



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Difenilamino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Kęstutis Ingelevičius

Projekto autorius

lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Difenilamino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Magistro baigiamasis projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Kęstutis Ingelevičius

Projekto autorius

lekt. dr. Rasa Keruckienė

Vadovė

v.m.d. dr. Asta Dabulienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kęstutis Ingelevičius

Difenilamino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

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

Kęstutis Ingelevičius

Patvirtinta elektroniniu būdu



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03,
2021 m. balandžio mėn. 15d.

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema	Difenilamino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės
Darbo tikslas ir uždaviniai	Darbo tikslas: Mono- ir dipakeistų difenilchinazolino darinių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė bei tyrimas. Darbo uždaviniai: 1. Susintetinti akceptorinius ir donorinius fragmentus turinčius junginius; 2. Ištirti gautų junginių fotofizikines, elektrochemines ir fotoelektrines savybes; 3. Sudaryti sintetinamų junginių technologinę sintezės schemą.
Reikalavimai ir sąlygos	Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

lekt. dr. Rasa Keruckienė

2021-02-08

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Kęstutis Ingelevičius
(studento vardas, pavardė)

2021-02-08
(parašas, data)

Ingelevičius Kęstutis. Difenilamino fragmentus turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: Organiniai šviesos diodai, termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija, chinazolinai, difenilaminai.

Kaunas, 2021. 59 p.

Santrauka

Nuo pirmojo organinio šviesos diodo sukūrimo praėjo daug metų, per kuriuos ši technologijų sritis smarkiai patobulėjo. Paprastas vieno sluoksnio struktūras pakeitė sudėtingos daugiasluoksnės, tandeminės ar apverstos organinių šviesos diodų struktūros, kurios pasižymėjo didesniu energijos ir darbo efektyvumu, yra ieškomos naujos organinės medžiagos, kurios potencialiai būtų panaudotos šviestukuose ir dar labiau padidintų jų efektyvumą. Vienos iš potencialiai galimų organinių medžiagų, kurios galėtų būti panaudotos organinių šviesos diodų gamyboje yra difenilamin pakaitus turintys chinazolino dariniai, kuriais būtų siekiama sukurti donorinę-akceptorinę sistemą, kuri yra būdinga termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos medžiagoms.

Šiame darbe yra atlikta vienos pakopos sintezė ir susintetinti difenilamino pakaitus turintys chinazolino dariniai bei ištirtos jų fotofizikinės ir elektrocheminės savybės.

Di- pakeisti chinazolino dariniai solvatochromizmu skirtingo poliškumo tirpaluose nepasižymėjo, o mono- pakeisti chinazolino dariniai solvatochromizmu pasižymėjo, emisijai kintant nuo mėlynos iki oranžinės spalvos. 4-Metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas pasižymi efektyviausia žalia emisija (tirpalo – 84%, sluoksnio – 26%). Junginiai absorbuoja UV/RŠ iki 406 nm. Ištyrus mono- pakeistų chinazolino darinių sluoksninių fotofizikines savybes paaiškėjo, kad junginiai pasižymi termiškai aktyvuota uždelstąja fluorescencija.

Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, kad mono- ir di- pakeistiems chinazolino dariniams yra būdinga grįžtamoji oksidacija ir redukcija. Taip pat iš gautų rezultatų matyti, kad mono- pakeisti chinazolino dariniai pasižymi žemesne jonizacijos energija. 4-Metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas pasižymi žemiausia jonizacijos energija 5,39 eV. Fotoemisijos ore metodu nustatyta, kad žemiausia jonizacijos energija pasižymėjo 4-(metiltio)-N-[4-(metiltio)fenil]-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas, kuri siekia 5,31 eV.

Ingelevičius Kęstutis. Synthesis and Properties of Diphenylamine-based Electroactive Compounds. Master's Final Degree Project / supervisor lekt. Rasa Keruckienė. Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Organic light emitting diodes, thermally activated delayed fluorescence, quinazoline, diphenylamine.

Kaunas, 2021. 59 p.

Summary

Many years have passed since the first organic light emitting diode was developed, during which time this field of technology has improved significantly. Simple single-layer structures have been replaced by complex multi-layer, tandem, or inverted organic light emitting diode structures, that have been more efficient, and now new organic materials are being sought that could potentially be used in diodes and further increase their efficiency. One of the potential organic materials that could be used in the production of organic light emitting diodes is diphenylamine substituted quinazoline derivatives to create a donor-acceptor system that is characteristic of thermally activated delayed fluorescence materials.

In this work, a one-step synthesis of diphenylamine-substituted quinazoline derivatives have been performed and their photophysical and electrochemical properties have been investigated.

The disubstituted quinazoline derivatives did not show solvatochromism in solutions of different polarity, and the mono-substituted quinazoline derivatives showed the solvatochromism with emission ranging from blue to orange. 4-Methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-[4-(4-phenylquinazolin-2-yl) phenyl]aniline has the most efficient green emission (84% of solution, 26% of layer). Diphenylamine-substituted quinazoline derivatives absorb UV/VIS light up to 406 nm. Examination of the photophysical properties of monosubstituted quinazoline derivatives layers showed that the compounds exhibited thermally activated delayed fluorescence.

Cyclic voltammetry showed that mono- and di-substituted quinazoline derivatives are characterized by reversible oxidation and reduction. The results also show that monosubstituted quinazoline derivatives have lower ionization energy, with 4-methoxy-N-(4-methoxyphenyl)-N-[4-(4-phenylquinazolin-2-yl)phenyl]aniline has the lowest ionization energy of 5.39 eV. Using photoemission in air method was found that, the lowest ionization energy has 4-(methylthio)-N-[4-(methylthio) phenyl]-N-[4-(4-phenylquinazolin-2-yl) phenyl]aniline, which was 5.31 eV.

Turinys

Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų sąrašas	10
Įvadas	11
1. Literatūrinė dalis	12
1.1. Organiniai šviesos diodai.....	12
1.2. OLED veikimo principas	14
1.3. Tandeminis OLED prietaisas	14
1.4. PIN OLED prietaisas	16
1.5. Apversti OLED prietaisai	17
1.6. Kambario temperatūros fosforescencija	18
1.7. Termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija.....	20
1.8. Chinazolinfragmentus turintys junginiai	21
1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	23
2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis	24
2.1. Tyrimų metodai.....	24
2.2. Medžiagos	25
2.3. Rezultatai ir jų aptarimas	30
2.4. Fotofizikinės charakteristikos	32
2.5. Elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos	40
2.6. Rezultatų apibendrinimas	43
3. Rekomendacijos	44
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	46
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52

Paveikslų sąrašas

1 pav. Organinių šviesą emituojančių prietaisų evoliucija, nuo vieno sluoksnio prietaiso iki PIN tipo prietaiso. ES (angl. trump. EML): emisinis sluoksnis; EPS (angl. trump. ETL) ir SPS (angl. trump. HTL) elektronų ir skylių pernašos sluoksniai; SIS (angl. trump. HIL): skylių injekcinis sluoksnis; SBS (angl. trump. HBL): skyles blokuojantis sluoksnis; EML/doped – legiruotas emisinis sluoksnis [3].....	12
2 pav. Principinė OLED schema.....	13
3 pav. Tandeminio prietaiso pavyzdinė struktūrinė schema. ES (angl. trump. EML): emisinis sluoksnis; EPS (angl. trump. ETL) ir SPS (angl. trump. HTL) elektronų ir skylių pernašos sluoksniai; EIS (angl. trump. EIL) ir SIS (angl. trump. HIL): elektronų ir skylių injekciniai sluoksniai; EBS (angl. trump. EBL) ir SBS (angl. trump. HBL): elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai; tarpinis sluoksnis (angl. Intermediate) [20].....	15
4 pav. Junginio I struktūra.	16
5 pav. II junginio struktūra.....	17
6 pav. Paprasta OLED prietaiso sistema (a); Apversta OLED prietaiso (iOLED) sistema (b)[20].	18
7 pav. Junginio III struktūra.....	18
8 pav. Junginio IV struktūra.....	20
9 pav. Junginio V struktūra.....	21
10 pav. Junginio VI struktūra.....	21
11 pav. Junginio VII struktūra.	22
12 pav. Junginio VIII struktūra.....	23
13 pav. Chinazolinfragmentus turinčių junginių sintezės schema.....	30
14 pav. Junginių 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d) emisijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose.	34
15 pav. Junginių 3-6 praskiestų tolueno tirpalų absorbcijos spektrai.	35
16 pav. Junginių 3-6 (iš kairės į dešinę) praskiesti tolueno tirpalai UV šviesoje.	36
17 pav. Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai deguonies atmosferoje ir bedeguonėje aplinkoje (a); Junginio 5 sluoksnio emisijos gesimo kinetikos kreivės (b); Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai žemoje (77 K) ir kambario temperatūroje (c); Junginio 5 sluoksnio emisijos žemoje (77 K) ir kambario temperatūroje gesimo kinetikos kreivė (d); Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai žemoje temperatūroje (77 K) realiu laiku ir su uždelsimu (e); Junginio 5 emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto (f)	37
18 pav. Junginio 6 sluoksnio emisijos spektrai deguonies atmosferoje ir bedeguonėje aplinkoje (a); Junginio 6 sluoksnio emisijos gesimo kinetikos kreivės (b); Junginio 6 sluoksnio emisijos spektrai žemoje ir kambario temperatūroje (c); Junginio 6 sluoksnio emisijos žemoje ir kambario temperatūroje gesimo kinetikos kreivė (d); Junginio 6 sluoksnio emisijos spektrai žemoje temperatūroje realiu laiku ir su uždelsimu (e); Junginio 6 emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto (f).....	39
19 Pav. Junginių 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d) voltperogramos.	41
20 Pav. Junginių 3-6 elektronų fotoemisijos ore spektrai.....	42

21 pav. Principinė tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino technologinė schema: 1- pradinių medžiagų talpos; 2- masės dozatorius; 3- tūrio dozatorius; 4- reaktorius; 5- pneumatinė maišyklė; 6- vandens aušintuvas; 7 – išcentrinis siurblys; 8- rotorinis ekstraktorius; 9- maišytuvas; 10- uždarasis siurbiamasis filtras; 11- būgninis kristalizatorius; 12- sklendė; 13- vakuuminis siurblys; 14- juostinis transporteris; 15- kamerinė krosnis.....44

Santrumpų sąrašas

Santrumpos:

BMR- branduolių magnetinis rezonansas

CV- ciklinė voltamperometrija

CDCl_3 - deuterintas chloroformas

DMF- dimetilformamidas

HOMO- didžiausios energijos užimta molekulinė orbitalė

IP- jonizacijos potencialas

IR- infraraudonoji spektroskopija

ISC- interkombinacinė konversija

iOLED- apverstas organinis šviesos diodas

LUMO- mažiausios energijos laisva molekulinė orbitalė

m. d.- cheminis poslinkis

NatBuO- natriotretbutoksidas

OLED- Organinis šviesos diodas

RISC- atbulinė interkombinacinė konversija

RTP- kambario temperatūros fosforescencija

TADF- termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija

UV- ultravioletiniai spinduliai

Ivadas

Ekranų sukūrimas yra vienas iš svarbiausių išradimų, kuris buvo sukurtas norint vizualizuoti duomenis ir paveikslėlius. Nuo 1987 metų, įmonės „Kodak“ pasiekto proveržio, organiniai šviesos diodai (OLED) visame pasaulyje sulaukė didelio dėmesio tarp mokslininkų ir pramonės atstovų. Dėl mažų energijos sąnaudų, didelio mechaninio lankstumo, lengvos ir sąlyginai pigios gamybos, ilgaamžiškumo organiniai puslaidininkiai užima vis svarbesnę vietą ekranų gamyboje [1, 2].

Siekiant tobulinti organinių šviesos diodų technologiją, pastaraisiais metais buvo susintetinta arba modifikuota daugybė organinių medžiagų, skirtų organinių puslaidininkių gamybai, kurios skyrėsi ne tik savo struktūra, bet ir elektroluminescencijos mechanizmu. Sintetinant medžiagas yra ieškoma junginių, kurie pasižymi geromis terminėmis savybėmis, emisija, stabilumu, šviesos sugertimi bei krūvininkų pernaša. Iš medžiagų, pasižyminčių šiomis savybėmis vėliau yra gaminami efektyvūs ir ilgai tarnaujantys prietaisai, pasižymintys raudonos, žalios arba mėlynos spalvos emisija, kurie bus panaudoti lenktų televizorių ir kompiuterių ekranų, išmaniųjų telefonų, šviestuvų ir kompiuterių komponentų gamyboje [2, 3].

Organiniai puslaidininkiai, savo sudėtyje turintys tauriuosius metalus yra brangūs, nes tauriųjų metalų kiekis yra ribotas ir jie yra toksiški. Tai riboja tolimesnę OLED raidą ir populiarumą, todėl naujų, savo struktūroje metalų neturinčių organinių junginių, skirtų OLED gamybai paieška yra aktuali. Paskutiniu metu termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) ir kambario temperatūros fosforescencijos (RTP) medžiagos vis dažniau naudojamos OLED prietaisuose, ir dėl jų rodomo potencialo šioje srityje [4]. Siekiant susintetinti medžiagas, kurios potencialiai būtų efektyvios OLED prietaisuose buvo pasirinkti chinazolino ir difenilamino fragmentai. Chinazolino fragmentai pasižymi stipriomis akceptorinėmis savybėmis ir yra populiarus TADF emiterių gamyboje [52]. Difenilamino fragmentai pasižymi stipriomis donorinėmis savybėmis, geromis krūvininkų pernašos savybėmis [5].

Darbo tikslas: Mono- ir dipakeistų difenilchinazolino darinių, skirtų organiniams šviesos diodams, sintezė bei tyrimas.

Darbo uždaviniai:

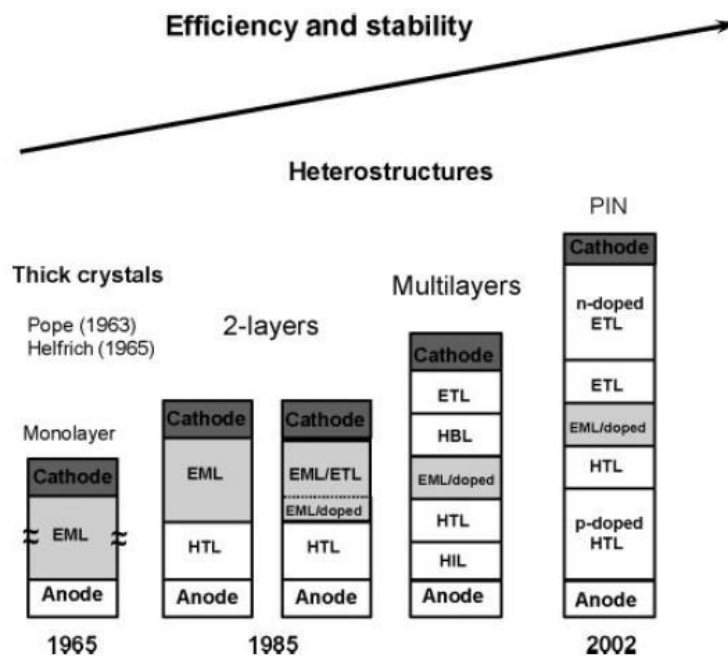
1. Susintetinti akceptorinius ir donorinius fragmentus turinčius junginius;
2. Ištirti gautų junginių fotofizikines, elektrochemines ir fotoelektrines savybes;
3. Sudaryti sintetinamų junginių technologinę sintezės schemą.

1. Literatūrinė dalis

1.1. Organiniai šviesos diodai

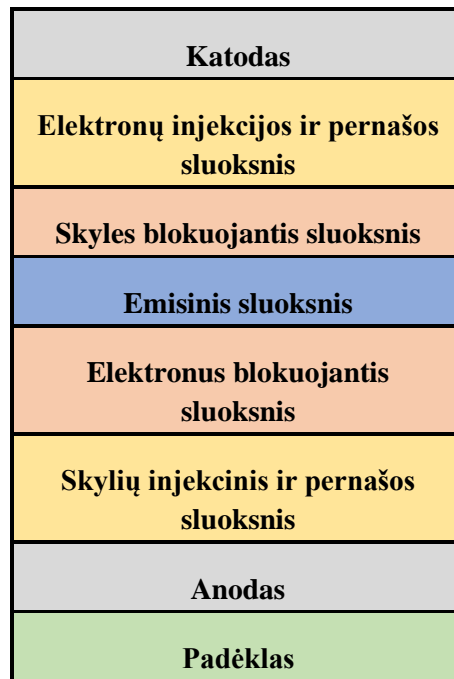
Organiniai šviesos diodai (OLED) visame pasaulyje sulaukia vis didesnio dėmesio kaip naujo tipo ekranų technologijos, kadangi turi daug privalumų, palyginti su įprastomis ekranų technologijomis [4]. Organinis šviesos diodas yra prietaisas, kuris dažniausiai susideda iš organinio sluoksnio, sudaryto iš plonų organinių plėvelių, kuris yra įterptas tarp dviejų elektrodų, ir patalpintas ant skaidraus padėklo.[6].

Pirmoji OLED struktūra buvo sukonstruota 20 amžiaus viduryje. Ji buvo paprastos struktūros, sudarytos iš vieno sluoksnio ir pasižymėjo mažu efektyvumu (žr. 1 pav.). Laikui bėgant, vieno sluoksnio struktūrą keitė dviejų sluoksnių struktūra. Vėliau, atliekant tyrimus buvo pastebėta, kad didinant organinių sluoksnių kiekį, prietaiso elektroluminescencijos efektyvumas taip pat didėja, todėl po Kodak grupės proveržio konstruojant OLED prietaisus buvo panaudojama vis daugiau organinių sluoksnių su specialiomis funkcijomis, tokiomis kaip skylių injekcijos sluoksnis, skylių transportavimo sluoksnis, skylės blokuojantis sluoksnis, emisijos sluoksnis ir elektronų pernašos sluoksnis [3, 6].



1 pav. Organinių šviesą emituojančių prietaisų evoliucija, nuo vieno sluoksnio prietaiso iki PIN tipo prietaiso. ES (angl. trump. EML): emisinis sluoksnis; EPS (angl. trump. ETL) ir SPS (angl. trump. HTL) elektronų ir skylių pernašos sluoksniai; SIS (angl. trump. HIL): skylių injekcinis sluoksnis; SBS (angl. trump. HBL): skylės blokuojantis sluoksnis; EML/doped – legiruotas emisinis sluoksnis [3].

Paprastai, OLED yra daugiasluoksniai prietaisai, kuomet ant padėklo, tarp katodo ir anodo yra suformuojama nuo 2 iki 7 sluoksnių sistema (2 pav.) [7].



2 pav. Principinė OLED schema.

