai (1 kategorija), Odos ėsdinimas (1B subkategorija).
Tetrabutilamonio hidrogensulfatas	 	Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija), Odos ėsdinimas (1 kategorija), Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija), Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (3 kategorija).
Tetrahidrofuranas	  	Degieji skysčiai (2 kategorija), Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija), Akių dirginimas (2 kategorija), Kancerogeniškumas (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui - vienkartinis poveikis (3 kategorija), Kvėpavimo Sistema.
Toluenas bevandenis	  	Degieji skysčiai (2 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Toksiškumas reprodukcijai (2 kategorija), Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – vienkartinis poveikis (3 kategorija), centrinė nervų sistema, Specifinis toksiškumas konkrečiam organui – pakartotinis poveikis (2 kategorija), centrinė nervų sistema, Aspiracijos pavojus (1 kategorija), Ilgalaikis pavojus vandens organizmams (3 kategorija).
Vario (II) chloridas	  	Ūmus toksiškumas, Oralinis (4 kategorija), Ūmus toksiškumas, Odos (4 kategorija), Odos dirginimas (2 kategorija), Smarkus akių pažeidimas (1 kategorija), Trumpalaikis (ūmus) pavojus vandens aplinkai (1 kategorija), Ilgalaikis (lėtinis) pavojus vandens aplinkai (2 kategorija).

Išvados

1. Susintetinti ir ištirti chinazolino fragmentą turintys elektroaktyvūs junginiai.
2. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs. Jų 10 % masės nuostolių temperatūros yra 247–389 °C intervale.
3. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad aukščiausia lydymosi temperatūra pasižymi 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) (243 °C). Nustatyta, kad junginiai 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) ir 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3',7'-di-tret-butilfentiazinas) formuoja molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra 123° C ir 116 °C. Junginio 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butylkarbazolas) stiklėjimo temperatūra neužfiksuota.
4. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymi grįžtamąja oksidacija. Susintetintų junginių tirpalų jonizacijos potencialų vertės išsidėsto intervale 5,29–5,77 eV. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytų kietų sluoksnių jonizacijos potencialų reikšmės išsidėsto intervale 5,60–5,89 eV. Junginių 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butylkarbazolas) ir 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas), jonizacijos potencialai yra beveik lygūs bei didesni lyginant su 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 7'-di-tret-butylfentiazinu). Pagal nustatytas jonizacijos potencialų vertes galima teigti, kad stiprėjant donoriniam fragmentui, junginio jonizacijos potencialo vertė mažėja.
5. Chinazolino fragmentus turintys junginiai liuminescuoja 350–650 nm ilgio bangų intervale mėlynai žalia spalva, kuri pasižymi agregacijos indukuotos emisijos padidėjimu (AIEE). Nustatyta, kad 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butylkarbazolo) ir 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino) junginių fluorescencijos spektrai priklauso nuo tirpiklio poliškumo, o 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 7'-di-tret-butylfentiazino), ištirpinto skirtingo poliškumo tirpikliuose, spektras išlieka nepakitęs.
6. Atsižvelgiant į gautus rezultatus junginiai 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(3', 6'-di-tret-butylkarbazolas) ir 1-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-3,5-di-(2,7-di-tret-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas) buvo išbandyti mėlynos spalvos organinių šviesos diodų gamyboje. Sukonstruotų prietaisų išorinis kvantinis efektyvumas siekia iki 0,31 %.
7. Suprojektuota chinazolinfragmentą turinčio tarpinio junginio gavimo technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. QIANG, W., NANNAN, F., AMJAD, I., TAO, L., LING, H., RUIXIANG, P., XI, F., LIANG, C., PINGQI, G. and ZIYI, G. Small-Molecule Emitters with High Quantum Efficiency: Mechanisms, Structures, and Applications in OLED Devices. *Advanced Optical Materials*, 2018, 6 (20), 1800512. ISSN 2195-1071.
2. KARZAZI, Y. Organic Light Emitting Diodes: Devices and applications. *Journal of Materials and Environmental Science*, 2014, 5 (1), 1–12. ISSN 2028-2508.
3. ADACHI, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53 (6), 060101. ISSN 0021-4922.
4. SRIVASTAVA, R., KAMALASANAN, M.N., CHAUHAN, G., KUMAR, A., TYAGI, P. and KUMAR, A. Organic Light Emitting Diodes for White Light Emission. Iš MAZZEO, M., *Organic Light Emitting Diode*, InTech, 2010, pp. 179–225. ISBN 978-953-307-140-4.
5. IM, Y., KIM, M., CHO, Y. J., SEO, J.-A., YOON, K. S. and LEE, J. Y. Molecular Design Strategy of Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters. *Chemistry of Materials*, 2017, 29 (5), 1946–1963. ISSN 0897-4756.
6. GENG, Y., CUI, L.-S., KIM, J. U., NAKANOTAMI, H. and ADACHI, C. Molecular Design for Blue Thermal Activated Delayed Fluorescence Materials: Substitution Position Effect. *Chemistry Letters*, 2017, 46 (10), 1490–1492. ISSN 1348-0715.
7. ARJONA-ESTEBAN, A., SZAFRANOWSKA, B. and OCHSMANN, J. TADF Technology for Efficient Blue OLEDs: Status and Challenges from an Industrial Point of View [interaktyvus]. In *Luminescence – OLED Technology and Applications*. IntechOpen, 2019 [žiūrėta 2020-02-12]. Prieiga per <https://www.intechopen.com/online-first/tadf-technology-for-efficient-blue-oleds-status-and-challenges-from-an-industrial-point-of-view>.
8. KWON, J.-H. and PODE, R. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure [interaktyvus]. In *Organic Light Emitting Diode – Material, Process and Devices*, IntechOpen, 2011 [žiūrėta 2020-01-26]. Prieiga per: <https://www.intechopen.com/books/organic-light-emitting-diode-material-process-and-devices/high-efficiency-red-phosphorescent-organic-light-emitting-diodes-with-simple-structure>
9. KODEN, M., *OLED Displays and Lighting*. John Wiley & Sons, Ltd, 2016. ISBN:9781119040477.
10. THEJO KALYANI, N. and DHOBLE, S. J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology—A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 2012, 16 (5), 2696–2723. ISSN 1364-0321.
11. NEGI, S., MITALL, P. and KUMAR, B. Impact of different layers on performance of OLED. *Microsystem Technologies*, 2018, 24 (12), 4981–4989. ISSN 0946-7076.
12. MA, R. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). Iš: CHEN, J., CRANTON, W. and FIHN, M. *Handbook of Visual Display Technology*. Springer, 2016, 1799–1820. ISBN 978-3-642-35947-7.