Padėklas, ant kurio bus formuojami OLED prietaiso sluoksniai turėtų būti tvirtas, skaidrus, atsparus temperatūrai, cheminėms medžiagoms ir aplinkai. Jo paviršius turėtų būti lygus. Šiomis savybėmis pasižymi ir OLED prietaisuose dažniausiai yra naudojamas stiklas [8]. Anodas, kaip ir padėklas, turi pasižymėti skaidrumu. Kitos svarbios anodo savybės turėtų būti atsparumas temperatūrai, laidumas ir didelis elektronų išlaisvinimo darbas. Viena iš dažniausiai anodui naudojamų medžiagų yra indžio-alavo oksidas [9]. Elektronų ir skylių pernašos sluoksnio paskirtis yra kaip įmanoma palengvinti krūvininkų judėjimą emisijos sluoksnio link. Pageidautina, kad šie sluoksniai turėtų aukščiausią užimtą molekulinę orbitalę HOMO (skylėms) ir žemiausią neužimtą molekulinę orbitalę LUMO (elektronams) ir jos turėtų būti suderintos su emisijos sluoksnio lygiais. Viena iš medžiagų, tinkamų naudoti elektronų ir skylių pernašos sluoksnyje galėtų būti (N,N -di(1-nafenil)-N,N - difenil-(1,1-bifenil)-4,4-diaminas) [10]. Elektronus ir skyles blokuojančių sluoksnių paskirtis yra blokuoti atitinkamus krūvininkų srautus. Tai buvo pasiekta modeliuojant šių sluoksnių energijos lygmenis. Šie sluoksniai yra parenkami taip, kad būtų kuo didesnis energijų skirtumas tar HOMO lygmenų emisijos ir blokavimo sluoksniuose. Šis energijų skirtumas apsaugo emisijos sluoksnį nuo skylių susidarymo, todėl jame padidėja krūvininkų koncentracija ir rekombinacijos tikimybė [11]. Šiam sluoksniui formuoti gali būti panaudojami perovskitai [12]. Elektronų ir skylių injekcijos sluoksnio paskirtis yra pagreitinti krūvininkų srautus bei padidinti jų rekombinaciją. Šie sluoksniai parenkami priklausomai nuo jų orbitalių lygmenų HOMO (skylių injekcijai) ir LUMO (elektronų injekcijai) ir šių lygmenų suderinimo su atitinkamais elektrodais. Kuo šių lygmenų energijos juostos arčiau, tuo greičiau vyksta elektronų injekcija. Skylių injekcijos sluoksniui formuoti gali būti panaudotas (4,4,4-tri[(3-

metilfenil)fenilamino]trifenilaminas), o elektronų injekcijos sluoksniui gali būti panaudotas (tri(8-hidroksichinolinato)aliuminis [13,14]. Emisijos sluoksnis atsakingas už šviesos spinduliavimą OLED. Pageidautina, kad visa krūvininkų rekombinacija vyktų šiame sluoksnyje. Emisijos sluoksnis atsakingas už OLED savybes, tokias kaip spalva ir liuminescencija. Kaip viena, iš emisijos sluoksniui skirtų medžiagų, gali būti panaudotas *N,N*-di-izoamilchinacridono ir (tri(8-hidroksichinolinato)aliuminio mišinys [15, 16]. Katodas, skirtas OLED gamybai turėtų pasižymėti geru laidumu, atsparumu temperatūrai, taip pat katodas turi pasižymėti žema išlaisvinimo energija, kad elektronai galėtų laisvai nuo jo atsiskirti. Populiarios medžiagos OLED katodų gamybai yra aliuminis ir ličio fluoridas [17].

1.2. OLED veikimo principas

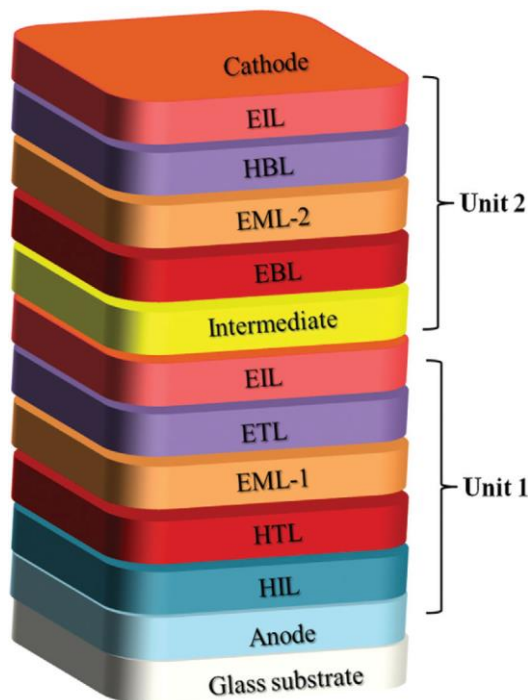
Tipiškas OLED prietaisas susideda iš organinio sluoksnio, kuris yra patalpintas tarp dviejų elektrodų, katodo ir anodo ir gautas darinys patalpintas ant substrato pagrindo. Organinės molekulės yra laidžios elektrai, dėl π -elektronų delokalizacijos. Šių molekulių laidumo lygis svyruoja tarp izoliatorių ir puslaidininkių, todėl jos vadinamos organiniais puslaidininkiais. Aukščiausios užimtos ir žemiausios neužimtos (HOMO ir LUMO) molekulinės orbitalės yra analogiškos į neorganinių puslaidininkių valentines ir laidumo juostas [18, 19].

Vykstant procesui, įtampa OLED prietaisui tiekama taip, kad anodas yra teigiamas katodo atžvilgiu. Iš katodo prietaisu teka elektros srovė į anodą, elektronai yra injekuojami į organinio sluoksnio žemiausią neužimtą orbitalę (LUMO) ties katodu ir pasiekiami ties aukščiausia užimta orbitale (HOMO) prie anodo. Pastarąjį procesą taip pat galima apibūdinti kaip elektronų skylių injekciją į aukščiausią užimtą molekulinę orbitalę. Elektrostatinis jėgos nukreipia elektronus ir skylės vienas į kitą ir jie rekombinuojasi, sudarydami eksitoną, tai yra būseną, kuomet elektronai ir skylės yra „surišti“ tarpusavyje. Tai atsitinka prie emisijos sluoksnio, nes organiniuose puslaidininkiuose, skylės paprastai yra greitesnės už elektronus. Šios būsenos irimas sukelia elektronų energijos lygmenų atpalaidavimą, kuomet yra išskiriama radiacija ir jos dažnis yra matomame regione. Šios spinduliuotės dažnis priklauso nuo medžiagos energijos juostų skirtumo, šiuo atveju, tarp aukščiausios užimtos ir žemiausios neužimtos molekulinėse orbitalėse energijų skirtumo. Kadangi elektronai ir skylės yra fermionai, kurių sukinytis yra pusė sveiko skaičiaus, eksitonai gali būti singletinio arba tripletinio lygmens, priklausomai nuo to, kaip buvo sujungti elektronų ir skylių sukinių. Statistiškai susiformuoja trys tripletinio lygmens eksitonai ir vienas singletinio lygmens eksitonas. Fosforesuojantys organiniai šviesos diodai naudoja sukinių saveiką, kad būtų lengviau pereiti tarp sistemų singleto ir tripleto lygmenų, todėl gaunama emisija iš abiejų būsenų, taip padidinant prietaiso efektyvumą [19].

1.3. Tandeminis OLED prietaisas

Tandeminiai organiniai šviesos diodai, tai prietaisai, kuriuose tarpinėmis jungtimis yra sujungti keli, vienas paskui kitą einantys elektroluminescencijos sluoksniai viename prietaise. Mokslininkai nustatė, kad tandeminio OLED prietaiso, savo sudėtyje turinčio N

elektroliumescencijos sluoksnių efektyvumas, turėtų būti N kartų didesnis nei įprastų OLED prietaisų, kurie savo sudėtyje turi vieną elektroliuminescencijos sluoksnį [20].



3 pav. Tandeminio prietaiso pavyzdinė struktūrinė schema. ES (angl. trump. EML): emisinis sluoksnis; EPS (angl. trump. ETL) ir SPS (angl. trump. HTL) elektronų ir skylių pernašos sluoksniai; EIS (angl. trump. EIL) ir SIS (angl. trump. HIL): elektronų ir skylių injekciniai sluoksniai; EBS (angl. trump. EBL) ir SBS (angl. trump. HBL): elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai; tarpinis sluoksnis (angl. Intermediate) [20].

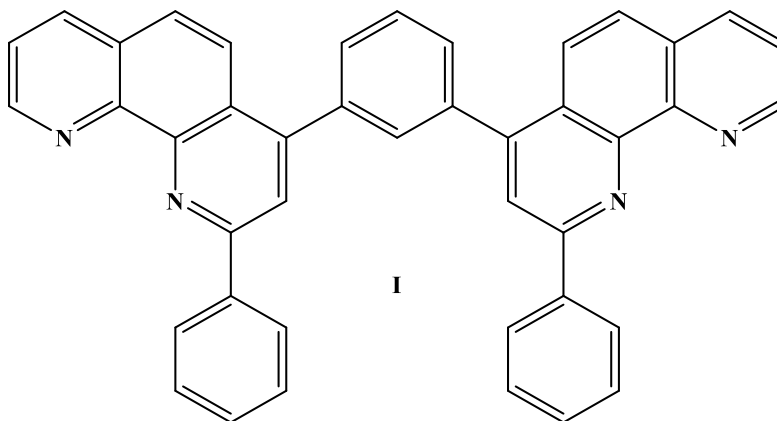
Lyginant su tradiciniais organiniais šviesos diodais, tandeminiai OLED prietaisai sulaukė daug dėmesio dėl savo srovės perdavimo ir energijos efektyvumo, liuminescencijos, bei gyvavimo trukmės. Tandeminiuose OLED, du ar daugiau atskirų elektroliuminescencijos sluoksnių yra nuosekliai sujungiami specialiais tarpiniais sluoksniais, kurie veikia kaip krūvio generavimo sluoksnis, kuriame susidaro skylės ir elektronai, kurie bus injektuojami atitinkamai į gretimus skylių arba elektronų transportavimo sluoksnius.

Tarpinis sluoksnis paprastai susidaromas sujungiant n- ir p- tipo sluoksnius tarp organinių emisijos sluoksnių. P- tipo sluoksnį paprastai sudaro oksidai, tokie kaip indžio-alavo oksidas, vanadžio oksidas (V_2O_5), molibdeno oksidas (MbO_3) su organinėmis, skyles transportuojančiomis medžiagomis. N- tipo sluoksniai yra sudaryti iš elektronus pernešančių organinių medžiagų kartu su metalais, tokiais kaip litis, cezis, magnis arba metalų kompleksais [20].

Pagrindinis elementas, gaminant didelio našumo tandeminius prietaisus yra tarpiniai sluoksniai, kurie vaidina svarbų vaidmenį elektrinio lauko paskirstymo, krūvio generavimo ir injekcijos mechanizmuose. Todėl tandeminiuose OLED prietaisuose didžiausias dėmesys skiriamas, kaip

sukurti krūvių generavimo sluoksnį, kad būtų užtikrintas maksimalus prietaiso efektyvumas [3, 21, 22].

Tandeminiuose OLED prietaisuose taip pat galima atskirus elektroluminescencijos sluoksnius valdyti atskirai, nepriklausomai vienas nuo kito. Tai suteikia galimybę įvairioms šių prietaisų funkcijoms, kaip pavyzdžiui derinti šviesos spalvą [23]. Organinio junginio pavyzdys, kuris buvo panaudotas tandeminiame OLED prietaise, panaudoto elektronų transportavimo sluoksnyje pateiktas 4 paveiksle [24].



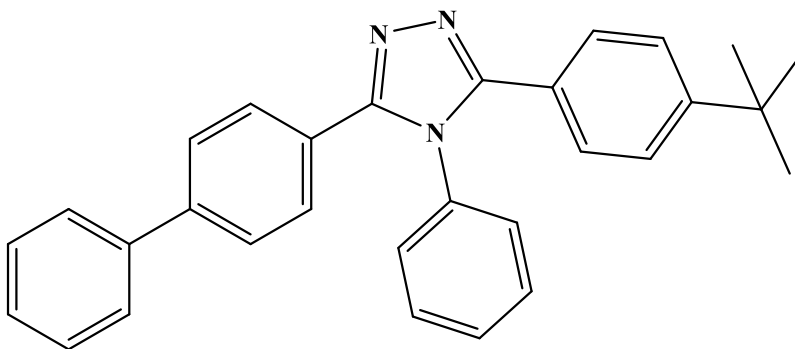
4 pav. Junginio I struktūra.

Tandeminio OLED prietaiso, savo struktūroje turinčio junginį I energijos efektyvumas siekė 51 lm/W, o išorinis kvantinis efektyvumas- 28,4 %.

1.4. PIN OLED prietaisas

Pin OLED struktūra yra panaši į paprastą OLED struktūrą, prie kurios yra pridėtas n- legiruotas elektronų transportavimo sluoksnis ir p- legiruotas skylių transportavimo sluoksnis (1 pav.) [3]. Legiruoti krūvininkų transportavimo sluoksniai pagerina krūvių injekciją, bei sumažina įtampos kritimo įtaką po transportavimo.

Šie prietaisai pasižymi aukšta liuminescencijos išeiga, ilga gyvavimo trukme ir aukštu efektyvumu esant ypač žemai veikimo įtampai. Įprastų OLED prietaisų, savo sudėtyje turinčių vieną emisijos sluoksnį efektyvumas mažėja, naudojant didelį šviesos ryškumą, todėl ši OLED struktūra buvo patobulinta su dviguba emisijos sluoksnio koncepcija, kur skylių ir elektronų transportavimo sluoksniai buvo legiruoti fosforesuojančiais dažais. Remiantis tokia pin prietaiso koncepcija, mokslininkai sukūrė prietaisą, kuris pasižymėjo aukštu energijos efektyvumu (37,5 lm/W), bei ilga gyvavimo trukme (30200 h), esant aukštam šviesos ryškumui (100 cd/m²)[20, 25, 26]. Organinio junginio pavyzdys, kuris buvo PIN OLED prietaise pateiktas 5 paveiksle. [27].



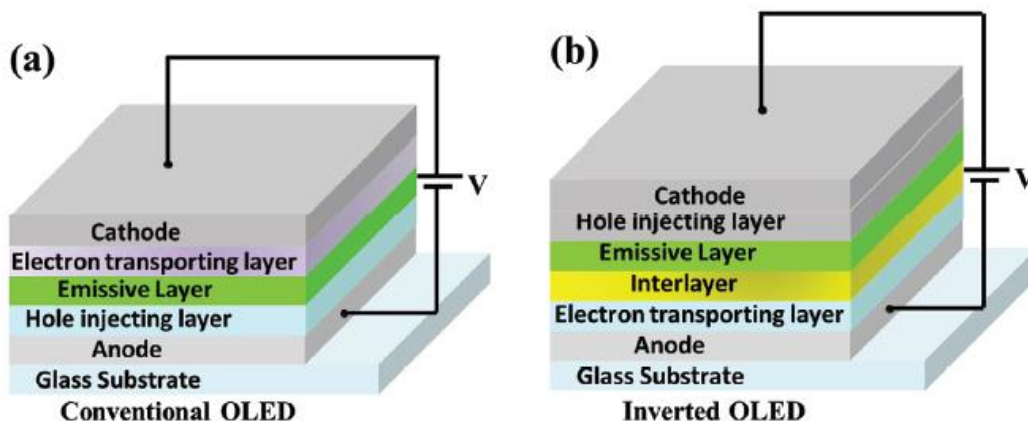
II

5 pav. II junginio struktūra.

PIN OLED prietaise junginys **II** buvo panaudotas elektronų transportavimo sluoksnyje. Prietaiso energijos efektyvumas siekė 68 lm/W, išorinis kvantinis efektyvumas 20 %.

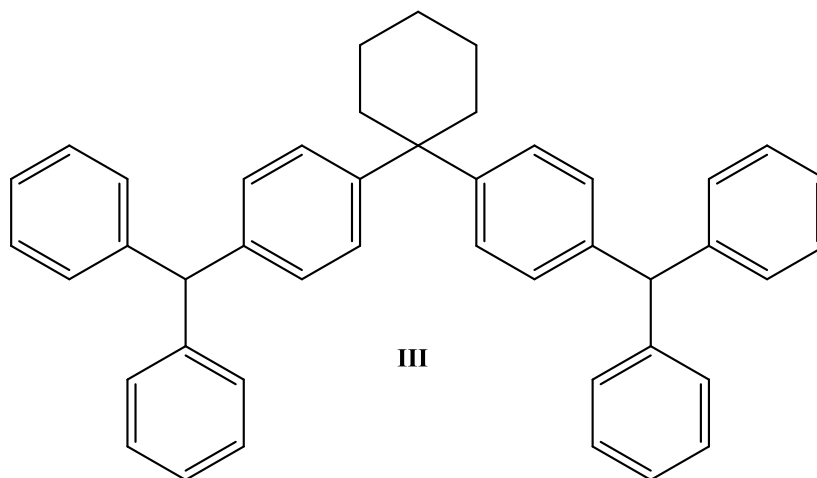
1.5. Apversti OLED prietaisai

Dėl savo išskirtinių optoelektrinių ir energijos taupymo savybių OLED sulaukia labai daug mokslininkų dėmesio. Tačiau, dėl prasto šių įrenginių atsparumo aplinkai, šią technologiją sunku komercializuoti. Neseniai buvo pasiūlyta nauja, orui atspari, apversta OLED sistema (iOLED), kuri turi keleta pranašumų, lyginant su įprasta OLED sistema. Pavyzdžiui, iOLED prietaisų aplinkos stabilumas yra didesnis, nei įprastinių prietaisų, nes reaktyvūs šarminiai metalai, kurie yra plačiai naudojami tarp organinio ir metalo sluoksnių įprastiniuose OLED prietaisuose, yra pakeisti vandeniui ir deguoniui jautriais metalų oksidais, tokiais kaip cinko oksidas (ZnO), alavo oksidas (SnO) ir titano oksidas (TiO₂), dėl jų didelio stabilumo ore, netoksiškumo ir didelio elektronų mobilumo [28]. Tačiau apversti OLED prietaisai, kurie remiasi n tipo metalų oksidais, yra kritikuojami dėl mažesnio efektyvumo, lyginant juos su įprastiniais OLED prietaisais. Tai lemia didesnis elektronų injekcijos barjeras tarp nuo jų laidumo juostos iki žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) [27]. Kaip vienas iš galimų problemos sprendimo būdų yra tarpinių sluoksnių naudojimas tarp metalų oksidų, elektronų transportavimo ir emisijos sluoksnių. Šiam tarpiniam sluoksniui gali būti panaudotas cinko oksidas ir polietileniminas. Taip pat mokslininkai nustatė, kad tarpiniams sluoksniams naudojant cinko oksidą ir polietileniminą, iOLED technologija sukurtų lenktų ekranų ilgaamžiškumas yra didesnis. iOLED technologija sukurtų ekranai skleidžia šviesą iki metų laikotarpio, o ekranai, kuriuose yra panaudota paprasta OLED technologija, šviesumo nebelieka vos po 21 dienos [29, 30].



6 pav. Paprasta OLED prietaiso sistema (a); Apversta OLED prietaiso (iOLED) sistema (b) [20].

Junginio, kuris buvo panaudotas apversto OLED prietaiso gamybai struktūra pavaizduota 7 paveikslėlyje [31]. Junginys **III** (7 pav.) buvo panaudotas skylių transportavimo sluoksnyje. Prietaiso darbinis efektyvumas siekė 67cd/A, energijos efektyvumas 67 lm/W.

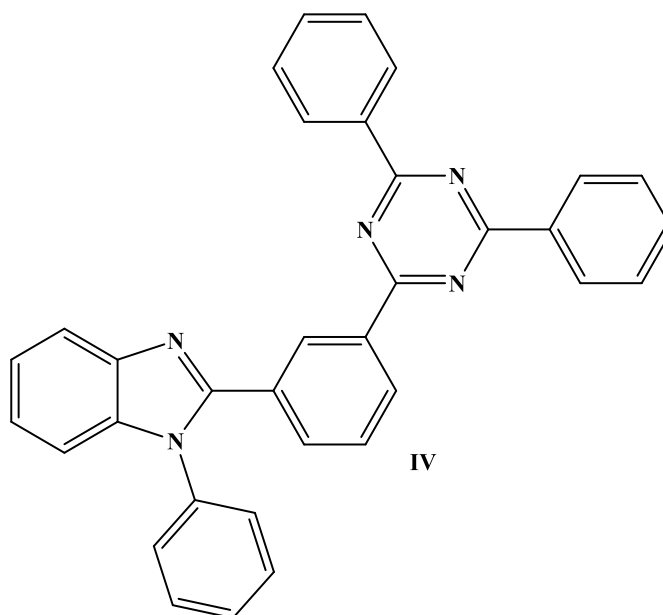


7 pav. Junginio **III** struktūra.

1.6. Kambario temperatūros fosforescencija

Vykstant elektroliuminescenciniam procesui, kuris vyksta OLED prietaise, elektros įtampa sužadina elektronus į singletinę arba tripletinę būsenas. Dėl atomų sukimosi, pusiau užpildytų pagrindinės būsenos ir sužadintos būsenos elektronų bendras sukimo kvantinis skaičius lemia, ar elektronų sistema yra singletinės ar tripletinės būsenos. Jei elektronų sistema yra singletinėje būsenoje, sužadinti elektronai gali greitai pereiti į pagrindinę būseną ir įvykti fluorescencija. Jei elektronų sistema yra tripletinėje būsenoje, sužadinti elektronai gali atlikti draudžiamą perėjimą į pagrindinę būseną, kuris užtruks ilgiau, nei perėjimas iš singletinės būsenos ir bus vadinamas fosforescencija [32, 33]. Visumoje, fosforescencijos procesas organinėse medžiagose susideda iš dviejų būtinų procesų: interkombinacinės konversijos (angl. *intersystem crossing*, ISC) iš

žemiausios sužadintos singleto lygmens S_1 į tripleto lygmenį T_n ir spinduliuotės iš žemiausios sužadintos tripleto lygmens T_1 į nesužadintą lygmenį S_0 . Tačiau sužadinta tripleto būseną gali būti sugeneruota tik interkombinacinės konversijos metu iš singleto būsenos. Taip pat, kita svarbi sąlyga generuojant fosforescencijos emisiją yra tai, kad interkombinacinės konversijos laipsnis (kISC) turi būti didesnis už vienetą, kurį nusako energijos lygis ir elektroninė konfigūracija [34]. ISC procesas gali būti paspartintas energijų skirtumo tarp singleto ir tripleto sužadintų būsenų. Eksperimentai parodė, kad interkombinacinė konversija ir atbulinė interkombinacinė konversija buvo pagreitinotos esant itin mažam energijos skirtumui tarp sužadintų žemiausių būsenų S_1 ir T_1 , kuris buvo mažesnis nei 100 eV ir šiomis sąlygomis gali būti pasiekta termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF). Tačiau termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija yra skirtingas fotofizikinis procesas, nei fosforescencija [35]. Taip pat mokslininkai nustatė, kad orbitalės sukimūsi galima pagreitinoti apjungiant skirtingos elektroninės konfigūracijos būsenas, tokias kaip π , π arba n , π . ISC proceso pagreitinimui taip pat yra naudojami didelės molekulinės masės, kurie savo sudėtyje turi n elektronų, kaip pavyzdžiui bromas ar jodas, kurie dažnai naudojami kuriant efektyvias RTP medžiagas [36]. Dėl ilgesnės, RTP medžiagų gyvavimo trukmės, sužadintos tripleto būsenos gali būti užgesintos veikiant aplinkos sąlygoms [37]. Kita svarbi sąlyga, norint pasiekti efektyvią fosforescenciją yra $k_P > k_{nr}$, k_P ir k_{nr} yra emisinis ir neemisinis energijos perėjimo laipsnis iš žemiausios sužadintos tripletų būsenos T_1 į pagrindinę būseną S_0 . Neemisinių energijos perėjimą galima suskirstyti į išorinius nuostolius, kuriuos sukelia sąveika su aplinka, ir tarpmolekulinius nuostolius. Kambario temperatūroje, organinių junginių k_P dažniausiai yra mažesnis už k_{nr} , ir tai yra pagrindinė priežastis, kodėl RTP junginių fosforescencijos kvantinė išeiga yra žema. Todėl neradiacinių perėjimų sumažinimas yra pagrindinė dalis, siekiant sukurti efektyvias, kambario temperatūroje fosforesuojančias organines medžiagas [38]. Dėl savo ilgo gyvavimo laiko, optoelektrinių savybių RTP medžiagos yra naudojamos organinių šviesos diodų, biologinių sensorių, bei optinių laikmenų gamybai, tačiau neigiama RTP medžiagų savybė yra žema sluoksnių kvantinė išeiga [39]. RTP medžiagos struktūros pavyzdys (8 pav.) publikuotas straipsnyje [39].

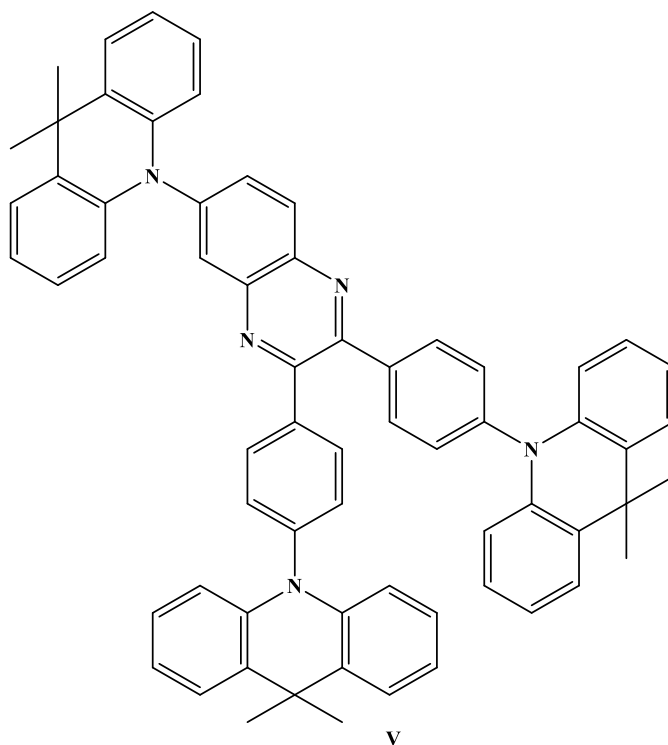


8 pav. Junginio **IV** struktūra.

Šio junginio sluoksnio kvantinė išeiga siekė 38,5 %, kas yra viena iš didžiausių reikšmių, tarp tirtų RTP medžiagų sluoksnių. Panaudojus šį junginį OLED prietaiso emisiniame sluoksnyje, prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas siekė 11,5 %.

1.7. Termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija

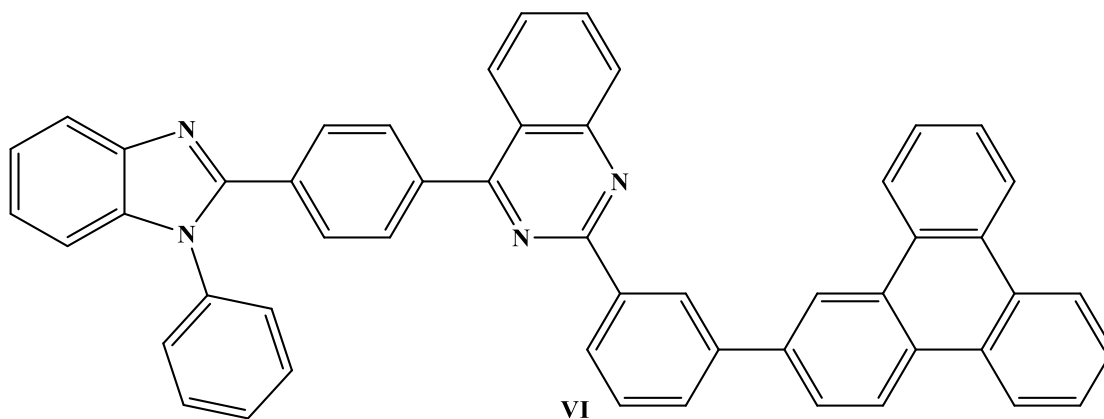
Termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos procesas vyksta, kai elektronų sistema, esanti tripleto būsenoje, atbulinės interkombinacinės konversijos metu grįžta į singletinę būseną ir rekombinuojasi išspinduliuojant fotonus. Tokiu būdu, kai TADF medžiagos yra sužadinamos, greitai įvyksta fluorescencija, kuri vėliau pereina į panašaus bangos ilgio termiškai aktyvuotą uždelstąją fluorescenciją. Tiek fosforesuojančios, tiek TADF medžiagos turi savybę panaudoti singletinių ir tripletinių būsenų elektronų energiją, kas joms teoriškai leidžia ją konvertuoti beveik 100 procentų ir tai joms suteikia didelį pranašumą prieš paprastas fluorescencijos medžiagas [40, 41]. Vienas svarbus TADF medžiagų privalumas yra tas, kad jos gali būti grynai organinės, taip išvengiant problemų, susijusių su sunkiųjų metalų pagrindu pagamintų kompleksų panaudojimu OLED gamyboje, nes jie yra brangesni ir mažiau ekologiški.. Todėl naujų TADF organinių medžiagų paieška ir panaudojimas OLED gamyboje pritraukė didelį mokslininkų dėmesį. Termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos junginio pavyzdys (žr. 9 pav.) pateiktas šaltinyje [42]. Prietaise šis junginys buvo panaudotas elektronų pernašos sluoksnyje, o prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas siekė 22,4 %, darbinis efektyvumas 41,2 cd/A, o energijos efektyvumas siekė 45,4 lm/W.



9 pav. Junginio V struktūra.

1.8. Chinazolinfragmentus turintys junginiai

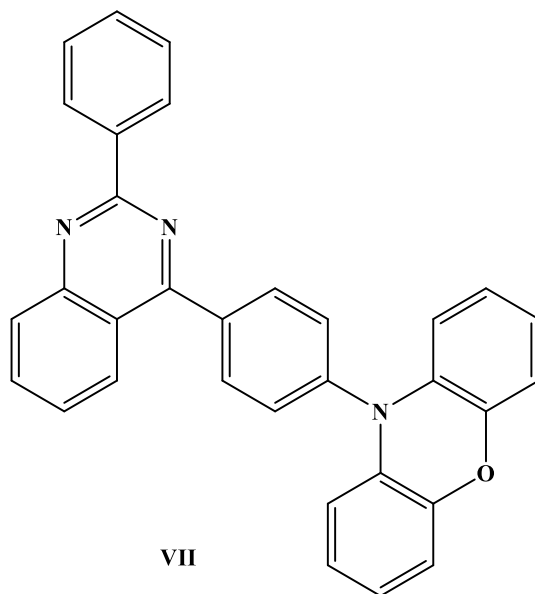
Chinazolino fragmentas pasižymi stipriomis akceptorinėmis savybėmis. Junginiai, savo struktūroje turintys chinazolino fragmentą yra dažniausiai naudojami krūvininkų pernašos sluoksnyje. Chinazolino darinių sintezę ir savybės yra aprašytos darbe [43], kur geriausiomis savybėmis pasižymėjo junginys VI (žr. 10 pav.).



10 pav. Junginio VI struktūra.

VI junginys, savo sudėtyje turintis chinazolino fragmentą pasižymėjo 19,2 % išoriniu kvantiniu efektyvumu. Junginio darbinis efektyvumas 18.3 cd/A ir energijos efektyvumas siekė 21,7 lm/W. Šis junginys buvo panaudotas elektronų pernašos sluoksnyje.

Kito, chinazolino fragmentą turinčio junginio sintezė ir savybė aprašytos straipsnyje [44]. Šis chinazolino fragmentą turintis junginys buvo panaudotas emisiniame sluoksnyje.

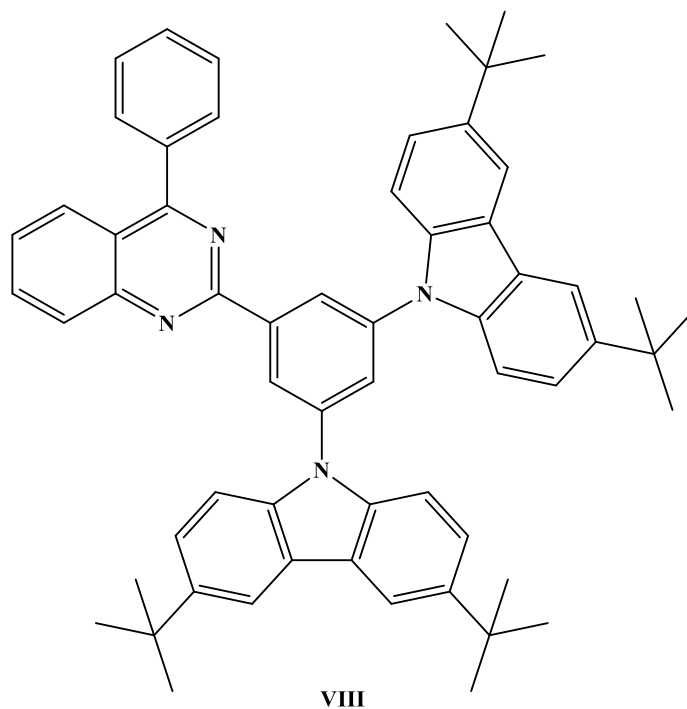


VII

11 pav. Junginio **VII** struktūra.

Prietaisas, savo struktūroje turintis **VII** junginį pasižymėjo žalia emisija. Jo išorinis kvantinis efektyvumas siekė 20,5 %, darbinis efektyvumas 65,6 cd/A, o energijos efektyvumas siekė 64,4 lm/W.

Šaltinyje [53] aprašyta **VIII** junginio, savo struktūroje turinčio chinazolino fragmentą sintezė ir savybės, kuris buvo panaudotas emisijos sluoksnyje. Šio junginio jonizacijos energija siekė 5,22 eV, o baltą šviesą skleidžiantis OLED, savo struktūroje turintis šį junginį pasižymėjo 0,5 % išoriniu kvantiniu efektyvumu, ir prietaiso šviesos ryškumas siekė 3030 cd/m².



12 pav. Junginio VIII struktūra.

1.9. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Lyginant dvidešimto amžiaus vidurio OLED prietaisus su šių dienų OLED technologijomis pastebimas didžiulis progresas. Vieno sluoksnio struktūras pakeitė daugiasluoksnės, apverstos, pin tipo, tandeminės struktūros, kurios yra efektyvesnės, lyginant su savo pirmtakais. Buvo atrasti nauji emisijos mechanizmai, kurie taip pat didino OLED prietaisų efektyvumą. Susintetintos naujos organinių medžiagų struktūros, kurios pasižymi geromis fotofizikinėmis, elektrocheminėmis ir terminėmis savybėmis. Tačiau siekiant tobulinti esamas OLED technologijas mokslininkai ieško naujų, potencialiai pasižyminčių anksčiau išvardintomis savybėmis junginių, kurie būtų panaudoti organinių šviesos diodų gamyboje ir labiau padidintų jų efektyvumą ir gyvavimo trukmę.

2. Tiriamoji (eksperimentinė) dalis

2.1. Tyrimų metodai

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

BMR spektrai buvo užrašyti Bruker Advance III aparatu (400 MHz). Bandiniai BMR spektroskopijai buvo paruošti ištirpinant 20 mg medžiagos 1 ml deuteriuotame organiniame tirpiklyje, chloroforme-*d*. Matavimai atlikti Organinės chemijos katedros tyrėjų.

Infraraudonųjų spindulių spektroskopija (IR)

Tiriamų junginių IR spektrai buvo užrašyti Vertex 70 Bruker spektrofotometru analizuojant kietus medžiagos bandinius $400\text{--}4000\text{ cm}^{-1}$ dažniu, esant 5 cm^{-1} skiriamajai gebai ir atliekant 32 skenavimus. IR spektrai buvo pateikti kaip skaidrumo funkcija (T) išreikšta procentais (%) lyginant su bangos ilgiu.

Masių spektrometrija

Masės spektrai buvo užrašyti Waters ZQ 2000 spektrofotometru. Mėginiai buvo paruošti kaip praskiesti junginių tirpalai ir buvo jonizuoti naudojant elektros purškimo jonizaciją. Gauti masės spektrai pateikiami kaip jonų kiekis, lyginant su masės ir krūvio santykiu m/z .

Fluorescencinė spektroskopija

Junginių praskiestų tirpalų ir sluoksnių emisijos spektrai buvo užrašyti liuminescencijos spektrofotometru Edinburgh Instruments FLS980. Junginių praskiest tirpalų ir sluoksnių kvantinė išeiga buvo nustatyta naudojant integruojančią sferą.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Junginių elektrocheminiai tyrimai atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu AutoLab Type III potenciometru. Matavimai buvo atliekami celėje, naudojant trijų elektrodų sistemą su darbiniais anglies, lyginamuoju sidabro ir pagalbinio platinos elektrodu. Atliekant CV tyrimus, kaip elektrolitas buvo naudotas tetra-*n*-butilamonio heksafluorfosfato tirpalas dichlormetane. Kalibracija buvo atlikta naudojant ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą. Atlikus bandymus, jonizacijos potencialas IP_{CV} apskaičiuojamas pagal formulę $IP_{CV} = 5,1 + E_{ox}$. vs Fc [45].

Fotoemisijos metodas

Junginių sluoksnių jonizacijos potencialai (IP_{PE}) nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu vadovaujantis metodika nurodyta [46]. Matavimai buvo atlikti ištirpinus tiriamus junginius THF ir išliejus juos ant indžio/alavo oksidu padengto stiklo pluošto. Matavimams buvo naudotas UV deuterio šviesos šaltinis ASBND130-CM, CM110 1/8 m monochromatorius ir elektrometras 6517B Keithley. Matavimai atlikti Polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjų.

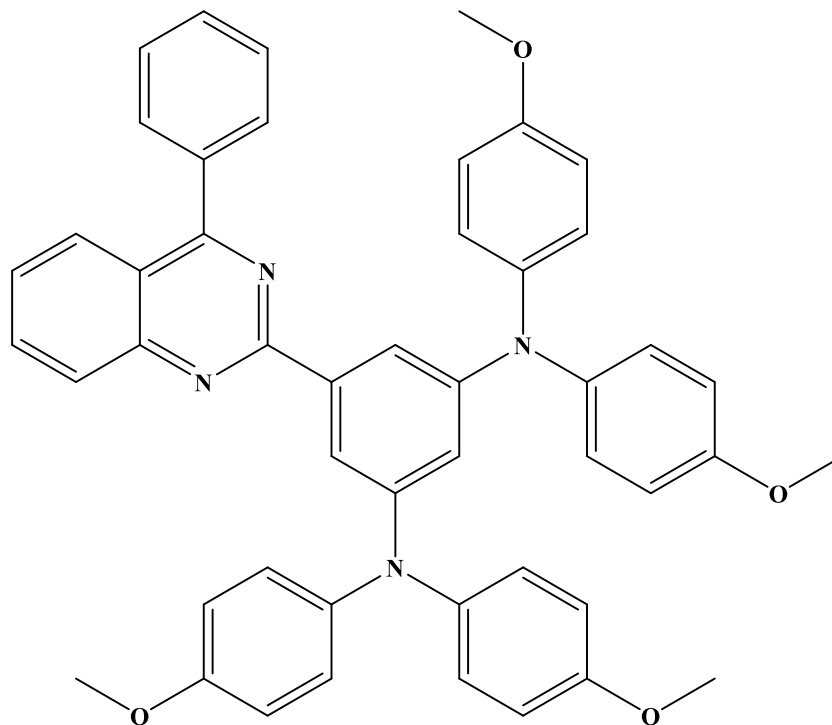
2.2. Medžiagos

- 2-Aminobenzofenonas (Fluorochem), 98 %;
- Amonio acetatas (Alfa Asear), 99 %;
- 3,5-difluorbenzaldehydas (Merck), 95 %;
- 4-fluorbenzaldehydas (Merck) 98 %;
- Vario (II) chloridas (Alfa Asear) 99,9 %;
- Izopropanolis (Eurochemicals), 70 %;
- Bis(4-(metiltio)fenil)aminas (Fluorochem), 99 %;
- Bis(4-metoksifenil)aminas (Fluorochem), 99 %;
- Natriotretbutoksidai (Fluorochem), 99 %;
- Bevandenys dimetilformamidai (Alfa Asear), 99 %;
- Natrio sulfatas (Eurochemicals), 99 %;
- Chloroformas (Eurochemicals), 99,5 %
- Heksanas (Eurochemicals), 95 %.

Reakcijų eiga ir produktų grynumas buvo sekamas plonasluoksnės chromatografijos metodu, naudojant ALUGRAM SIL G/UV254 plokšteles.

2-(3,5-Difluorofenil)-4-fenilchinazolinai (1) ir **2-(4-fluorofenil)-4-fenilchinazolinai (2)** buvo susintetinti pagal literatūroje aprašytą metodiką [53].

Tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas (3)



0,03g (0,0000943 mol) 2-(3,5-difluorfenil)-4-fenilchinazolino, 0,063g (0,000274 mol) bis(4-metoksifenil)amino, 0,09g (0,000936mol) NatBuO buvo ištirpinta bevandeniame DMF vykdyta 24h alyvos vonelėje 153 °C temperatūroje intensyviai maišant. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Tada mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas chloroformu. Ekstraktas džiovintas Na₂SO₄, neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas rotaciniu garintuvu. Gryninimas atliktas chromatografinės kolonos būdu ir gauta medžiaga perkristalinta iš heksano. Gauti tamsiai raudonos spalvos kristalai, reakcijos produkto išeiga 72%, 0,05g. Empirine formulė: C₄₈H₄₀N₄O₄.