13. JOU, J.-H., SAHOO, S., DUBEY, D. K., YADAV, R. A. K., SUDHEENDRAN, S. S. and CHAVHAN, S. Molecule based monochromatic and polychromatic OLEDs with wet process feasibility. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (43), 11492–11518. ISSN 2050-7526.
14. PARK, S.-I., QUAN, Y.-J., KIM, S.-H., KIM, H., KIM, S., CHUN, D.-M. and AHN, S.-H. A review on fabrication processes for electrochromic devices. *International Journal of Precision Engineering and Manufacturing-Green Technology*, 2016, 3 (4), 397–421. ISSN 2198-0810.
15. LI, B. W., WANG, Z. H., SU, S.-J., GUO, F. Y., CAO, Y. and ZHANG, Y. Quinazoline-Based Thermally Activated Delayed Fluorescence for High-Performance OLEDs with External Quantum Efficiencies Exceeding 20%. *Advanced Optical Materials*, 2019, 7 (9), 1801496. ISSN 2195-1071.
16. LIU, Y., LI, C., REN, Z., YAN, S. and BRYCE, M. R. All-organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Nature Reviews Materials*, 2018, 3 (4), 18020. ISSN 2058-8437.
17. TURKOGLU, G., CINAR, M. E. and OZTURK, T. Triarylborane-Based Materials for OLED Applications. *Molecules*, 2017, 22 (9), 1522. ISSN 1420-3049.
18. MIWA, T., KUBO, S., SHIZU, K., ADACHI, C. and KAJI, H. Blue organic light-emitting diodes realizing external quantum efficiency over 25% using thermally activated delayed fluorescence emitters. *Scientific Reports*, 2017, 7 (1), 284. ISSN 2045-2322.
19. WADA, Y., SHIZU, K., KUBO, S., FUKUSHIMA, T., MIWA, T., TANAKA, H., ADACHI, C. and KAJI, H. Highly efficient solution-processed host-free organic light-emitting diodes showing an external quantum efficiency of nearly 18% with a thermally activated delayed fluorescence emitter. *Applied Physics Express*, 2016, 9 (3), 032102. ISSN 1882-0778.
20. HE, Z., Ke, C. and TANG, B. Z. Journey of Aggregation-Induced Emission Research. *ACS Omega*, 2018, 3 (3), 3267–3277. ISSN: 2470-1343.
21. CHEN, Y., LAM, J. W. Y., KWOK, R. T. K., LIU, B. and TANG, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Fundamental Understanding and Future Developments. *Materials Horizons*, 2018, 6 (3), 428–433. ISSN 2051-6355.
22. KACHWAL, V., JOSHI, M., MITALL, V., CHOUDHURY, A. R. and LASKAR, I. R. Strategic design and synthesis of AIEE (Aggregation Induced Enhanced Emission) active push-pull type pyrene derivatives for the ultrasensitive detection of explosives. *Sensing and Bio-Sensing Research*, 2019, 23, 100267. ISSN 2214-1804.
23. MEI, J., LEUNG, N. L. C., KWOK, R. T. K., LAM, J. W. Y. and TANG, B. Z. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*, 2015, 115 (21), 11718–11940. ISSN 1520-6890.
24. WANG, J., YAN, Z., LIU, C., JIANG, C., FAN, D., YAO, C. and WANG, W. Solution-processed aggregation-induced emission molecule for highly efficient non-doped OLEDs with negligible efficiency roll-off, *Materials Letters*, 2018, 222, 66–69. ISSN 0167-577X.
25. ZHOU, X., YANG, H., CHEN, Z., GONG, S., LU, Z.-H. and YANG, C. Naphthyridine-based emitters simultaneously exhibiting thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced