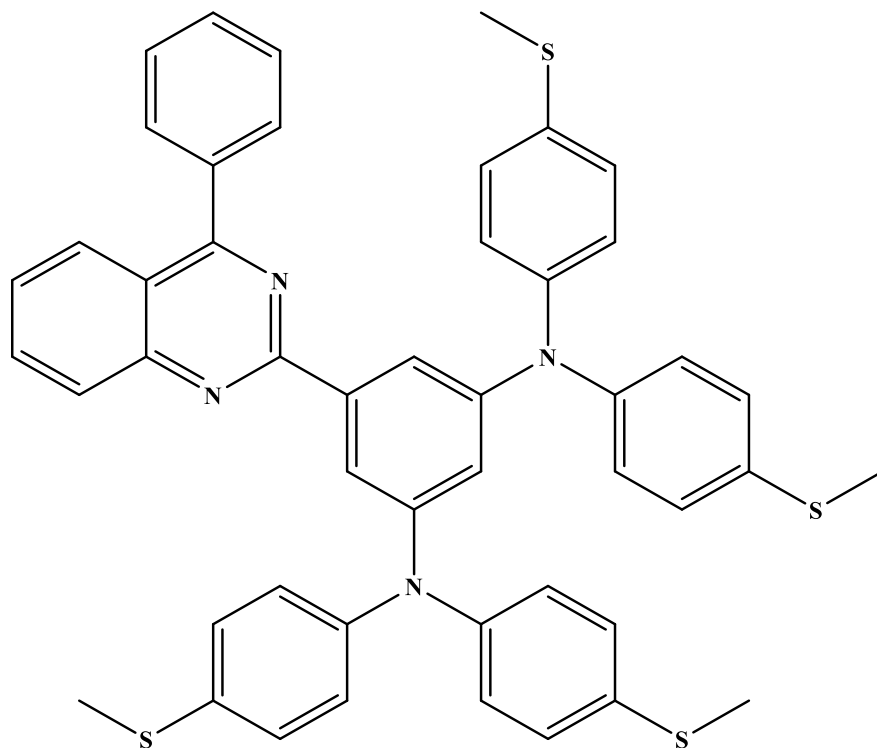
MM=736,3 g/mol

MS: m/z 737 [(M+H)⁺].

IR v (cm⁻¹): 3012 (C-H Ar.); 2955, 2911 (C-H); 1506, 1440 (C=C Ar.); 1344, 1298, 1240 (C-N); 1179, 1109 (C-O); 879, 829 (C-H Ar.).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.25 (d, J = 6.5 Hz, 2H), 8.16 (d, J = 9.1 Hz, 2H), 7.91 (d, J = 17.6 Hz, 4H), 7.62 (s, 4H), 6.94 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 6.82 (d, J = 8.7 Hz, 8H), 3.78 (s, 6H), 3.68 (d, J = 8.3 Hz, 6H).

Tetrakis[4-(metiltio)fenil]-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas (4)



0,025g (0,0000785mol) 2-(3,5-difluorfenil)-4-fenilchinazolino, 0,0525g (0,0002mol) bis(4-(metiltio)fenil)amino, 0,075g (0,00078mol) NatBuO buvo ištirpinta bevandeniame DMF. Reakcija vykdyta 24h alyvos vonelėje 153 °C temperatūroje intensyviai maišant. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Tada mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas chloroformu. Ekstraktas džiovintas Na₂SO₄, neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas rotaciniu garintuvu. Gryninimas atliktas chromatografinės kolonos būdu ir gauta medžiaga perkristalinta iš heksano.. Gauta raudonos spalvos kristalai, reakcijos produkto išeiga 49%, 0,031 g. Empirine formulė: C₄₈H₄₀N₄S₄.

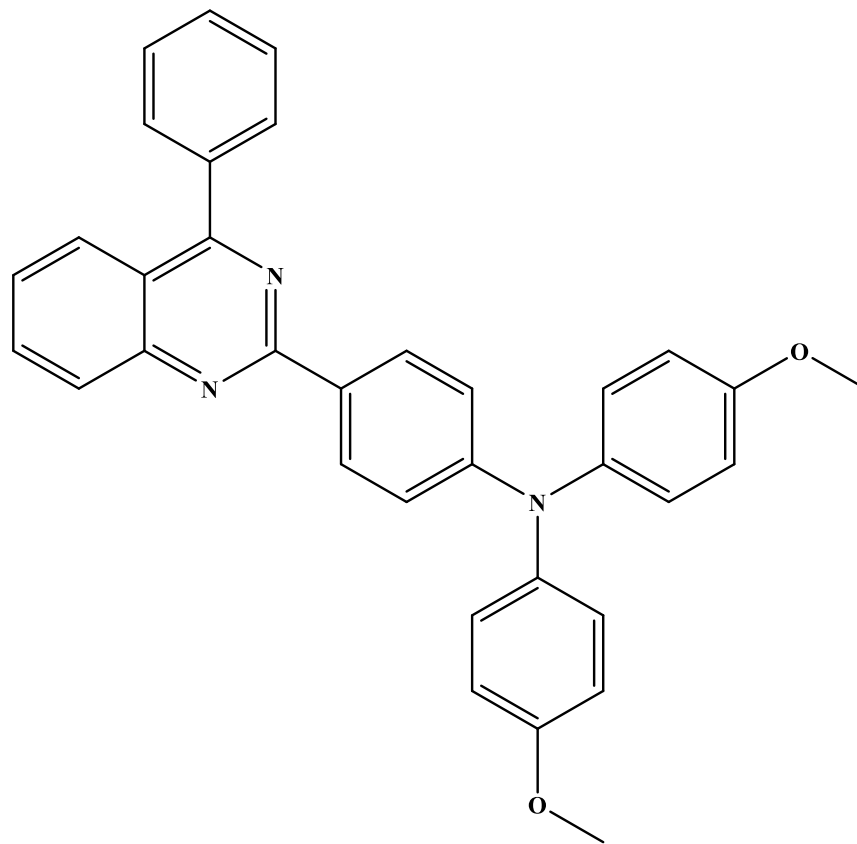
MM=801,1 g/mol

MS: m/z 802 [(M+H)⁺].

IR ν (cm⁻¹): 3082 (C-H Ar.); 2861 (C-H); 1596, 1560, 1538, 1485, 1448, (C=C Ar.); 1344, 1316, 1274, 1253 (C-N); 882, 848, 835, 810 (C-H Ar.); 705 (C-S).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.24 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H), 8.16 (d, *J* = 8.6 Hz, 2H), 7.96 – 7.83 (m, 4H), 7.60 (dd, *J* = 9.2, 6.2 Hz, 4H), 7.00 – 6.89 (m, 16H), 3.69 (s, 12H).

4-Metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas (5)



0,5g (0,0016mol) 2-(4-fluorfenil)-4-fenilchinazolino, 0,0525g (0,002mol) bis(4-metoksifenil)amino, 1,5g (0,016mol) NatBuO buvo ištirpinta bevandeniame DMF. Reakcija vykdyta 24h alyvos vonelėje 153 °C temperatūroje intensyviai maišant. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Tada mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas chloroformu. Ekstraktas džiovintas Na₂SO₄, neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas rotaciniu garintuvu. Gryninimas atliktas chromatografinės kolonos būdu ir gauta medžiaga perkristalinta iš heksano. Gauta oranžinės spalvos kristalai, reakcijos produkto išeiga 60%, 0,54 g. Empirine formulė: C₃₄H₂₇N₃O₂.

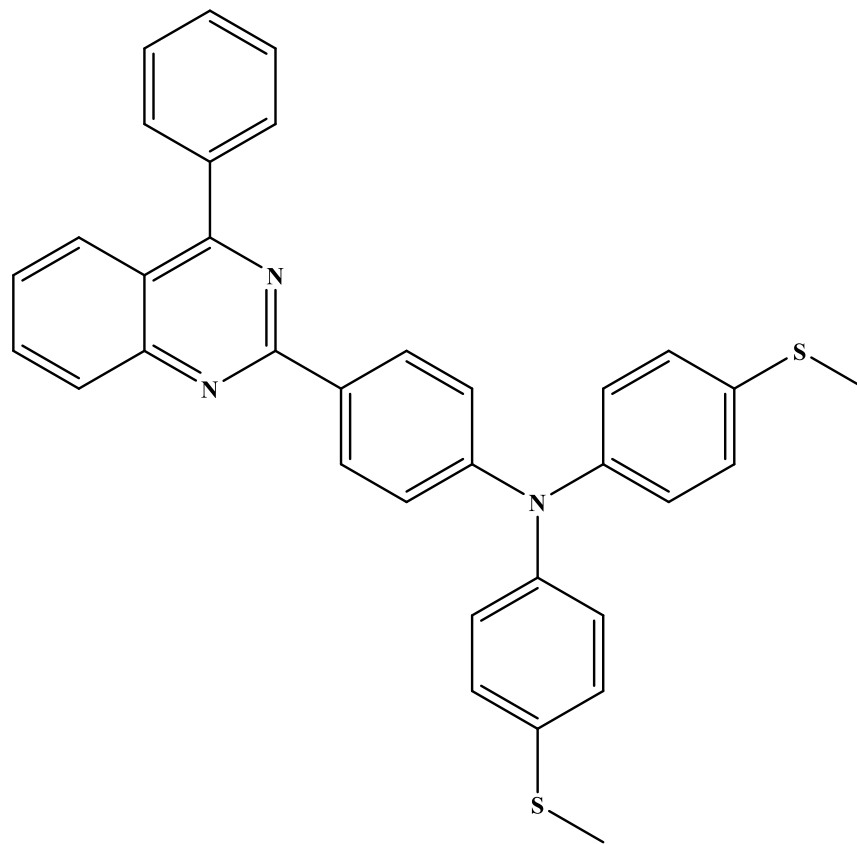
MM=509,5 g/mol

MS: m/z 510 [M⁺].

IR ν (cm⁻¹): 3035 (C-H Ar.); 2962, 2828 (C-H); 1593, 1557, 1531, 1500, 1455, 1416 (C=C Ar.); 1318, 1301, 1260 1237 (C-N); 1173, 1158 (C-O); 835, 824 (C-H Ar.).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.46 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 8.08 (d, *J* = 8.8 Hz, 2H), 7.88 – 7.84 (m, 3H), 7.59 – 7.55 (m, 3H), 7.50 – 7.45 (m, 1H), 7.12 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 7.02 (d, *J* = 8.9 Hz, 2H), 6.85 (d, *J* = 8.9 Hz, 4H), 3.80 (s, 6H).

4-(Metiltio)-N-[4-(metiltio)fenil]-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas (6)



0,5g (0,0016mol) 2-(4-fluorfenil)-4-fenilchinazolino, 0,0525g (0,002mol) bis(4-(metiltio)fenil)amino, 1,5g (0,016mol) NatBuO buvo ištirpinta bevandeniame DMF. Reakcija vykdyta 24h alyvos vonelėje 153 °C temperatūroje intensyviai maišant. Po reakcijos mišinys atvėsintas iki kambario temperatūros ir supiltas į distiliuotą vandenį. Tada mišinys buvo 3 kartus ekstrahuojamas chloroformu. Ekstraktas džiovintas Na₂SO₄, neorganinės nuosėdos nufiltruotos, o tirpiklis nudistiliuotas rotaciniu garintuvu. Gryninimas atliktas chromatografinės kolonos būdu ir gauta medžiaga perkristalinta iš heksano. Gauti raudonos spalvos kristalai, reakcijos produkto išeiga 51%, 0,46 g. Empirine formulė: C₃₄H₂₇N₃S₂.

MM=541,7 g/mol

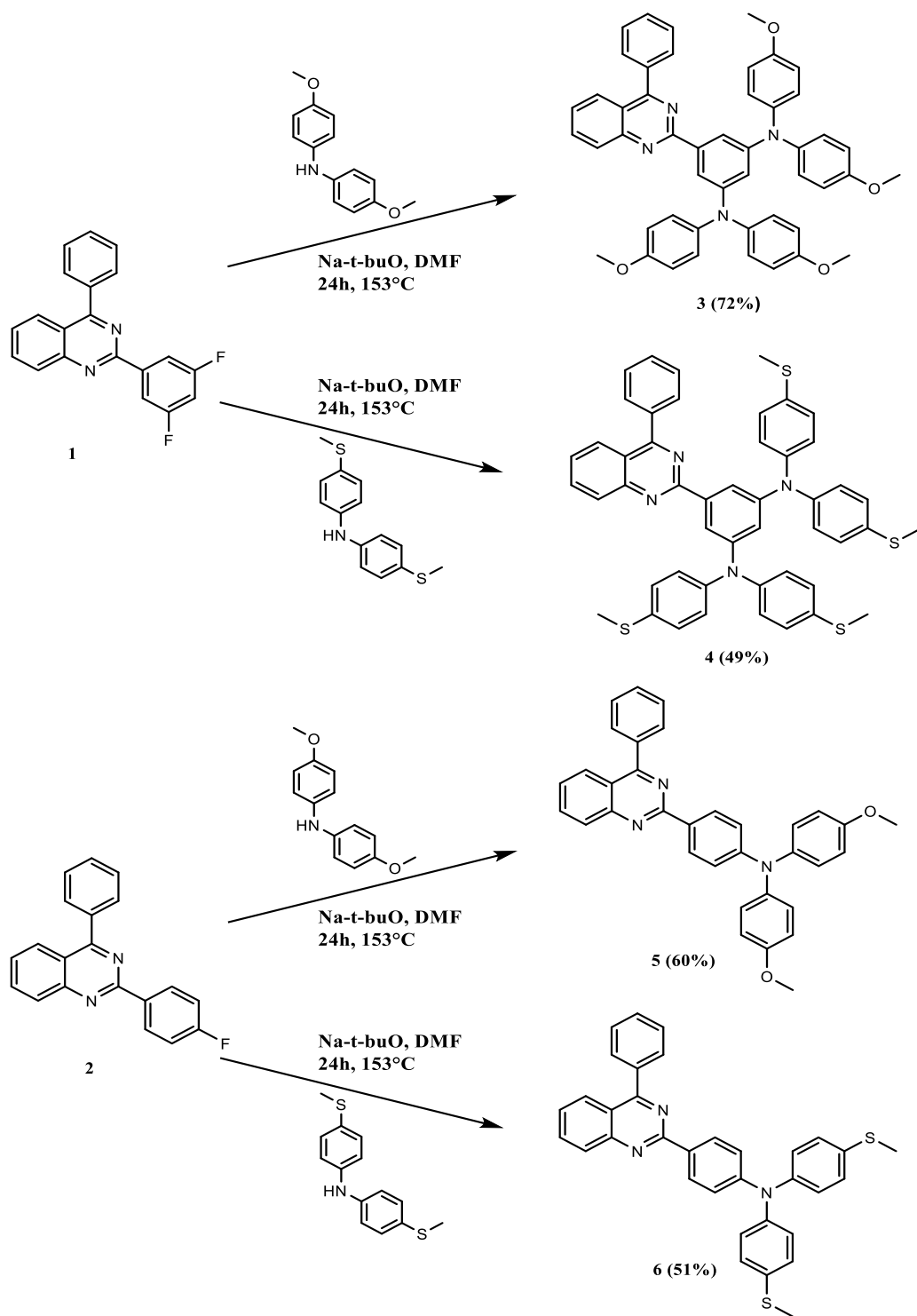
MS: m/z 541 [M⁺].

IR ν (cm⁻¹): 3061 (C-H Ar.); 2974; 2918; 2867 (C-H); 1588, 1561, 1533, 1449 (C=C Ar.); 1338, 1310, 1246 (C-N); 871, 848, 811 (C-H Ar.) 698 (C-S).

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 8.59 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 8.11 (t, *J* = 7.9 Hz, 2H), 7.87 (s, 3H), 7.59 (s, 3H), 7.52 (t, *J* = 7.5 Hz, 1H), 7.21 (dd, *J* = 13.7, 8.4 Hz, 4H), 7.14 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H), 7.08 (d, *J* = 8.6 Hz, 4H), 2.47 (d, *J* = 12.7 Hz, 6H).

2.3. Rezultatai ir jų aptarimas

Chinazolinfragmentus turinčių junginių sintezė



13 pav. Chinazolinfragmentus turinčių junginių sintezės schema.

Chinazolinai dėl visai neseniai nustatytų savo fotofizikinių savybių buvo pradėtas naudoti šviesą emituojančių puslaidininkų gamyboje. Chinazolinai pasižymi plokščia aromatine heterocikline struktūra, sudaryta ir benzeno ir pirimidino žiedų. Dėl konjuguotos benzeno ir pirimidino žiedų struktūros, bei azoto atomų būvimo meta- padėtyje, chinazolino dariniai pasižymi geromis fotofizikinėmis savybėmis, todėl turi daug potencialo organinių puslaidininkų gamyboje bei panaudojime [47, 48, 49, 50].

Difenilaminas yra plačiai naudojamas organinių šviesą skleidžiančių diodų gamyboje gamyboje. OLED gamyboje difenilaminas vertinamas dėl savo stiprių donorinių savybių ir kartu su karbazolo fragmentu yra vieni iš dažniausiai naudojamų donorinių fragmentų organinių puslaidininkų gamyboje. Difenilaminą savo struktūroje turintys junginiai dažniausiai pasižymi ilgųjų bangų šviesos emisija [51, 52].

Akceptorinį fragmentą turintys **1** ir **2** junginiai buvo susintetinti pagal metodiką, nurodytą šaltinyje (žr. 13 pav.) [53]. Reakcijai reagentai 2-aminobenzofenonas, amonio acetatas, 3,5-difluorbenzaldehydas ir vario (II) chloridas, kuris buvo naudojamas kaip katalizatorius, ištirpinti izopropanolyje. Reakcija vykdyta 24 valandas. Po reakcijos į mišinį buvo pilamas vanduo. Tada susidariusios nuosėdos buvo nufiltruotos ir toliau plaunamos vandeniu siekiant išplauti neorganines priemaišas. Antras junginys buvo susintetintas identiška, tik siekiant suformuoti akceptorinę grupę, vietoj 3,5-difluorbenzaldehydo buvo naudojamas 4-fluorbenzaldehydas.

Nukleofilinės substitucijos reakcijos metu, prie chinazolino akceptorinių grupių buvo prijungiamos donorinės grupės ir gauti galutiniai produktai: Tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas (**3**), Tetrakis[4-(metiltio)fenil]-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas (**4**), 4-Metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas (**5**), 4-(Metiltio)-N-[4-(metiltio)fenil]-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas (**6**).

Atliekant nukleofilinės substitucijos reakciją prie **1** ir **2** junginių akceptorinių grupių buvo prijungiami du donoriai: bis(4-metoksifenil)aminas **3** ir **5** junginiuose, bei bis(4-(metiltio)fenil)aminas **4** ir **6** junginiuose. Jie pakeitė chinazolino akceptorinių grupių fluoro atomus, gaunant di- pakeistus chinazolino darinius (**3** ir **4** junginiai), bei mono- pakeisto chinazolino darinius (**5** ir **6** junginiai). Visos keturios reakcijos buvo atliekamos identiška, kaip tirpiklį naudojant bevandenį dimetilformamidą, o kaip bazę naudojant natriotretbutoksidą. Reakcija vykdyta 153 °C temperatūroje, alyvos vonelėje intensyviai maišant. Gauti junginiai gryninti perskirstalinant juos iš heksano.

Gautų junginių išeigos, išskyrus **4** junginį sudarė daugiau kaip 50 procentų, o didžiausia, kuri yra **3** junginio, siekė 72 procentų. Siekiant gauti geresnes reakcijos išeigas, galima koreguoti reakcijos temperatūrą, slėgį arba keisti tirpiklius.

Junginių struktūros įrodytos ¹H BMR spektroskopijos, FT-IR spektroskopijos, ir masių spektroskopijos duomenimis.

^1H BMR spektruose (300 MHz, tirpiklis CDCl_3) mono- ir di- pakeistų chinazolino darinių chinazolino fragmentų protonų signalai yra 8,24-8,60 m.d. ir 8,01-8,20 m.d. srityse. Prie chinazolino prijungtų fenil- grupių protonų signalai išsidėsto 7,40-7,98 m.d. ir 6,78-7,37 m.d. srityse. Chinazolino darinių difenilamino fragmentų protonų signalai išsidėsto 3,68-3,77 m.d. ir 1,44-1,47 m.d. srityje.

Masių spektruose **3**, **4**, **5**, **6** junginių molekulinį jonų signalai sudaro 100%. Taip pat, analizuojamuose masių spektruose matomi fenil-, metoksi-, tiometil grupių bei chinazolino ir difenilamino fragmentų signalai.

3, **4**, **5**, **6** junginių IR spektruose aromatinių fragmentų C-H ryšių signalai fiksuoti $810\text{-}882\text{ v/cm}^{-1}$ $3012\text{-}3081\text{ v/cm}^{-1}$ intervale. Aromatinių fragmentų C=C ryšių signalai nustatyti $1410\text{-}1596\text{ v/cm}^{-1}$ srityje. Difenilamino fragmentų C-N signalai nustatyti ties $1237\text{-}1344\text{ v/cm}^{-1}$ sritimi. Difenilamino fragmento metoksi- grupei būdingi signalai užfiksuoti ties $1109\text{-}1179\text{ v/cm}^{-1}$ sritimi **3** ir **5** junginiuose. Difenilamino fragmentų tiometil- grupės signalai užfiksuoti $698\text{-}705\text{ v/cm}^{-1}$ srityje **4** ir **6** junginių spektruose.

2.4. Fotofizikinės charakteristikos

Suprasti elektroluminescencinių medžiagų chemines ir fotofizikines savybes yra naudinga giliau suvokiant organinių šviesą skleidžiančių prietaisų mechanizmus [54]. Organiniuose šviesos dioduose (OLED) egzistuoja trys pagrindiniai fiziniai procesai: krūvio sužadinimas ir transportavimas, krūvio rekombinacija ir sužadinimo energijos perdavimas bei šviesos emisija. Kiekvienas iš šių procesų daro didelę įtaką įjungimo įtampai, išoriniam kvantiniam efektyvumui bei OLED ryškumui [55].

Nagrinėjant medžiagų, skirtų organinių šviesos diodų gamybai fotofizikines savybes, absorbcija ir emisija yra pagrindiniai įrankiai joms nustatyti. Fotofizika yra absorbcijos ir emisijos procesų tyrimas, žvelgiant į juos skirtingu laiku, esant skirtingoms aplinkos sąlygoms ir bandant suprasti, kaip medžiagos, skirtos OLED gamybai, elgiasi. Tiriant organines medžiagas, fotofizika vaidina svarbų vaidmenį suprantant jų pagrindines savybes, jų veikimą ir tinkamumą naudoti organiniuose šviesą skleidžiančiuose dioduose [56].

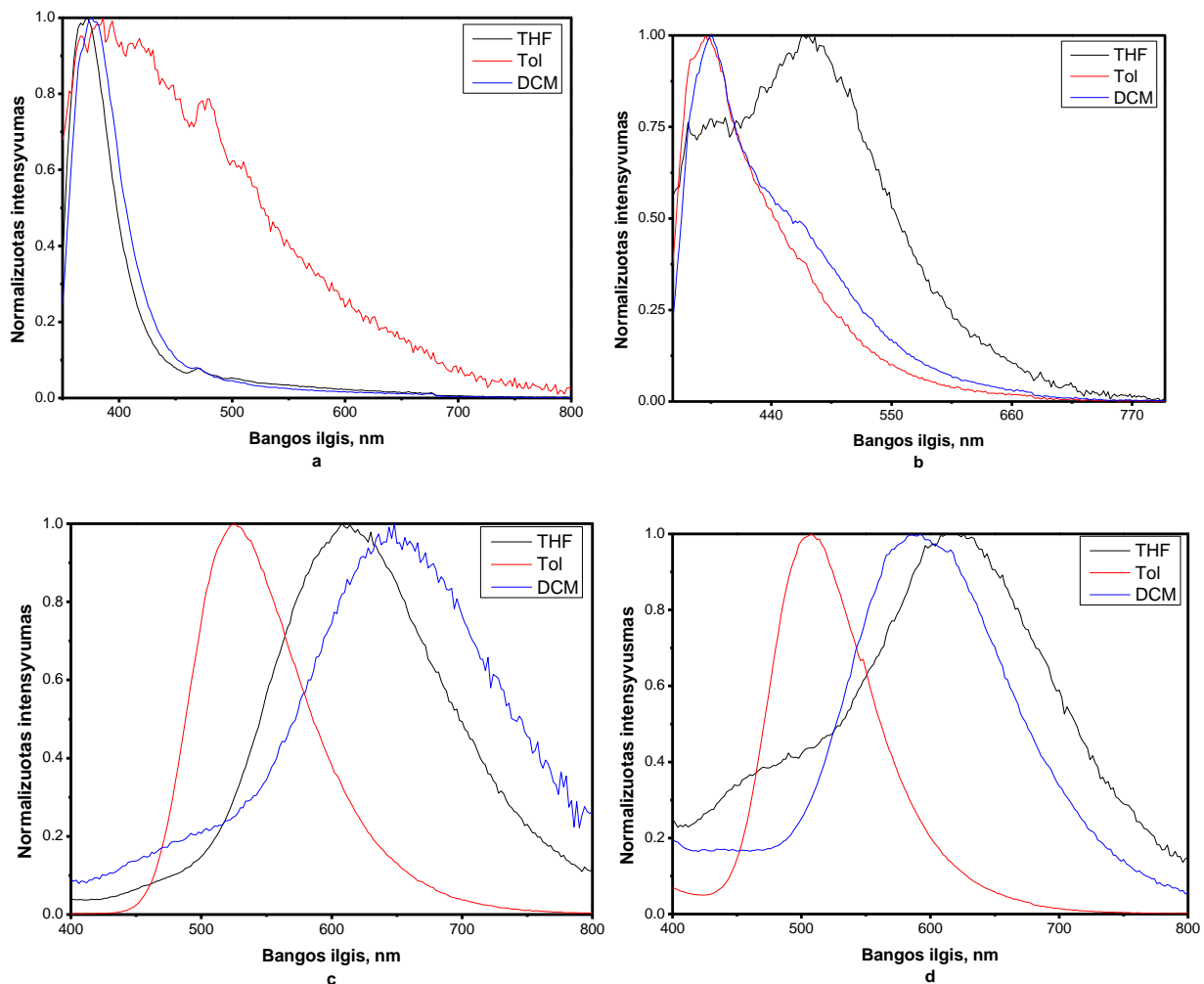
Absorbuojant šviesą, organinių šviesą skleidžiančių medžiagų elektronai pereina iš aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) į žemiausią neužimtą molekulinę orbitalę (LUMO), suformuodamas sužadintą būseną. Elektronams grįžtant į nesužadintą būseną, vyksta procesai, kurių metu elektronai atlaisvina sugertą energiją. Kai kurie iš šių procesų išskiria šviesą, todėl išnagrinėtos medžiagos savybės rodo, kiek, kaip greitai ir kaip dažnai tokie reiškiniai vyksta ir tai leidžia įvertinti, kur ir kaip, organinių šviesą skleidžiančių diodų gamyboje tos medžiagos gali būti panaudotos [57, 58].

Neseniai atradus naują emisijos mechanizmą, termiškai aktyvuotą uždelstąją fluorescenciją (TADF), kuris leidžia išnaudojant šiluminę energiją perkelti žemesnės energijos lokalius tripletinius eksitonus į aukštesnės energijos emisijos singletinius lygmenis.

TADF mechanizmas remiasi termine energija, dėl kurios tripletinis lygmuo yra perkeliamas į antrinį vibroninį lygį, kuris yra izoenergetinis lyginant jį su emisiniu singletiniu lygiu. Taip yra įgalinamas atbulinės interkombinacinės konversijos (RISC), energijos taupymo procesas. Todėl energijos atskyrimas tarp singletinių ir tripletinių lygmenų yra labai svarbus TADF emitieriuose. Norint maksimalizuoti TADF, energijos atskyrimas tarp singletinių ir tripletinių lygmenų turi būti minimalizuotas. Tai buvo pasiekta gavus molekules, rodančias intramolekulines sužadintas būsenas su stipriu krūvio perdavimu. Paprastai šios molekulės turi minimalų erdvinį sutapimą tarp auščiausios užimtos orbitalės (HOMO) ir žemiausios neužimtos orbitalės (LUMO). Dėl to gaunama maža mainų energija, kuri veda link mažesnio energijos atskyrimo tarp singletinių ir tripletinių lygmenų [59, 60].

Solvatochromizmas yra cheminės medžiagos gebėjimas pakeisti spalvą dėl tirpiklio poliškumo pasikeitimo. Neigiamas solvatochromizmas atitinka hipochrominį poslinkį, arba poslinkį mėlynos spalvos link, didėjant tirpiklio poliškumui. Teigiamu solvatochromizmu yra vadinamas batochrominis poslinkis, arba poslinkis raudonos spalvos link, didėjant tirpiklio poliškumui. Solvatochromizmo ženklas priklauso nuo dipolio momento skirtumo tarp nesužadintų ir sužadintų chromoforo būsenų. Solvatochrominis efektas arba solvatochrominis poslinkis reiškia stiprią absorbcijos ir emisijos spektrų priklausomybę nuo tirpiklio poliškumo. Kadangi nesužadintos ir sužadintos chromoforo būsenos poliškumai skiriasi, tirpiklio poliškumo pokytis lems skirtingą nesužadintų ir sužadintų būsenų stabilizaciją, taigi, pasikeis energijos skirtumas tarp šių elektroninių būsenų[61, 62, 63].

Solvatochromatinis chinazolino fragmentus turinčių **3-6** junginių efektas skirtingo poliškumo tirpikliuose pavaizduotas 14 paveiksle. Tyrimui pasirinkti trys skirtingo poliškumo tirpikliai: tetrahidrofuranas, toluenas ir dichlormetanas, kurių poliškumo indeksai atitinkamai yra: 4,0, 2,4 ir 3,1. Di- pakeisti difenilchinazolino dariniai (žr. 14 pav. a ir b) solvatochromiškumu nepasižymėjo. O mono- pakeisti difenilchinazolino dariniai (žr. 14 pav. c ir d) solvatochromiškumu pasižymėjo. Nagrinėjant **5** junginio skirtingo poliškumo tirpalų emisijos spektrus matome, kad šis junginys solvatochromiškumu pasižymi, tačiau keičiantis tirpiklio poliškumui, emisijos spektras pasižymi netolygiu batochromatiniu poslinkiu: tetrahidrofurane 610 nm, toluene 525 nm, dichlormetane 648 nm (žr. 14 pav. c). Nagrinėjant **6** junginio emisijos spektrą matome, kad didėjant tirpiklio poliškui, junginio emisijos spektras pasižymi didesniu batochromatiniu poslinkiu raudonos spalvos link: tetrahidrofurane 618 nm., toluene 506 nm., dichlormetane 589 nm (žr. 14 pav. d). Dėl to galima teigti, kad **6** junginys pasižymi teigiamu solvatochromizmu. Išnagrinėjus **5-6** junginio emisijos spektrus skirtingo poliškumo tirpikliuose matome, kad junginių emisijos spektrų smailės išsidėsto nuo mėlynos iki oranžinės spalvos.



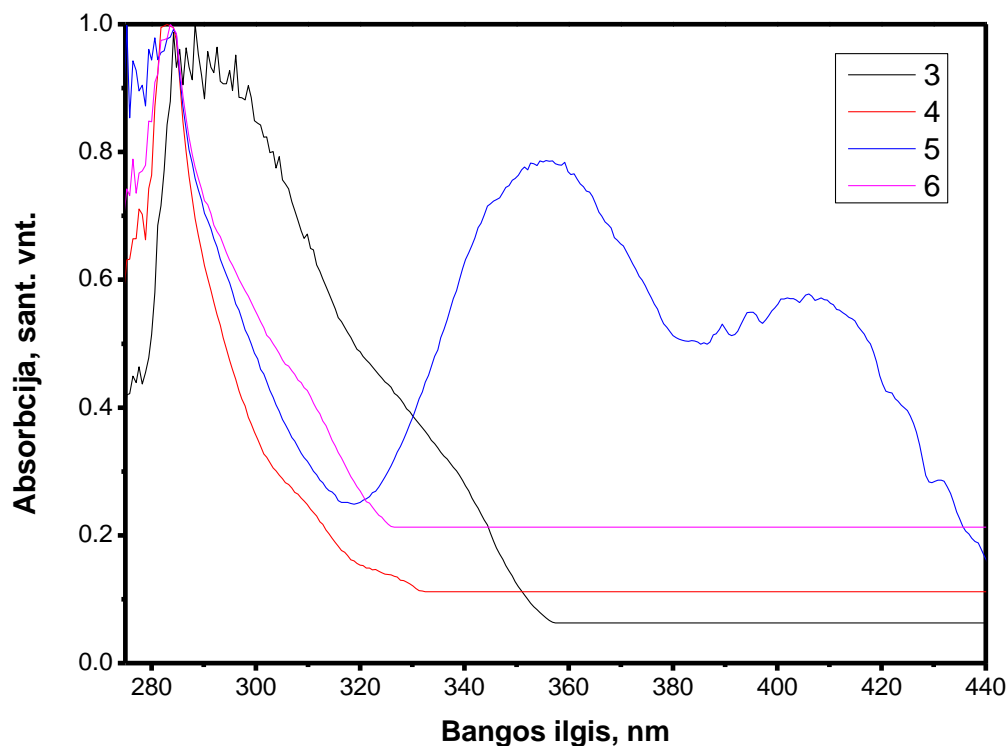
14 pav. Junginių **3** (a), **4** (b), **5** (c), **6** (d) emisijos spektrai skirtingo poliškumo tirpikliuose.

Nagrinėjant anksčiau publikuotus straipsnius, kuriuose tirtas junginių, savo struktūroje turinčių chinazolino fragmentą, solvatochromizmo efektas skirtingo poliškumo tirpikliuose, pastebėta panašumų. Chinazolino dariniai savo struktūroje turintys dimetilamino ir dimetoksifenil- pakaitus pasižymėjo teigiamu solvatochromizmu, didėjant tirpiklio poliškumui, junginių emisijos smailės slinkosi raudonos spalvos link [64, 65].

Taip pat buvo ištirtos **3-6** junginių praskiestų THF tirpalų kvantinės išeigos. **3** ir **4** junginių, kurie yra di- pakeisti chinazolino dariniai, kvantinės THF tirpalų išeigos nesiekė 1 procento. Tiriant mono- pakeistų chinazolino darinių tirpalų kvantines išeigas paaiškėjo, kad chinazolino darinys, turintis metoksifenilamino pakaitą **5** pasižymi geresne kvantine išeiga, kuri siekia 84 procentus. Junginio, turinčio metiltiofenilamino pakaitą kvantinė išeiga siekė 18 procentų. Gautos junginių kvantinės išeigos buvo palygintos su anksčiau publikuotų chinazolino darinių praskiestų tirpalų kvantinėmis išeigomis. Chinazolino darinio, turinčio karbazolil- pakaitus praskiesto tirpalo

kvantinė išeiga siekė 44 procentus [74] ir yra mažesnė tik už 5 junginio, turinčio metoksifenilamino pakaitą, kvantinę išeiga (84%).

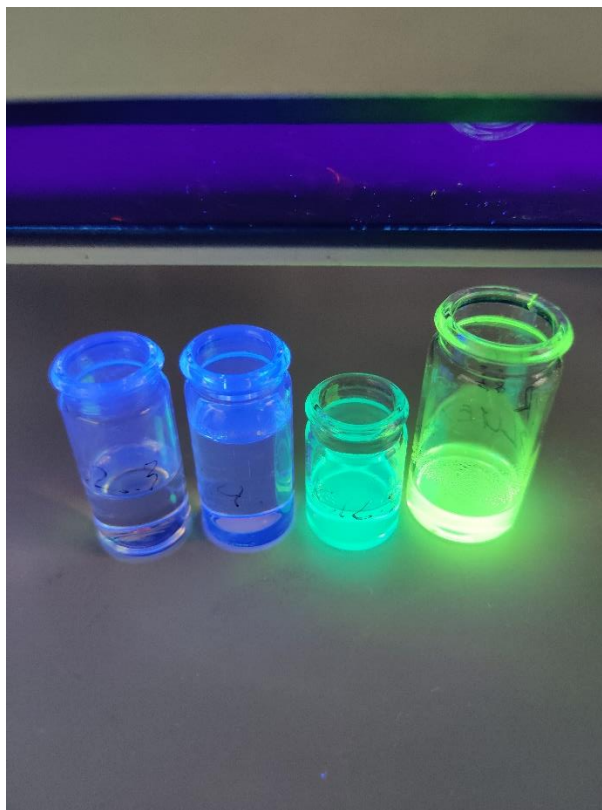
3-6 junginių praskiestų tolueno tirpalų ultravioletinių spindulių absorbcijos spektrai pavaizduoti 15 paveiksle.



15 pav. Junginių **3-6** praskiestų tolueno tirpalų absorbcijos spektrai.

Junginys **3** pasižymi plačia absorbcijos smaile, kurios maksimumas yra ties 288 nm ilgio bangomis. **4** junginio absorbcijos smailės yra pasislinkusi mažesnio ilgio bangų kryptimi ir jos maksimumas yra ties 283 nm bangos ilgiu. **5** junginio absorbcijos spektras parodė tris smailes, kurių maksimumai išsidėsto 281 nm, 356 nm ir 406 nm bangos ilgiais. **6** junginio absorbcijos smailės maksimumas išsidėsto ties 282 nm ilgio bangomis. Įvertinus mono- ir di-pakeistų chinazolino darinių absorbcijos spektrus matome, kad junginiai UV/RŠ absorbuoja iki 406 nm. Junginių, savo sudėtyje turinčių deguonies atomus absorbcijos spektrų smailės buvo platesnės, lyginant jas su junginių, savo sudėtyje turinčių sieros atomus absorbcijos spektrų smailėmis.

Gauti junginių **3-6** absorbcijos spektrai buvo palyginti su anksčiau literatūroje publikuotais chinazolino fragmentą turinčių junginių absorbcijos duomenimis. Pavyzdžiui straipnyje [66], du chinazolino fragmentus turinčio junginio absorbcijos maksimumas buvo užfiksuotas ties 359 nm bangos ilgiu.

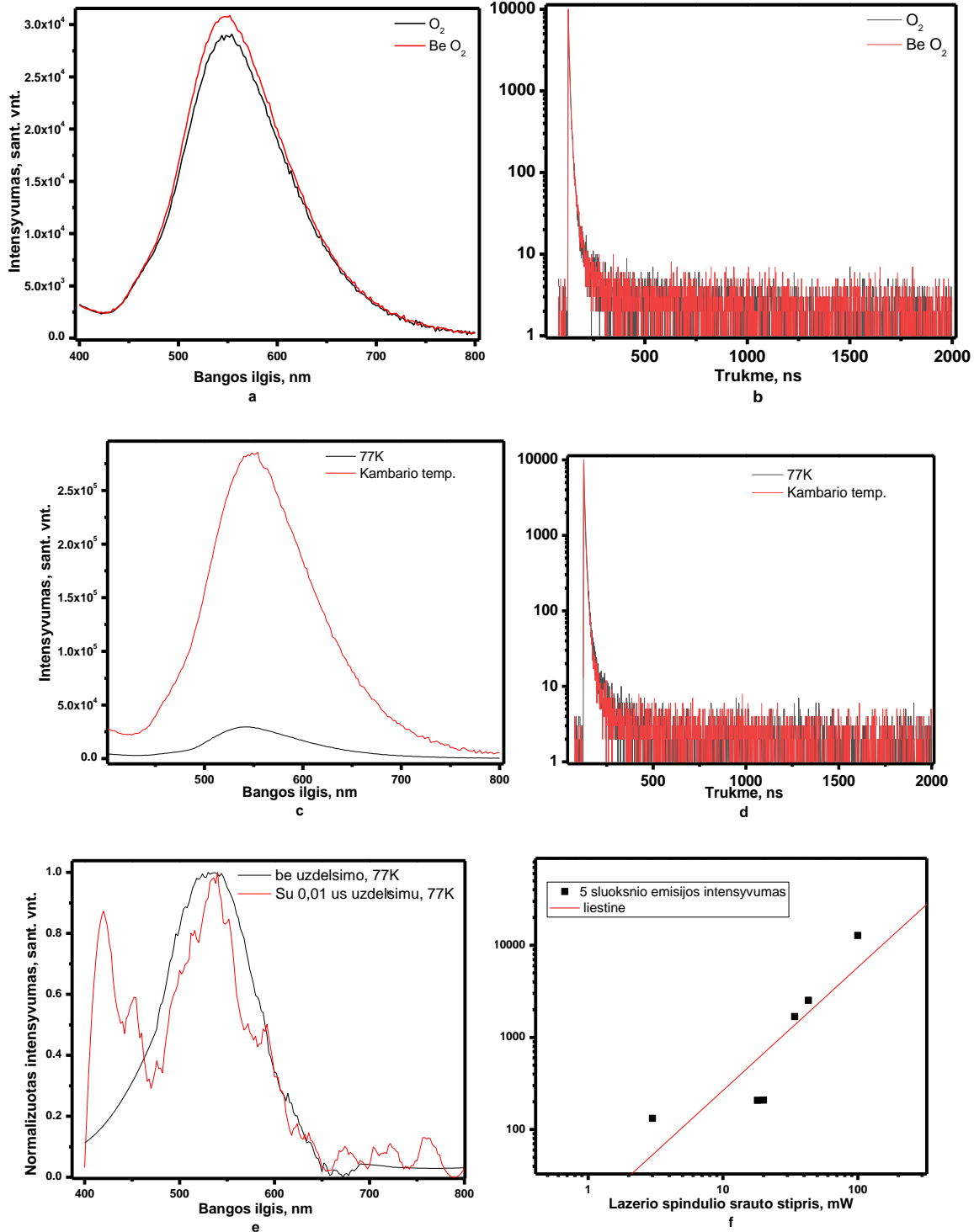


16 pav. Junginių **3-6** (iš kairės į dešinę) praskiesti tolueno tirpalai UV šviesoje.