- emission for highly efficient non-doped fluorescent OLEDs. *Journal Material Chemistry C*, 2019, 7 (22), 6607–6615. ISSN 2050-7526.
26. LENG, P., SUN, S., GUO, R., ZHANG, Q., LIU, W., LV, X., YE, S. and WANG, L. Modifying the AIE-TADF chromophore with host-substituents to achieve high efficiency and low roll-off non-doped OLEDs. *Organic Electronics*, 2020, 78, 105602. ISSN 1566-1199.
27. Li, B., et al. Stable deep blue organic light emitting diodes with CIE of $y < 0.10$ based on quinazoline and carbazole units [interaktyvus]. *Chinese Chemical Letters*, 2019 [žiūrėta 2020-03-06]. doi: 10.1016/j.ccllet.2019.06.033.
28. KIM, S. M., YUN, J. H., HAN, S. H. and LEE, J. Y. A design strategy of bipolar host materials for more than 30 times extended lifetime in phosphorescent organic light-emitting diodes using benzocarbazole and quinazoline. *Journal of Materials Chemistry C*, 2017, 5 (35), 9072–9079. ISSN 2050-7526.
29. KUKHTA, N. A., VOLYNIUK, D., PECIULYTE, L., OSTRAUSKAITE, J., JUSKA, G. and GRAZULEVICIUS, J. V. Structure–property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives. *Dyes and Pigments*, 2015, 117, 122–132. ISSN 0143-7208.
30. MANGIONE, M. I., SPANEVELLO, R. A. and ANZARDI, M. B. Efficient and straightforward click synthesis of structurally related dendritic triazoles. *RSC Advances*, 2017, 7 (75), 47681–47688. ISSN 2046-2069.
31. KORMOS, A., MÓCZÁR, I., SVEICZER, A., BARANYAI, P., PÁRKÁNYI, L., TÓTH, K., and HUSZTHY, P. Synthesis and anion recognition studies of novel 5,5-dioxidophenothiazine-1,9-diamides. *Tetrahedron*, 2012, 68 (35), 7063–7069. ISSN 0040-4020.
32. XIANG, S., HUANG, Z, SUN, S., LV, X., FAN, L., YE, S., WANG, L. Highly efficient nondoped OLEDs by using aggregation-induced delayed materials based on 10-phenyl-10H-phenothiazine 5,5-dioxide derivatives. *Journal of Materials Chemistry C*, 2018, 6 (42), 11436–11443. ISSN 2050-7534.
33. SEO, J.-A., GONG, M.-S., SONG, W., and LEE, J. Y. Molecular Orbital Controlling Donor Moiety for High-Efficiency Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters. *Chemistry – An Asian Journal*, 2016, 11 (6), 868–873. ISSN 1861-471X.
34. KIM, B., LEE, J., PARK, Y., LEE, C., and PARK, J. W. Highly Efficient New Hole Injection Materials for Organic Light Emitting Diodes Base on Phenothiazine Derivatives. *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 2014, 14 (8), 6404–6408. ISSN 1533-4899.
35. SHI, J., XU, L., CHE, C., LV, X., DING, Q., LI, W. and YANG, W. Efficient and color-purity blue electroluminescence by manipulating the coupling forms of D–A hybrids with phenothiazine as the strong donor. *Dyes and Pigments*, 2019, 160, 962–970. ISSN 0143-7208.
36. MATULAITIS, T., KOSTIV, N., GRAZULEVICIUS, J. V., PECIULYTE, L., SIMOKAITIENE, J., JANKAUSKAS, V. ULANSKI, J. Synthesis and properties of bipolar derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole. *Dyes and Pigments*, 2016, 127, 45–58. ISSN 0143-7208.