Atlikus tyrimus pastebėta, kad di- pakeistų chinazolino darinių (**3** ir **4** junginiai) emisija yra neefektyvi. 16 paveiksle galima matyti, kad UV šviesoje **3** ir **4** junginių praskiesti tirpalai nešvyti. Taip pat, tai patvirtina ir gautos junginių praskiestų tirpalų ir sluoksnių kvantinės išeigos reikšmės, kurios praktiškai yra lygios 0. Mono- pakeistų chinazolino darinių tirpalai ir sluoksniai pasižymėjo efektyvesne emisija lyginant su di pakeistais junginiais (žr. 16 pav., 17 pav. a, 18 pav. a.). **5** junginio, turinčio metoksifenilamino pakaitą emisijos maksimumas yra ties 640 nm., o jo sluoksnio kvantinė išeiga siekia 26 %. **6** junginio, turinčio metiltiofenilamino pakaitą emisijos maksimumas yra ties 472 nm, o jo kvantinė išeiga yra mažesnė nei 1 %.

Palyginus šiame darbe nustatytas **3-6** junginių sluoksnių kvantinės išeigos vertes su anksčiau straipsniuose publikuotais chinazolino darinių duomenis, jos yra mažos. Pavyzdžiui kitų, chinazolino fragmentą turinčių junginių sluoksnių kvantinės išeigos buvo 66-80 procentų [68].

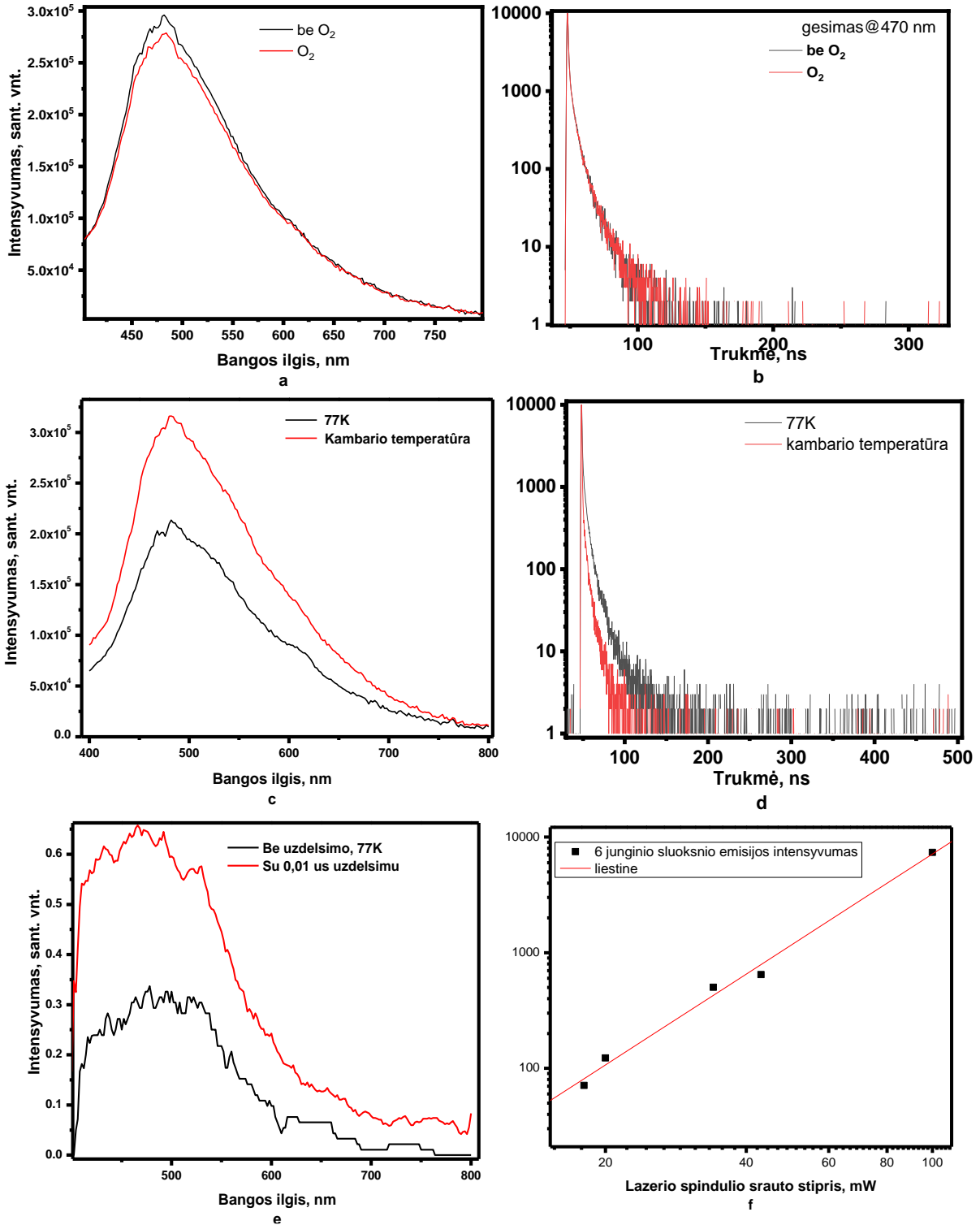
Kadangi mono- pakeistų chinazolino darinių tiek praskiestų tirpalų, tiek sluoksnių emisija yra efektyvesnė už di-pakeistų darinių, toliau bus nagrinėjamos mono- pakeistų chinazolino darinių **5** ir **6** sluoksnių savybės.



17 pav. Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai deguonies atmosferoje ir bedeguonėje aplinkoje (a); Junginio 5 sluoksnio emisijos gesimo kinetikos kreivės (b); Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai žemoje (77 K) ir kambario temperatūroje (c); Junginio 5 sluoksnio emisijos žemoje (77 K) ir kambario temperatūroje gesimo kinetikos kreivė (d); Junginio 5 sluoksnio emisijos spektrai žemoje temperatūroje (77 K) realiu laiku ir su uždelsimu (e); Junginio 5 emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto (f)

Siekiant plačiau ištirti **5** junginio sluoksnio savybes buvo užrašyti emisijos spektrai normaliomis atmosferos sąlygomis ir bedeguonėje aplinkoje, nekeičiant instrumento parametrų (žr. 17 pav. a). Deguonis gesina junginių tripletinę emisiją [69], todėl sluoksnio emisija bedeguonėje aplinkoje yra stipresnė, nei deguoninėje aplinkoje. Tiriant **5** junginio gesinimo kinetikos kreivę, deguoninėje ir bedeguonėje aplinkose (žr. 17 pav. b) ir gesinimo kinetikos kreivę kambario temperatūroje ir 77 K temperatūroje (žr. 17 pav. d), pastebimas panašumas, kad abi kreivės gali būti išreikštos dviejų eksponenčių suma, tai yra būdinga termiškai aktyvuotai uždelstajai fluorescencijai [70]. Analizuojant **5** junginio emisijos spektrus (žr. 17 pav. c) 77 K temperatūroje ir kambario temperatūroje matomas stiprus emisijos padidėjimas kambario temperatūroje. Tai taip pat yra būdinga TADF junginiams [71]. 77K temperatūroje fiksuoti junginio fotoluminescencijos ir fosforescencijos spektrų (žr. 17 e pav.) juostos kraštai yra artimi, kas žymi mažą singletinio ir tripletinio energetinių lygmenų skirtumą [72]. Taip pat termiškai aktyvuotą uždelstą fluorescenciją galima patvirtinti remiantis junginio emisijos intensyvumo priklausomybe nuo lazerio srauto (žr. 17 pav. f), kuri turi būti tiesinė (lygi 1) [73]. **5** junginio emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto yra tiesinė ir artima 1 (1,3), todėl galima teigti, kad šio junginio emisijos prigimtis yra TADF.

Buvo atlikta identiška tyrimų seka, siekiant plačiau ištirti **6** junginio sluoksnio fotofizikines savybes. Buvo užrašyti **6** junginio sluoksnio emisijos spektrai normaliomis atmosferos sąlygomis ir bedeguonėje aplinkoje, nekeičiant instrumento parametrų (žr. 18 pav. a). Kadangi deguonis gesina junginių tripletinę emisiją, todėl **6** junginio sluoksnio emisija bedeguonėje aplinkoje yra stipresnė, nei deguoninėje aplinkoje, kas yra būdinga TADF. Tiriant **5** junginio gesinimo kinetikos kreivę, deguoninėje ir bedeguonėje aplinkose (žr. 18 pav. b) ir gesinimo kinetikos kreivę kambario temperatūroje ir 77 K temperatūroje (žr. 18 pav. d), pastebimas panašumas, kad abi kreivės yra išreikštos dviguba eksponente, kaip ir **5** junginio sluoksnio. Analizuojant **6** junginio emisijos spektrus (žr. 18 pav. c) 77 K temperatūroje ir kambario temperatūroje matomas šiek tiek silpnesnis emisijos padidėjimas kambario temperatūroje, nei **5** junginio sluoksnio. Nagrinėjant **6** junginio emisijos spektrus realiu laiku ir su uždelsimu matome, kad emisijos spektrai vizualiai yra panašūs, tačiau skiriasi jų intensyvumas, bet remiantis anksčiau cituota literatūra galima daryti prielaidą, kad tai yra būdinga termiškai aktyvuotai uždelstajai fluorescencijai [72]. Termiškai aktyvuotą uždelstą fluorescenciją **6** junginio sluoksniui taip pat buvo patvirtinta remiantis junginio emisijos intensyvumo priklausomybe nuo lazerio srauto. **6** junginio sluoksnio emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto buvo tiesinė (artima 1), todėl galima teigti, kad jam taip pat yra būdinga TADF.



18 pav. Junginio 6 sluoksnio emisijos spektrai deguonies atmosferoje ir bedeguonėje aplinkoje (a); Junginio 6 sluoksnio emisijos gesimo kinetikos kreivės (b); Junginio 6 sluoksnio emisijos spektrai žemoje ir kambario temperatūroje (c); Junginio 6 sluoksnio emisijos žemoje ir kambario temperatūroje gesimo

kinetikos kreivė (d); Junginio **6** sluoksnio emisijos spektrai žemoje temperatūroje realiu laiku ir su uždelsimu (e); Junginio **6** emisijos intensyvumo priklausomybė nuo lazerio srauto (f)

Ištyrus **5** ir **6** junginių sluoksnių fotofizikines savybes ir išanalizavus gautus rezultatus galima teigti, kad šiems junginiams yra būdinga termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija.

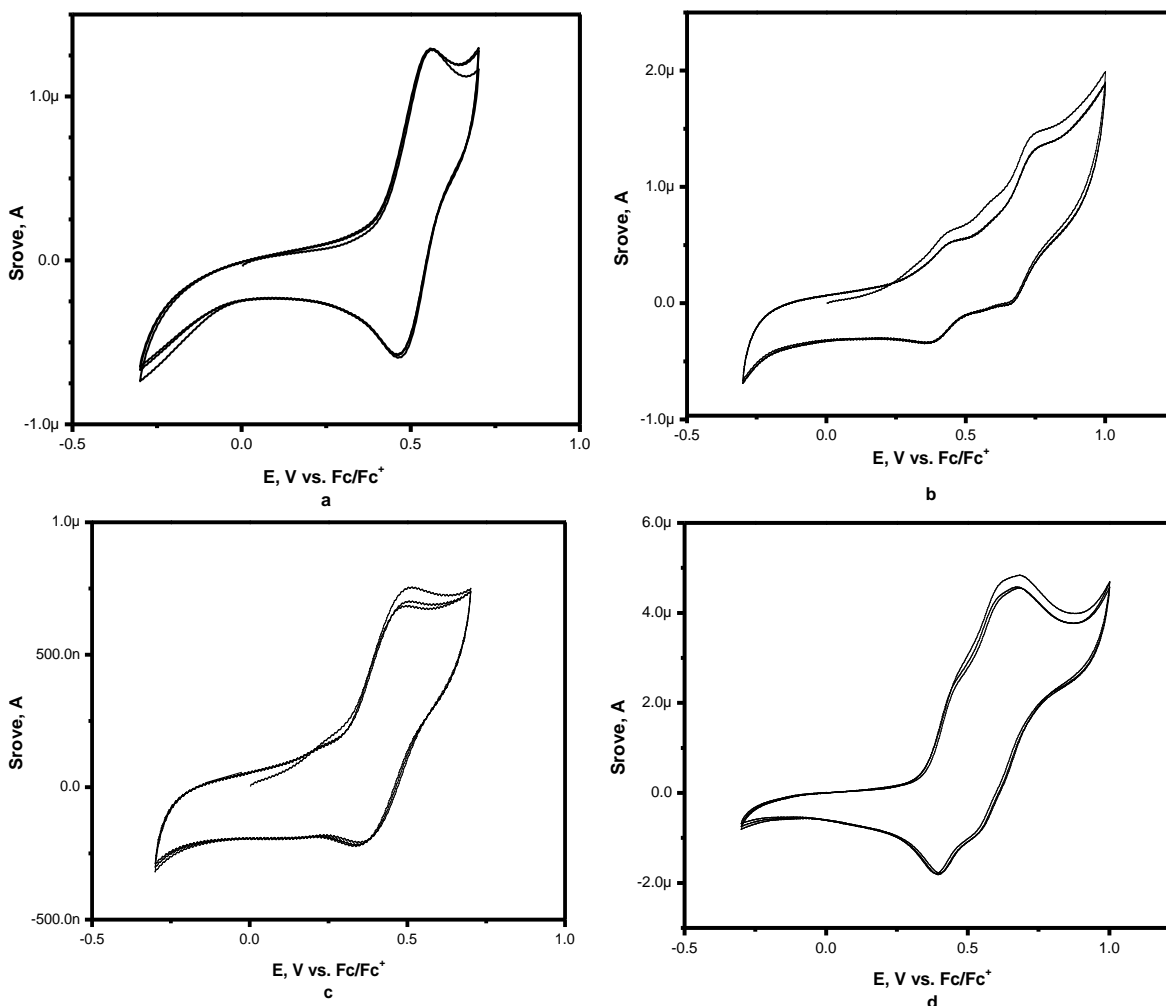
2.5. Elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Ciklinė voltamperometrija yra viena iš pagrindinių technikų, tiriant junginių oksidacijos ir redukcijos procesus [74]. Tai naudingas metodas greitai nustatyti informaciją apie redoksinį procesų termodinamiką, analitės energijos lygius ir elektroninių perdavimo reakcijų kinetiką. Kaip ir kituose voltamperometrijos metoduose, ciklinėje voltamperometrijoje naudojama trijų elektrodų sistema, susidedanti iš lyginamojo, darbinio ir pagalbinio elektrodų. Norint atlikti ciklinę voltamperometriją, elektrolito tirpalas pirmiausia pridedamas prie elektrocheminio elemento kartu su etaloniniu tirpalu ir trimis elektrodais. Tada potenciometras naudojamas išmatuoti potencialą tarp darbinio ir atskaitos elektrodo, kol jis pasieks iš anksto nustatytą ribą, tada jis matuojamas atgal priešinga kryptimi [75].

Ciklinės voltamperometrijos metodu, buvo nustatytos elektrocheminės **3-6** junginių savybės, kurios pateiktos 19 paveiksle.

Iš pateiktų voltamperogramų matyti, kad visi tirti junginiai yra elektrochemiškai stabilūs iki 1 V. Tiriant chinazolino junginių elektrochemines savybes CV metodu buvo atliekama po tris kiekvieno junginio skenavimus. Pagal gautus duomenis galima teigti, kad **3-6** junginiai pasižymi grįžtamąja oksidacija.

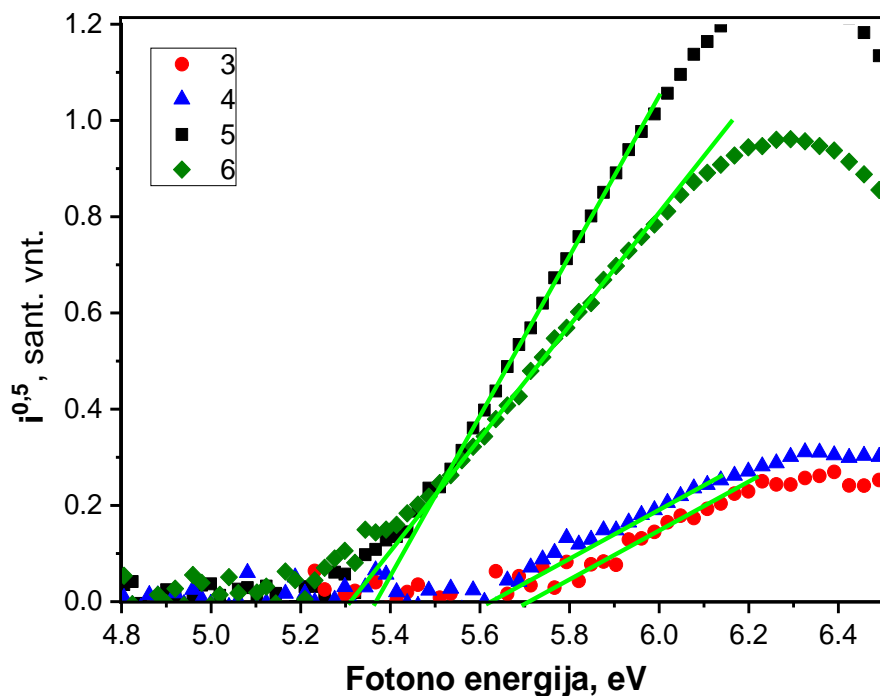
Jonizacijos energija IP_{CV} , buvo nustatyta pagal oksidacijos pradžios tašką voltamperogramose. Gautos IP_{CV} vertės patenka į intervalą nuo 5,39 eV iki 5,50 eV. Mažiausia jonizacijos energija pasižymėjo **5** junginys (19 pav. c), turintis metoksifenilamino pakaitą. Lyginant mono- ir dipakeistų chinazolino darinių jonizacijos energijas, mono- pakeistų chinazolino darinių jonizacijos energijos buvo mažesnės.



19 Pav. Junginių 3 (a), 4 (b), 5 (c), 6 (d) voltperogramos.

Šiame darbe analizuojamų chinazolino darinių jonizacijos energiją palyginus su anksčiau straipsniuose publikuotais panašių junginių duomenis pastebima skirtumų. Pavyzdžiui chinazolino darinių, savo sudėtyje turinčių karbazolil- fragmentų pakaitus jonizacijos energija yra žemesnė ir patenka į intervalą nuo 5,03 eV iki 5,43 eV [76]. Tačiau kitame straipsnyje publikuotų chinazolino darinių, savo sudėtyje turinčių imidazolo fragmentus jonizacijos energijos vertės yra didesnės. Jos patenka į intervalą nuo 5,71 eV iki 6,13 eV [77].

3-6 junginių sluoksnių jonizacijos energija IP_{PE} buvo nustatyta fotoelektronų emisijos spektroskopija. Fotoelektronų spektroskopija paprasčiausiai pritaikoma kietus paviršius paveikiant fotoelektrine energija. Kitaip tariant, bandinys yra apšviečiamas didelės energijos spinduliuote, dažniausiai ultravioletine arba rentgeno spinduliuote, dėl kurios elektronai atsiskiria nuo bandinio. Išstumti elektronai keliauja į energijos analizatorių, kur yra užfiksuojamos jų kinetinės energijos, bei detektorius pagalba registruojamas jų kiekis. O energija, reikalinga išstumti elektroną iš bandinio paviršiaus yra žinoma kaip jonizacijos energija [78]. Išeiga



20 Pav. Junginių 3-6 elektronų fotoemisijos ore spektrai.

Iš gautų 3-6 junginių fotoemisijos spektrų nustatyta, kad jonizacijos energija išsidėsto intervale nuo 5,31 iki 5,68 eV. Mažiausia jonizacijos energija pasižymėjo 6 junginys. Lyginant mono- ir di-pakeistų chinazolino darinių jonizacijos energijas, mono- pakeistų chinazolino darinių jonizacijos energijos buvo mažesnės.

Palyginus gautas jonizacijos energijos IP_{PE} vertes, su jonizacijos energijos IP_{CV} vertėmis, gautomis ciklinės voltamperometrijos metodu, galima pastebėti panašumą. Nustatinėjant jonizacijos energiją abiem metodais mono- pakeistų chinazolino darinių jonizacijos energijos buvo mažesnės, nei di- pakeistų chinazolino darinių. Tačiau abiem metodais nustatytos jonizacijos energijos vertės nekoreliuoja tarpusavyje, nes išsidėsto ne vienoda seka. CV metodu nustatytos junginių jonizacijos energijos išsidėsto seka: $5 < 6 < 4 < 3$, o jonizacijos energijos, nustatytos fotoemisijos ore metodu, išsidėsto seka: $6 < 5 < 4 < 3$. Tačiau IP verčių skirtumai yra paklaidos ribose.

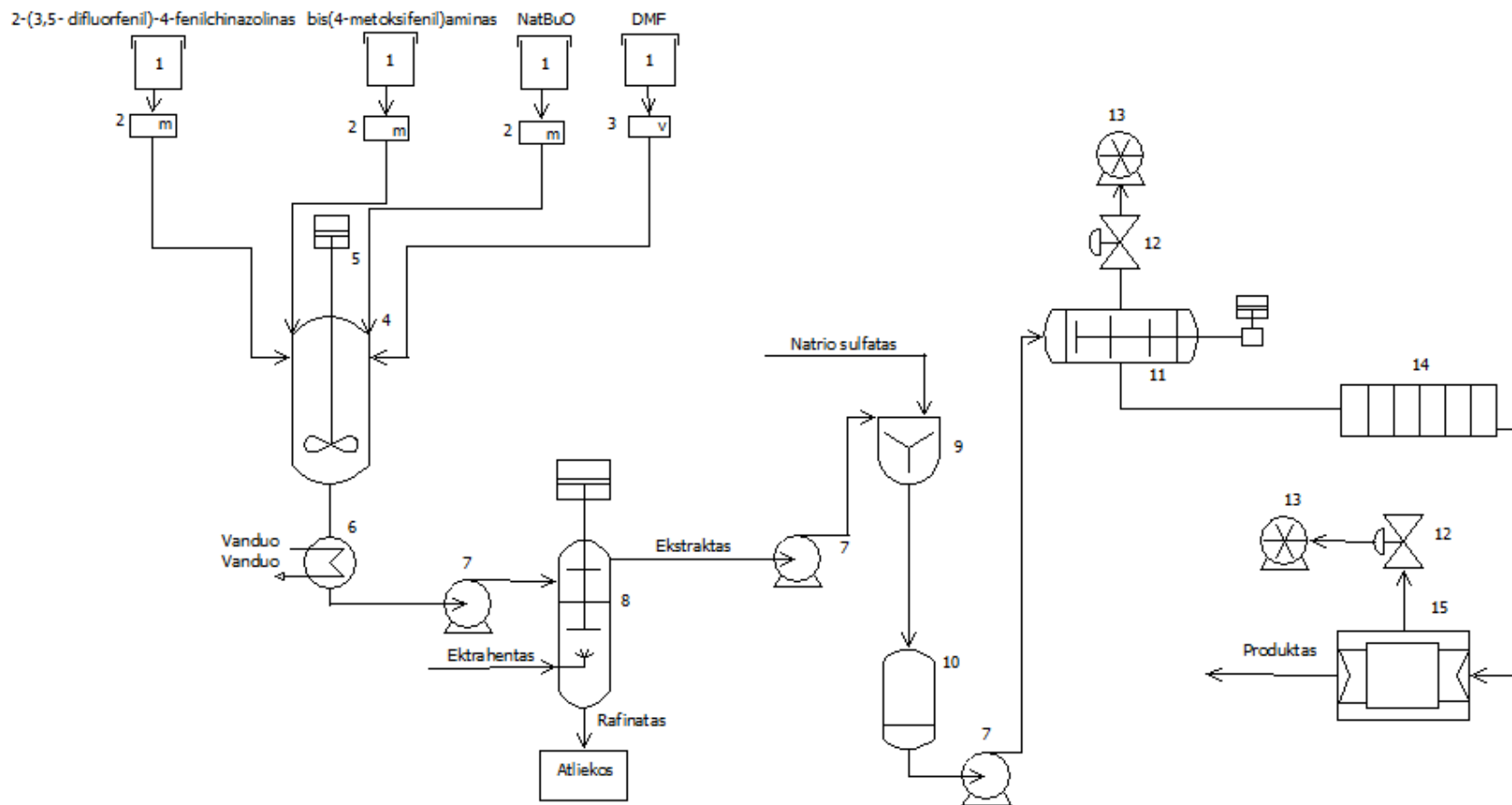
Lyginant gautas jonizacijos energijos IP_{PE} vertes su anksčiau straipsniuose publikuotais chinazolino darinių jonizacijos energijos vertėmis matome, kad chinazolino darinių, savo struktūroje turinčių karbazolil- fragmentų IP_{PE} vertės yra panašios ir išsidėsto intervale nuo 5,35 eV iki 5,66 eV [76]

2.6. Rezultatų apibendrinimas

Atlikus nukleofilinės substitucijos reakciją buvo gauti mono- (**5** ir **6** junginiai) ir di- (**3** ir **4** junginiai) pakeisti chinazolino dariniai. Geriausiomis charakteristikomis parodė 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas (**5**) kuris pasižymėjo efektyviausia žalia emisija (tirpalo – 84%, sluoksnio – 26%). Nustatyta, kad abiejų mono- pakeistų chinazolinfragmentus turinčių junginių emisijos prigimtis yra termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija. Abu šie junginiai taip pat pasižymėjo pakankamai žemomis jonizacijos potencialo vertėmis. Dėl šių charakteristikų gauti junginiai galėtų būti panaudoti organinių šviesios diodų aktyviajame emisiniame sluoksnyje. Siekiant pagerinti chinazolinfragmentus turinčių junginių savybes reikėtų modifikuoti struktūrą prijungiant fentiazino ar karbazolo fragmentus.

3. Rekomendacijos

Tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino (3) gavimo technologinė schema



21 pav. Principinė tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino technologinė schema: 1- pradinių medžiagų talpos; 2- masės dozatorius; 3- tūrio dozatorius; 4- reaktorius; 5- pneumatinė maišyklė; 6- vandens aušintuvas; 7 – išcentrinis siurblys; 8- rotorinis ekstraktorius; 9- maišytuvas; 10- uždariusis siurbiamasis filtras; 11- būgninis kristalizatorius; 12- sklendė; 13- vakuuminis siurblys; 14- juostinis transporteris; 15- kamerinė krosnis.

Tikslinis sintezės junginys, tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas (3) buvo gautas atliekant viepakopę sintezę.

Kaip pradinis junginys tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino (3) sintezėje yra naudojamas 2-(3,5- difluorfenil)-4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino (3) sintezės schemoje, gamybos procesas susideda iš dviejų etapų: sintezės ir produkto gryninimo.

Atliekant sintezę, 2-(3,5- difluorfenil)-4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino (3) yra dozavamas į reaktorių (4). Taip pat lygegriai į reaktorių (4) yra dozavami bis(4- metoksifenil)aminas ir natriotretbutoksidai naudojant masės dozatorius (2). Į reaktorių pakrovus reikiamą kiekį pradinių medžiagų, naudojant tūrio dozatorių (3) pradedamas tiekti tirpiklis. Pakrovus pradinius reagentus pradedama tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino sintezė. Reaktoriaus (4) temperatūra pakeliama iki 153 °C temperatūros ir reakcija vykdoma 24 valandas.

Po 24 valandų, reakcijos mišinys savitaka tiekiamas į vandens aušintuvą (6), kur yra atvėsintas iki kambario temperatūros. Vėliau atvėsintas reakcijos mišinys išcentrinu siurbliu (7) yra tiekiamas į ekstraktorių (8), kur yra ekstrahuojama organinė mišinio fazė dichlormetanu. Vanduo su likusiomis neorganinėmis priemaisomis savitaka yra tiekiamas į sintezės atliekas.

Atskirta organinė reakcijos mišinio fazė išcentrinu siurbliu (7) pumpuojama į maišytuvą (9), kur yra džiovinama bevandeniu natrio sulfatu. Išdžiovinta organinė fazė savitaka keliauja į filtrą (10), kur yra atskiriamas bevandenis natrio sulfatas.

Vėliau nufiltruota organinė fazė išcentrinu siurbliu (7) yra tiekiamas į būgninį kristalizatorių (11), kur bus gauta reakcijos produkto kristalinė forma. Kristalizatorius (11) yra sujungtas su vakuuminiu siurbliu (13), kurio pagalba kristalizeriuje yra palaikomas vakuumas. Taip yra sumažinami produkto gryninimo sąnaudos ir gamybos laikas, nes kristalizacija vyksta žemesnėje temperatūroje. Iš kristalizeriaus (11), gauti produkto kristalai juostiniu transporteriu (14) yra tiekiami į džiovyklę (12), kur yra džiovinami. Džiovyklė taip pat yra sujungta su vakuuminiu siurbliu (13), kurio pagalba džiovykloje yra palaikomas vakuumas ir džiovinimo procesas vyksta žemesnėje temperatūroje.

4. Darbuotojų sauga ir sveikata


Dirbant su cheminėmis medžiagomis, ar atliekant cheminių medžiagų tyrimus egzistuoja įvairūs rizikos faktoriai. Remiantis Lietuvos respublikos įstatymais, profesinę riziką keliantys veiksniai yra skirstomi į šias grupes: fizikiniai, fiziniai, cheminiai, biologiniai, ergonominiai ir psichosocialiniai veiksniai [79].





Atliekant mono- ir di- pakeistų chinazolino darinių sintezę ir savybių tyrimus egzistuoja cheminiai ir fiziniai riziką keliantys veiksniai. Cheminiai rizikos veiksniai egzistuoja, nes buvo naudojamos degios, sprogios ir kenksmingos cheminės medžiagos, turinčios neigiamą įtaką žmogaus sveikatai. Fiziniai rizikos veiksniai egzistuoja todėl, kad buvo naudojamos degios ir sprogios cheminės medžiagos ir dėl netinkamo jų naudojimo galėjo kilti gaisras arba sprogimas [80].








Atliekant mono- ir di- pakeistų chinazolino darinių sintezę ir tiriant gautų junginių savybes buvo naudojamos kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės. Dirbant su pavojingomis cheminėmis medžiagomis ir tirpikliais kaip pagrindinė kolektyvinė apsaugos priemonė naudojamos traukos spintos. Jose buvo atliekamos visos cheminės reakcijos ir patalpos buvo nuolat gerai vėdinamos. Kaip asmeninės apsaugos priemonės, akių apsaugai buvo naudojami apsauginiai akiniai. Dirbant su kenksmingomis cheminėmis medžiagomis, kurios lengvai gali patekti į žmogaus organizmą per kvėpavimo takus, buvo naudojamos apsauginės veido kaukės. Odos apsaugai, siekiant išvengti bet kokio kontakto su naudojamomis cheminėmis medžiagomis, buvo naudojamos apsauginės pirštinės ir chalatas.




Šiame tiriamajame darbe buvo naudotos pavojingoms cheminėms medžiagoms, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė, pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai. Lentelėje yra pateikti įspėjamieji ženklai, atsargumo bei pavojingumo frazės.


1. lentelė. Naudotų medžiagų saugos reikalavimai

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai
2-Aminobenzo-fenonas		Pavojinga	Kenksminga susilietus su oda arba įkvėpus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Naudoti tik gerai vintiliuojamoje patalpoje.	Mūvėti pirštines ir naudoti akių apsaugos priemones. Įkvėpus išnešti nukentėjusįjį į gryną orą. Patekus ant odos, ją nedelsiant nuplauti vandeniu. Patekus į akis nedelsiant skalauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir

				jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.
Amonio acetatas		Pavojinga	Kenksminga įkvėpus, patekus į akis arba prarijus.	Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą. Patekus į akis kruopščiai praplauti vandeniu. Patekus ant odos plauti muilu ir dideliu kiekiu vandens. Prarijus nukentėjusiam duoti gerti daug vandens.
3,5-difluorbenzaldehydas	 	Atsargiai	Degus skystis ir garai. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą.	Įkvėpus Jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos Nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją. Patekus į akis Kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją. Prarijus NESKATINTI vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją.
4-fluorbenzaldehydas		Pavojinga	Degus skystis ir garai Dirgina odą Sukelia stiprų akių dirginimą	Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą ir laikyti ramybės būsenoje, kad galėtų ramiai kvėpuoti.

	 		<p>Gali dirginti kvėpavimo takus</p>	<p>Patekus ant odos nuvilkti užterštus drabužius ir odą skalauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudokite CO₂, sausą, ar pūtų gesinuvą.</p>
Vario (II) chloridas	 	Pavojinga	<p>Dirgina odą.</p> <p>Sukelia stiprų akių dirginimą.</p> <p>Kenksminga prarijus.</p>	<p>Patekus ant odos plauti muilu ir vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis.</p> <p>Prarijus skalauti burną vandeniu ir kreiptis į gydytoją arba apsinuodijimų centrą.</p>
Izopropanolis	  	Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai.</p> <p>Sukelia stiprų akių dirginimą.</p> <p>Gali dirginti kvėpavimą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.</p> <p>Gali pakenkti organams dėl ilgalaikio ar pakartotinio poveikio.</p>	<p>Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą ir laikyti ramybės būsenoje, kad galėtų ramiai kvėpuoti.</p> <p>Patekus ant odos nuvilkti užterštus drabužius ir odą skalauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudokite CO₂, sausą, ar pūtų gesinuvą.</p>

N,N-dimetilformamidas		Pavojus	<p>Degus skystis ir garai.</p> <p>Kenksminga susilietus su oda.</p> <p>Sukelia stiprų akių dirginimą.</p> <p>Kenksminga įkvėpus.</p> <p>Gali dirginti kvėpavimą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.</p> <p>Gali pakenkti negimusiam vaikui.</p>	<p>Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą ir laikyti ramybės būsenoje, kad galėtų ramiai kvėpuoti.</p> <p>Patekus ant odos nuvilkti užterštus drabužius ir odą skalauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudokite CO₂, sausą, ar pūtų gesinuvą.</p>
Chloroformas		Pavojus	<p>Kenksminga prarijus.</p> <p>Toksiška įkvėpus.</p> <p>Dirgina odą.</p> <p>Sukelia stiprų akių dirginimą.</p> <p>Įtariama, kad gali sukelti vėžį.</p> <p>Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam vaikui.</p> <p>Gali dirginti kvėpavimo takus.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.</p> <p>Gali pakenkti organams dėl ilgalaikio ar pakartotinio poveikio.</p>	<p>Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą ir laikyti ramybės būsenoje, kad galėtų ramiai kvėpuoti.</p> <p>Patekus ant odos nuvilkti užterštus drabužius ir odą skalauti vandeniu.</p> <p>Patekus į akis, atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Jei yra, išimti kontaktinius lęšius ir toliau plauti akis.</p> <p>Prarijus skalauti burną vandeniu ir kreiptis į gydytoją arba apsinuodijimų centrą.</p>
Heksanas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai.</p> <p>Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį.</p> <p>Dirgina odą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p>	<p>Patekus ant odos nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu</p> <p>Įkvėpus išnešti nukentėjusį į gryną orą.</p> <p>Prarijus skalauti burną vandeniu ir</p>

			<p>Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui.</p> <p>Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus)</p> <p>Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>kreiptis į gydytoją arba apsinuodijimų centrą.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudokite CO₂, sausą, ar pūtų gesinuvą.</p>
--	---	--	--	--

Išvados

1. Atlikus nukleofilinės substitucijos reakciją buvo gauti mono- ir di- pakeisti difenilchinazolino dariniai: tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas, tetrakis[4-(metiltio)fenil]-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diaminas, 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas, 4-(metiltio)-N-[4-(metiltio)fenil]-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas.
2. Atlikus mono- ir dipakeistų difenilchinazolino darinių tyrimus, nustatyta, kad:
 - Monopakeisti difenilchinazolino dariniai pasižymi solvatochromizmu skirtingo poliškumo tirpiklių emisijai kintant nuo mėlynos iki oranžinės spalvos. 4-Metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas pasižymi efektyviausia žalia emisija (tirpalo – 84%, sluoksnio – 26%).
 - Nustatyta, kad mono-pakeistų chinazolino darinių emisijos prigimtis yra termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija.
 - Chinazolino dariniai pasižymi grįžtama oksidacija ir redukcija.
 - Iširtos gautų junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės. Iš gautų rezultatų matyti, kad mono- pakeisti chinazolino dariniai pasižymėjo žemesne jonizacijos energija. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, kad 4-metoksi-N-(4-metoksifenil)-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas pasižymi žemiausia jonizacijos energija 5,39 eV. Fotoemisijos ore metodu nustatyta, kad žemiausia jonizacijos energija pasižymėjo 4-(metiltio)-N-[4-(metiltio)fenil]-N-[4-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil]anilinas, kuri siekia 5,31 eV.
3. Suprojektuota tetrakis(4-metoksifenil)-5-(4-fenilchinazolin-2-il)fenil-1,3-diamino sintezės technologinė schema.