37. ADHIKARI, R. M., MONDAL, R., SHAH, B. K., and NECKERS, D. C. Synthesis and Photophysical Properties of Carbazole-Based Blue Light-Emitting Dendrimers. *The Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72 (13), 4727–4732. ISSN 0022-3263
38. JIANG, H., SUN, J., and ZHANG, J. A Review on Synthesis of Carbazole-based Chromophores as Organic Light-emitting Materials. *Current Organic Chemistry*, 2012, 16 (17), 2014–2025. ISSN 1875-5348.
39. BRAVEENTH, R., BAE, I.-J., WANG, Y., KIM, S., KIM, M., and CHAI, K. Acridine-Triphenylamine Based Hole-Transporting and Hole-Injecting Material for Highly Efficient Phosphorescent-Based Organic Light Emitting Diodes. *Applied Sciences*, 2018, 8 (7), 1168. ISSN 2076-341.
40. MARCO-CONTELLES, J., PÉREZ-MAYORAL, E., SAMADI, A., CARREIRAS, M. DO C., and SORIANO, E. Recent Advances in the Friedländer Reaction. *Chemical Reviews*, 2009 109 (6), 2652–2671. ISSN 0009-2665.
41. LELLOUCHE, J.-P., KONER, R. R., and GHOSH, S. N-Substituted carbazole heterocycles and derivatives as multipurpose chemical species: at the interface of chemical engineering, polymer and materials science. *Reviews in Chemical Engineering*, 2013, 29 (6), 413–437. ISSN 0167-8299.
42. CHRISTENSEN, H., KIIL, S., DAM-JOHANSEN, K., NIELSEN, O., and SOMMER, M. B. Effect of Solvents on the Product Distribution and Reaction Rate of a Buchwald–Hartwig Amination Reaction. *Organic Process Research & Development*, 2006, 10 (4), 762–769. ISSN: 1083-6160.
43. PARK, Y., KIM, B., LEE, C., HYUN, A., JANG, S., LEE, J.-H., PARK, J. Highly Efficient New Hole Injection Materials for OLEDs Based on Dimeric Phenothiazine and Phenoxazine Derivatives. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, 115 (11), 4843–4850. ISSN: 1932-7447.
44. LEONAT L., SBÂRCEA, G. and BRÂNZOI, I. V. Cyclic voltampermetry for energy levels estimation of organic materials. *UPB Scientific Bulletin, Series B: Chemistry and Materials Science*. 2013, 75 (3). ISSN 1454-2331.
45. DAUKŠAS Kazys, Jurgis BARKAUSKAS, Vitas DAUKŠAS ir kt. *Chemijos terminų aiškinamasis žodynas. 2-asis pataisytas ir papildytas leidimas*. Vilnius: Mokslo ir enciklopedijų leidybos institutas, 2003. ISBN 5420015102.
46. NEKRASOVAS, J., GAIDELIS, V., KAMARAUSKAS, E., VILIŪNAS, M. and JANKAUSKAS, V., Photoemission studies of organic semiconducting materials using open Geiger-Müller counter. *Journal of Applied Physics*, 2019, 126 (1), 015501. ISSN 0021-8979.
47. LIN–SONG, C. A rational molecular design on choosing suitable spacer for better host materials in highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2014, 15(7), 1368-1377. Prieiga per doi:10.1016/j.orgel.2014.03.028.
48. JURŠĖNAS Saulius. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius, 2008. ISBN 9789955888031.
49. BREDAS, J.-L. Mind the gap! *Material Horizons*, 2014, 1 (1), 17–19. ISSN 2051-6347.