Literatūros sarakšas

1. SRIVASTAVA A., KUMAR B. Organic Light Emitting Diodes-Recent Advancements. *IEEE India Council International Conference (INDICON)*, 2017, 4, 311-321. Prieiga per doi: 10.1109/INDICON.2017.8488040.
2. GASPAR A. J., POLIKARPOV E. Oled Fundamentals: materials, devices, and processing og light-emitting diodes. London, United Kingdom, 2015. ISBN 9781138893962
3. GEFFROY B., ROY P., PRAT C. Organic light-emitting diode (OLED) technology: materials, devices and display technologies. *Polym. Int.*, 2006, 55, 572–582. Prieiga per doi: 10.1002/pi.1974.
4. ZHAN G., LIU Z., BIAN Z, HUANG C. Recent Advances in Organic Light-Emitting Diodes Based on Pure Organic Room Temperature Phosphorescence Materials. *Front. Chem.*, 2019, 7, 14-19. Prieiga per doi: 10.3389/fchem.2019.00305
5. KAMTEKAR, K. T. MONKMAN, A. P. BRYCE, M. R. Recent Advances in White Organic Light-Emitting Materials and Devices (WOLEDs). *Advanced Materials*, 2010, 22, 572–582. Prieiga per doi: doi:10.1002/adma.200902148
6. TANG S., LI W., SHEN F., LIU D., YANG B., MA Y. Highly efficient deep-blue electroluminescence based on the triphenylamine-cored and peripheral blue emitters with segregative HOMO–LUMO characteristics. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 4401-4408. Prieiga per doi: 10.1039/C1JM14639D
7. D'ANDRADE, B. W. FORREST, S. R. White Organic Light-Emitting Devices for Solid-State Lighting. *Advanced Materials*, 2004, 16, 1585–1595. Prieiga per doi: doi:10.1002/adma.200400684
8. TALIANI C., VARDENY C.V, MARUYAMA Y. *Synthetic Materials for Non-Linear Optics and Electronics*, Strasbūras, prancūzija, 1992. ISBN: 0444 89909
9. NEGI S., MITTAL P., KUMAR B. Impact of different layers on performance of OLED. *Microsystem Technologies*, 2018, 24, 4981–4989. Prieiga per doi:10.1007/s00542-018-3918-y
10. ZISSIS, G., BERTOLDI P. 2014 Status Report on Organic Light Emitting Diodes (OLED). *JRC Science and Policy Reports*, 2014, 1, 1-36. ISSN: 1831-9424
11. CHEN P., KUMAR R, BURDEN A. P. Indium–Tin–Oxide-Free Organic Light-Emitting Device. *Tranactions and electron devices*, 2006, 6,. 1483-1486, Prieiga per doi: 10.1109/TED.2006.874724

12. KARATSU T. Materials for organic light emitting diode (OLED). *Springer Ser Mater Sci*, 2015, 209, 227–251. ISSN: 2196-2812
13. YANG H, ZHAO Y, HOU J, LIU S. Organic light-emitting devices with double-block layer. *Microelectron J*, 2006, 37, 1271–1275. Prieiga per doi: 10.1016/j.mejo.2006.07.026
14. BITTON S., TESSLER N. Electron/hole blocking layers as ionic blocking layers in perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. C.*, 2021, 9, 1888-1894. Prieiga per doi: 10.1039/d0tc04697c
15. PARK J., PARK S., SHIN D. Electrical properties of trilayer organic light-emitting diodes with a mixed emitting layer. *J Lightwave Technol*, 2009, 27, 2525–2529. Prieiga per doi: 10.1109/JLT.2009.2014082
16. PARK J., KAWAKAMI Y., PARK S. H. Numerical analysis of multilayer organic light-emitting diodes. *J Lightwave Technol*, 2007, 25, 2828–2836. Prieiga per doi: 10.1109/JLT.2007.902107
17. LI W., JONES R. A., ALLEN S., C., HEIKENFELD J. C., STECKL A., J. Maximizing Alq/sub 3/OLED internal and external efficiencies: charge balanced device structure and color conversion outcoupling lenses. *J Disp Technol*, 2006, 2, 143–152. Prieiga per doi: 10.1109/JDT.2006.874507
18. BOLTO B., MCNEILL R., WEISS D. Electronic conduction in polymers. Electronic properties of polypyrrole. *Australian Journal of Chemistry*, 1963, 16, 1090–1103. Prieiga per doi: 10.1071/CH9631090
19. ISLAM A., RABBANI M., BAPPY M. H., ABU M., MIAH R., SAKIB M. A Review on Fabrication Process of Organic Light Emitting Diodes. *International Conference on Informatics, Electronics & Vision (ICIEV)*, 2013, 1, 1-5. Prieiga per doi: 10.1109/ICIEV.2013.6572656
20. SWAYAMPBABHA S. S., DUBEY D. K., ASHOK K., YADAV K., NAGAR R. M., SHARMA A., TUNG F., JOU J. Approaches for Long Lifetime Organic Light Emitting Diodes. *Adv. Sci.*, 2021, 8, 2002254-2002283. Prieiga per doi: 10.1002/advs.202002254
21. ZHANG T., WANG D. K., JIANG N., LU Z. H. Stacking multiple connecting functional materials in tandem organic light-emitting diodes. *Sci. Rep.*, 2017, 7, 43130-43138. Prieiga per doi: 10.1038/srep43130
22. FUNG M. K., LI Y. Q., LIAO L. S. Tandem Organic Light-Emitting Diodes *Adv. Mater.*, 2016, 28, 10381-10409. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201601737

23. LIANG W. J., CHOY W. C. H. Tunable full-color emission of two-unit stacked organic light emitting diodes with dual-metal intermediate electrode. *J. Organomet. Chem.* 2009, 694, 2712-2716. Prieiga per doi: 10.1016/j.jorganchem.2009.03.016.
24. KIM G., SON Y., YANG H., PARK J., KO I., LAMPANDE R., SAKONG J., MAENG M., HONG J., LEE Y., PARK Y., KWON J. Diphenanthroline Electron Transport Materials for the Efficient Charge Generation Unit in Tandem Organic Light-Emitting Diodes. *Chem. Mater.*, 2017, 29, 8299–8312. Prieiga per doi: 10.1021/acs.chemmater.7b02655
25. GEBEYEHU D. Highly Efficient p-i-n Type Organic Light-emitting Diodes Using Doping of the Transport and Emission Layers. *Ethiop. J. Sci. & Technol.*, 2004, 7, 37-48. Prieiga per doi: 10.1117/12.546729
26. HE G., SCHNEIDER O., QIN D., ZHOU X., PFEIFFER M., LEO K. Very high-efficiency and low voltage phosphorescent organic light-emitting diodes based on a p-i-n junction. *J. Appl. Phys.*, 2004, 95, 5773-5779. Prieiga per doi: 10.1063/1.1702143
27. PATEL B. N., PRAJAPATI M.M. OLED: A Modern Display Technology. *Int. J. Sci. Res.* 2014, 4, 1-5. ISSN 2250-3153
28. ZHANG J., ZHANG H., ZHENG Y., WEI M., DING H., WEI B., ZHANG Z. Super color purity green organic light-emitting diodes with ZrO₂/zirconia nanolaminates as a distributed Bragg reflector deposited by atomic layer deposition. *Nanotechnology*, 2017, 28, 44002-44012. Prieiga per doi: 10.1088/1361-6528/28/4/044002
29. FUKAGAWA H., MORII K., HASEGAWA M., ARIMOTO Y., KAMADA T., SHIMIZU T., YAMAMOTO T. Highly efficient and air-stable inverted organic light-emitting diode composed of inert materials. *Appl. Phys. Express*, 2014, 7, 82104-82108. Prieiga per doi: 10.7567/APEX.7.082104
30. FUKAGAWA H., SASAKI T., TSUZUK T.I, NAKAJIMA Y., TAKEI T. , MOTOMURA G., HASEGAWA M., MORII K., SHIMIZU T. Long-Lived Flexible Displays Employing Efficient and Stable Inverted Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 2018, 30, 1706768-1706776. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201706768.
31. LEE J., LEE S., KIM J., JANG J., KIM J. A high performance transparent inverted organic light emitting diode with 1,4,5,8,9,11-hexaazatriphenylenehexacarbonitrile as an organic buffer layer. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 15262-15268. Prieiga per doi: 10.1039/c2jm32438e
32. WONG Y., ZYSMAN-COLMAN E. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv Mater.*, 2017, 29, 1-54. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201605444

33. MACIEJEWSKI A., SZYMANSKI M. Thermally Activated Delayed Fluorescence of Aromatic Thiones. *J. Phys. Chem.*, 1986, 90, 6314–6318. Prieiga per doi: 10.1021/j100281a051
34. REINEKE S., BALDO M. A. Room temperature triplet state spectroscopy of organic semiconductors. *Scientific reports*, 2014, 4, 3797-3804. Prieiga per doi: 10.1038/srep03797
35. UOYAMA H., GOUSHI K., SHIZU K., NOMURA H., ADACHI C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492, 234-241. Prieiga per doi: 10.1038/nature11687
36. BENJAMIN F., PLUMMER, L., KRAIG S., TALA L. BRALEY W., REESE G., ZYCH K., VAN DYKE G., TULLEY B. Study of geometry effects on heavy atom perturbation of the electronic properties of derivatives of the nonalternant polycyclic aromatic hydrocarbons fluoranthene and acenaphtho[1,2-k]fluoranthene. *J. Am. Chem. Soc.*, 1993, 115, 11542–11551. Prieiga per doi: 10.1021/ja00077a061
37. SCHULMAN E. M., PARKER R. T. Room temperature phosphorescence of organic compounds. The effects of moisture, oxygen, and the nature of the support-phosphor interaction. *J. Phys. Chem.* 1977, 20, 1932–1939. Prieiga per doi: 10.1021/j100535a010
38. LIU, Y., ZHAN, G., LIU, Z. W., BIAN, Z. Q., HUANG, C. H. Room temperature phosphorescence from purely organic materials. *Chin. Chem. Lett.*, 2016, 27, 1231–1240. Prieiga per doi: 10.1016/j.ccllet.2016.06.029
39. WANG J., LIANG J., XU Y., LIANG B., WEI J., LI C., MU X., YE K., WANG K. Purely Organic Phosphorescence Emitter-Based Efficient Electroluminescence Devices. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2019, 10, 5983–5988. Prieiga per doi: 10.1021/acs.jpcclett.9b02513.
40. PENFOLD T. J., DIAS B., MONKMAN A. P. The theory of thermally activated delayed fluorescence for organic light emitting diodes. *Chem. Commun.*, 2018, 54, 3926-3935 Prieiga per doi: 10.1039/C7CC09612G
41. DE SILVA P., KIM C. H., ZHU T., VAN VOORHIS T. Extracting Design Principles for Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence (TADF) from a Simple Four-State Model. *Chem. Mater.*, 2019, 31, 17, 6995–7006. Prieiga per doi: 10.1021/acs.chemmater.9b01601
42. Yu l., Wu z., Xie g., Zeng w., Ma z., Yang c. Molecular design to regulate the photophysical properties of multifunctional TADF emitters towards high-performance TADF-based OLEDs with EQEs up to 22.4% and small efficiency rolloffs. *Chem. Sci.*, 2018, 9, 1385–1391. Prieiga per doi: 10.1039/c7sc04669c

43. ZHANG Z., XIE J., WANG H., SHEN B., ZHANG J., HAO J., CAO J., WANG Z. Synthesis, photophysical and optoelectronic properties of quinazoline-centered dyes and their applications in organic light-emitting diodes. *Dyes and pigments*, 2016, 125, 299-308. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2015.10.042
44. VAN VELDHoven E., ZHANG H., GLASBEEK M. Picosecond timeresolved fluorescence depolarization of OLED compounds Alq₃, Gaq₃, and Inq₃. In: Ultrafast phenomena XII. *Springer*, 2001, 22, 482–484. Prieiga per doi: 10.1007/978-3-642-56546-5_141
45. GRITZNER G., JUTA K. Recommendations on reporting electrode potentials in nanoqueous solvents. *Pure ant Appl. Chem.*, 1984, 56, 461-466. Prieiga per doi: 10.1351/pac198456040461
46. KUKHTA N. K., VOLYNIUK D., PEČIULYTEĖ L., OSTRAUSKAITĖ J., JUŠKA G., GRAŽULEVIČIUS J. V. Structure-property relationships of star-shaped blue-emitting charge-transporting 1,3,5-triphenylbenzene derivatives. *Dyes Pigm.*, 2015, 117, 122-132. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2015.02.013
47. WANG Z., LI H., PENG Z., WANG Z., WANG Y., LU P. Preparation and photophysical properties of quinazoline-based fluorophores. *Royal Society of Chemistry*, 2020, 10, 30297. Prieiga per doi: 10.1039/d0ra05701k.
48. LI, B., WANG, Z., SU, S.-J., GUO, F., CAO, Y., and ZHANG, Y. Quinazoline-Based Thermally Activated Delayed Fluorecence for High-Performance OLEDs with External Quantum Efficiencies Exceeding 20%. *Advanced Optical Materials*, 2019, 1801496. Prieiga per doi: 10.1002/adom.201801496.
49. ZHANG Z., WEI J., WANGBOWEN X., ZHANGJIAN S., WANG H. Synthesis, photophysical and optoelectronic properties of quinazoline-centered dyes and their applications in organic light-emitting diodes. *Elsevier*, 2016, 299-308. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2015.10.042.
50. LI B., LI Z., GUO F., SONG F., JIANG X., WANG Y., GAO S., WANG J., PANG X., ZHAO L., ZHANG Y. Realizing Efficient Single Organic Molecular White Light-Emitting Diodes from Conformational Isomerization of Quinazoline-Based Emitters. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2020, 12, 14233–14243. Prieiga per doi: 10.1021/acsami.9b20162
51. ZHANG Y., YUANYUA A., WANG A., RAN A., WANG A., JIAN-YONG HU B., WANG Q. Diphenylamine/triazine hybrids as bipolar hosts for phosphorescent organic light-emitting diodes. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8, 4461. Prieiga per doi: 10.1039/c9tc06731k

52. LIU, X.K., ZHENG, C.J., LO, M.F., XIAO, J., LEE, C.S., FUNG, M.K., ZHANG, X.H. A multifunctional phosphine oxide–diphenylamine hybrid compound as a high performance deep-blue fluorescent emitter and green phosphorescent host. *Chem Commun*, 2014, 50, 2027. Prieiga per doi:10.1039/c3cc48531e
53. KERUCKIENĖ R., VEKTERYTĖ S., URBONAS S., GUZAUSKAS M., SKUODIS E., VOLYNIUK D., GRAŽULEVIČIUS J.V. Synthesis and properties of quinazoline-based versatile exciplex-forming compounds. *Beilstein J. Org. Chem*, 2020, 16, 1142–1153. Prieiga per doi: 10.3762/bjoc.16.101
54. EL-ASSAAD T., AUER M., CASTAÑEDA R., HALLAL K. M., JRADIF., MOSCA L., KHAYZER R., PATRA D., TIMOFEEVA T., BRÉDAS J., LIST-KRATOCHVIL E., WEX B., KAAFARANI B. R. Tetraaryl pyrenes: photophysical properties, computational studies, crystal structures, and application in OLED's. : *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 3059-3077. Prieiga per doi: 10.1039/c6tc90031c
55. NUYKEN O., UNGERMANN S., WIEDERHIRN V., BACHER E. , MEERHOLZ K. Modern Trends in Organic Light-Emitting Devices (OLEDs). *Monatshefte fuer Chemie*, 2006, 137, 811–824. Prieiga per doi: 10.1007/s00706-006-0490-4
56. DECHUN Z. Chemical and photophysical properties of materials for OLED's. *Woodhead Publishing Limited*, 2013, 4, 114-143. Prieiga per doi: 10.1533/9780857098948.1.114
57. JIN R., ZHANG X., XIAO W. Theoretical Studies of Photophysical Properties of D– π –A– π –D-Type Diketopyrrolopyrrole-Based Molecules for Organic Light-Emitting Diodes and Organic Solar Cells. *Molecules*, 2020, 25, 667-680. Prieiga per doi: 10.3390/molecules25030667
58. SANTOS P. L., WARD S., DATA P., BATSANOV A. S., BRYCE M. R., DIASA F. B., MONKMANA A. P. Engineering the singlet–triplet energy splitting in a TADF molecule. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 3815-3825. Prieiga per doi: 10.1039/c5tc03849a
59. TENG J., WANGAB Y., CHEN C. Recent progress of narrowband TADF emitters and their applications in OLED's. *J. Mater. Chem. C*, 2020, 8, 11340-11354.
60. MARINI A., MUNOZ-LOSA A., BIANCARDI A., MENNUCCI B. What is Solvatochromism? *J. Phys. Chem.*, 2010, 114, 17128–17135. Prieiga per doi: 10.1021/jp1097487
61. ANANDHAN K., CERON M., PERUMAL V., CEBALLOS P., GORDILLO-GUERRA P., PEREZ-GUTIERREZ E., CASTILLO A. E., THAMOTHARANB S., JUDITH PERCINO M. Solvatochromism and pH effect on the emission of a triphenylimidazole-phenylacrylonitrile derivative: experimental and DFT studies. *RSC Advances*, 2019, 9, 12085–12096. Prieiga per doi: 10.1039/c9ra01275c

62. NIGAM S., RUTAN S. Principles and Applications of Solvatochromism. *Focal point*, 2001, 55, 362-371. Prieiga per doi: 10.1366/0003702011953702
63. AL-SEHEMI A., PANNIPARA M., KALAM A. Quinazolinone derivative: Model compound for determination of dipolemoment, solvatochromism and metal ion sensing. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2017, 171, 97–103. Prieiga per doi: 10.1016/j.saa.2016.07.038
64. LIUYAYA L., ZHOUIHUAN J., ZHONGYUESHOU Y., LUOYANG Z., HUANGZHIBIN F., PENG S. Design of a quinazolinone-based environment-sensitive fluorescent dye:Solvatochromic fluorescence and application for one-photon and two-photon bioimaging. *Dyes and Pigments*, 2019, 165, 58–64. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2019.01.051
65. LI B., WANG Z., SU S., GUOS, CAO Y, ZHANG Y. Quinazoline-Based Thermally Activated Delayed Fluorecence for High-Performance OLEDs with External Quantum Efficiencies Exceeding 20% *Adv. Optical Mater*, 2019, 7, 1801496-1801504. Prieiga per doi: 10.1002/adom.201801496
66. KIM D., KANG J., LEE S., KIM Y., YOON S. Blue organic light-emitting diodes based on fluorene-bridged quinazoline and quinoxaline derivatives. *Luminescence*, 2017, 32, 1180–1185. Prieiga per doi: 10.1002/bio.3307
67. LI B., SONG X., JIAN X., LI Z., GUO F., WANG Y., ZHAO L., ZHANG Y. Stable deep blue organic light emitting diodes with CIE of $y < 0.10$ basedon quinazoline and carbazole units. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31 1188–1192. Prieiga per doi: 10.1016/j.ccllet.2019.06.033
68. SKUODIS E., TOMKEVIČIENĖ A., REGHUL R., PEČIULYTĖ L., IVANIUK K., VOLYNIUK D., BEZVIKONNYL O., BAGDZIŪNAS G., GUDEIKA D., GRAŽULEVIČIUS J., V. OLEDs based on the emission of interface and bulk exciplexes formed by cyano-substituted carbazole derivative. *Dyes and Pigments*, 2017, 139, 795-807. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2017.01.016
69. ZHANG B., LI B., HUANG S., NOMURA H., TANAKA H., ADACHI C. Efficient blue organic light-emitting diodes employing thermally activated delayed fluorescence. *Nature Photonics*, 2014, 8, 326–332. Prieiga per doi: 10.1038/nphoton.2014.12
70. LI M., LI S., ZHANG D. CAI M., DUAN L., FUNG M. Stable Enantiomers Displaying Thermally Activated Delayed Fluorescence: Efficient OLEDs with Circularly Polarized Electroluminescence. *Angevanthe Chem. Int.*, 2018, 57, 889 –2893. Prieiga per doi: 10.1002/anie.201800198

71. UOYAMA H., GOUSHI H., SHIZU K., NOMURA H., ADACHI C. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, 492, 234-241. Prieiga per doi: doi:10.1038/nature11687
72. MEHES, G. Influence of host matrix on thermally activated delayed fluorescence: effects on emission lifetime, photoluminescence quantum yield, and device performance. *Org. Electron.*, 2014, 15, 2027–2037. Prieiga per doi: 10.1016/j.orgel.2014.05.027
73. ESPINOZA E. M., CLARK J. A. SOLIMAN S., DERR J. B., MORALES M., VULLEV V. I. Practical Aspects of Cyclic Voltammetry: How to Estimate Reduction Potentials When Irreversibility Prevails. *Journal of The Electrochemical Society*, 2019, 166, 3175-3187. Prieiga per doi: 10.1149/2.1021906jes
74. ELGRISHI N., ROUNTREE K., MCCARTHY B. D., ROUNTREE E. S., EISENHART T. T., DEMPSEY J. L. A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry. *J. Chem. Educ.*, 2018, 95, 197–206. Prieiga per doi: 10.1021/acs.jchemed.7b00361
75. KILMARTIN P. A., ZOU H., WATERHOUSE A. L. A Cyclic Voltammetry Method Suitable for Characterizing Antioxidant Properties of Wine and Wine Phenolics. *J. Agric. Food Chem*, 2001, 49, 1957–1965. Prieiga per doi: 10.1021/jf001044u
76. GUDEIKA D., VOLYNIUK D., MIMAITĖ V., LYTVYN R., BUTKUTĖ R., BEZVIKONNYI O., BUIKA G, GRAŽULEVIČIUS J. V. Carbazolyl-substituted quinazolinones as high-triplet-energy materials for phosphorescent organic light emitting diodes. *Dyes and Pigments* , 2017, 142, 394-405. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2017.03.066
77. ZHANG Z., XIE J., WANG H., SHEN B., ZHANG J., HAO J., CAO J., WANG Z. Synthesis, photophysical and optoelectronic properties of quinazolinecentered dyes and their applications in organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments* , 2016, 125, 299-308. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2015.10.042
78. Benigna J. Photoelectron Spectroscopy in Advanced Placement Chemistry. *Journal of Chemical Education*, 2014, 91, 1299–1305. Prieiga per doi: 10.1021/ed500021c
79. Profesinės rizikos bendrieji vertinimo nuostatai. *Valstybės žinios*, 2012, Nr. 126-6350.
80. R.BANIULIENĖ, J.MONKELIŪNIENĖ, A.PAŠKEVIČIŪTĖ, D.JAKAVONIS, A.MISIŪNAS, M.DUMČIENĖ, D.VILKELIENĖ. *Civilinė sauga*, Kaunas, Lietuva, 2014. ISBN 978-9955-772-56-9