50. LAURINAVIČIUTĖ R., OSTRAUSKAITĖ J., GRAŽULEVIČIUS J. V. and JANKAUSKAS V. Synthesis, properties, and self-polymerization of hole-transporting carbazole- and triphenylamine-based hydrazone monomers. *Designed Monomers and Polymers*, 2013, 17(3), 255–265. ISSN 15685551.
51. LEDWON, P., WIOSNA-SALYGA, G., CHAPRAN, M., & MOTYKA, R. The Effect of Acceptor Structure on Emission Color Tuning in Organic Semiconductors with D- π -A- π -D Structures. *Nanomaterials*, 2019, 9 (8), 1179. ISSN 2079-4991.
52. LAKOWICZ J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy*. Third edition, Springer, 2006. ISBN 978-0-387-46312-4.
53. KOBAYASHI, T. and NAITO, H. Optical Properties of Organic Semiconductors and Applications. In SINGH, J. *Optical Properties of Condensed Matter and Applications*. John Wiley & Sons Ltd, 2006, pp. 235–259. ISBN: 0-470-02192-6.
54. REICHARDT, C. and WELTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. Fourth Edition, Wiley-VCH, 2010. ISBN 9783527324736.
55. JANG, S.-H., and JEN, A. K.-Y. Structured Organic Non-Linear Optics. In ANDREWS, D. L., SCHOLES, G., D. and WIEDERRECHT, G. P. *Comprehensive Nanoscience and Technology*. First Edition, Elsevier, 2011, pp. 143–187. ISBN 9780123743961.
56. CALLAN, JF., DE SILVA, AP. and MAGRI, DC. Luminescent sensors and switches in the early 21st century. *Tetrahedron*, 2005, 61 (36), 8551-8588. ISSN 0040-4020.
57. ZHANG, W., WANG, N., Yu, Y., SHAN, Y.-M., WANG, B., PU, X.-M. and YU, X.-Q. Synthetic Regulation of 1,4-Dihydropyridines for the AIE or AIEE Effect: From Rational Design to Mechanistic Views. *Chemistry – A European Journal*, 2018, 24 (19), 4871–4878. ISSN 1521-3765.
58. LIN, H.-W., LIN, W.-C., CHANG, J.-H. and WU, C.-I. Solution-processed hexaazatriphenylene hexacarbonitrile as a universal hole-injection layer for organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2013, 14 (4), 1204–1210. ISSN1566-1199 .
59. VAN SLYKE, S. A., CHEN, C. H. and TANG, C. W. Organic electroluminescent devices with improved stability. *Applied Physics Letters*, 1996, 69 (15), 2160–2162. ISSN 0003-6951.
60. CHIANG, C.-J., BULL, S., WINSKOM, C. and MONKMAN, A. A nano-indentation study of the reduced elastic modulus of Alq₃ and NPB thin-film used in OLED devices. *Organic Electronics*, 2010, 11 (3), 450–455. ISSN1566-1199.
61. ZHAN, X., WU, Z., LIN, Y., XIE, Y., PENG, Q., LI, Q. and LI, Z. Benzene-cored AIEgens for deep-blue OLEDs: high performance without hole-transporting layers, and unexpected excellent host for orange emission as a side-effect. *Chemical Science*, 2016, 7 (7), 4355–4363. ISSN 2041-6520.
62. ZHAO, J. M., ZHANG, S. T., WANG, X. J., ZHANG, Y. Q., WANG, X. Z., ZHONG, G. Y. and HOU, X. Y. Dual role of LiF as a hole-injection buffer in organic light-emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 2004, 84 (15), 2913–2915. ISSN 1077-3118.

63. LI, Z., LI, Z-R. and MENG, H. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. Taylor and Francis, Boca Raton, 2007. ISBN: 157444574X.

64. SUN, D., REN, Z., BRYCE, M. R. and YAN, S. Arylsilanes and siloxanes as optoelectronic materials for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, 3 (37), 9496–9508. ISSN 2050-7534.

65. XUEJUN, Z., SUN, N., WU, Z., TU, J., YUAN, L., TANG, X., XIE, Y. and PENG, Q. Polyphenylbenzene as a Platform for Deep-Blue OLEDs: Aggregation Enhanced Emission and High External Quantum Efficiency of 3.98%. *Chemistry of Materials*, 2015, 27 (5), 1847-1854. ISSN 0897-4756

66. *Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas*, 2003 m. liepos 1 d. Nr. IX-1672 (2003) [žiūrėta 2019-09-29]. Prieiga per internetą:

<https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.215253?jfwid=j1u6bxt4x>

67. Search and Product Safety Center [interaktyvus]. [žiūrėta 2020-04-08]. Prieiga per internetą: <https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>.

Rezultatų sklaida

Publikacija *Clarivate Analytics* referuojamuose žurnaluose:

1. R. Keruckiene, **S. Vekteryte**, E. Urbonas, M. Guzauskas, E. Skuodis, D. Volyniuk, J. V. Grazulevicius. Synthesis and properties of quinazoline-based versatile exciplex-forming compounds// *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [IF=2,595; Q2] (priimtas spaudai).

Konferencijų tezės:

1. **Simona Vekteryte**, Rasa Keruckiene, Eimantas Vijaikis, Matas Guzauskas, Juozas Vidas Grazulevicius. Synthesis and properties of quinazoline-based electroactive compounds// *Open Readings 2020*, Vilnius, Lithuania.