



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Donorines ir akceptorines grupes turinčių elektroaktyvių
junginių sintezė ir savybių tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Eimantas Vijaikis

Projekto autorius

Lekt. Rasa Keruckienė

Vadovė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Donorines ir akceptorines grupes turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Eimantas Vijaikis

Projekto autorius

Lekt. Rasa Keruckienė

Vadovė

Lekt. Daiva Tavgenienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Eimantas Vijaikis

Donorines ir akceptorines grupes turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) 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.

Eimantas Vijaikis

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. Joana Bendoraitienė

Dekano potvarkis Nr. ST18-F-02-03, 2021-04-15

2021 m. balandžio mėn. 14 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Donorines ir akceptorines gupes turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas – susintetinti donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius mažamolekulinius organinius junginius, skirtus optoelektronikos prietaisams.

Darbo uždaviniai:

- susintetinti elektroaktyvius organinius junginius, turinčius naftiridino akceptorinius ir karbazolo, dimetilakridano, fenoksazino ir fentiazino donorinius fragmentus, sujungtus fenil- fragmentu;
- ištirti susintetintų junginių termines, fotofizikines ir elektrochemines savybes;
- sudaryti susintetintų junginių gamybos technologijos schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 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. Rasa Keruckienė

2021-02-26

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: Eimantas Vijaikis

(studento vardas, pavardė)

2021-02-26

(parašas, data)

Eimantas Vijaikis. Donorines ir akceptorines grupes turinčių elektroaktyvių junginių sintezė ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovė lekt. dr. Rasa Keruckienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: organiniai šviesos diodai, termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija, TADF.

Kaunas, 2021. 54 p.

Santrauka

Šiame darbe susintetinti ir ištirti 4 elektroaktyvūs organiniai junginiai naftiridino pagrindu, turintys donorinius ir akceptorinius fragmentus, sujungtus per fenilo grupę: 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas, 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas ir 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas. Junginių cheminės struktūros patvirtintos branduolių magnetinio rezonanso, masių ir infraraudonųjų spindulių spektroskopijos metodais, terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos bei termogravimetrinės analizės metodais. Junginiai termiškai gana stabilūs, stiklėjimo temperatūros siekia 80–137 °C, o destrukcijos 360–416 °C. Ištirtos medžiagų fotofizikinės ir elektrocheminės savybės, apskaičiuotos singuletinių ir tripletinių eksitonų energijos, 2,81–3,21 eV ir 2,62–2,71 eV, nustatytos fotoluminescencinės emisijos prigimtis, apskaičiuotos jonizacijos potencialų energijos 5,46–5,71 eV. Medžiagų sluoksnių fotoluminescencijos smailės ties 478–588 nm, o kvantinės išeigos siekia 1–29 %. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas pasižymėjo geriausiomis savybėmis iš visų tiriamų junginių. Suprojektuota pastarojo junginio technologinė schema ir aprašyti darbuotojų saugos ir sveikatos ypatumai.

Eimantas Vijaikis. Synthesis and Investigation of Properties of Donor-acceptor Electroactive Compounds. Master's Final Degree Project / supervisor dr. 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 diode, thermally activated delayed fluorescence, TADF.

Kaunas, 2021. 54 p.

Summary

In this work, 4 naphthyridine-based electroactive organic compounds with donor and acceptor fragments connected via a phenyl bridge were synthesized and investigated: 10-(4-(1,8-naphthyridin-2-yl)phenyl)-3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole, 10-(4-(1,8-naphthyridin-2-yl)phenyl)-3,6-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine, 10-(4-(1,8-naphthyridin-2-yl)phenyl)-10H-phenothiazine and 10-(4-(1,8-naphthyridin-2-yl)phenyl)-10H-phenoxazine. The chemical structures of the compounds were confirmed by nuclear magnetic resonance, mass and infrared spectroscopy methods, thermal properties were investigated by differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. The compounds are thermally stable, glass transition temperatures reach 80–137 °C, and destruction 360–416 °C. The photophysical and electrochemical properties of the materials were investigated, the energies of singlet and triplet excitons were calculated, 2,81–3,21 eV and 2,62–2,71 eV, the nature of photoluminescent emission was determined, and the energies of ionization potentials are 5,46–5,71 eV. The photoluminescence peaks of the material layers are at 478–588 nm and the quantum yields are 1–29%. 10-(4-(1,8-Naphthyridin-2-yl)phenyl)-3,6-di-tert-butyl-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine had the best properties of all the compounds investigated. The technological scheme of the latter compound is designed and the peculiarities of occupational safety and health are described.

Turinys

Lentelių sąrašas	8
Paveikslų sąrašas	9
Santrumpų ir terminų sąrašas	10
Įvadas	11
1. Literatūros apžvalga	12
1.1. Organinių šviesos diodų prigimtis	12
1.2. Organinių šviesos diodų struktūra ir naudojamos medžiagos	12
1.3. Emisijos mechanizmai organiniuose šviesos dioduose	15
1.4. Organinių šviesos diodų apžvalga	19
1.4.1. Fosforescenciniai organiniai šviesos diodai.....	19
1.4.2. Uždelstosios fluorescencijos organiniai šviesos diodai	20
1.5. Literatūros apžvalgos išvados.....	24
2. Tiriamoji dalis	25
2.1. Medžiagos ir metodai.....	25
2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	30
2.2.1. Sintezė	30
2.2.2. Terminės savybės.....	31
2.2.3. Fotofizikinės savybės.....	33
2.2.4. Elektrocheminės savybės	39
2.2.5. Rezultatų apibendrinimas	41
3. Rekomendacijos	42
4. Darbuotojų sauga ir sveikata	44
4.1. Priešgaisrinės priemonės	44
4.2. Pirmosios pagalbos priemonės	44
Išvados	51
Literatūros sąrašas	52

Lentelių sąrašas

1 lentelė. EV1, EV2, EV3, EV4 ir p-NPBr junginių išėigos, %.....	31
2 lentelė. Terminės savybės.....	32
3 lentelė. EV junginių sluoksnių absorbcijos smailių vertės	34
4 lentelė. EV junginių sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, 298 K temperatūroje	34
5 lentelė. EV junginių tolueno tirpalų fotoluminescencijos spektrai, 298 K temperatūroje	35
6 lentelė. 10 % EV junginių zeonex polimere fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai	35
7 lentelė. EV medžiagų tripletinių ir singuletinių eksitonų energijos	36
8 lentelė. EV junginių PL delsos eksponentinių modelių pagrindiniai koeficientai.....	38
9 lentelė. Jonizacijos ir elektroninio giminingumo energijos	40
10 lentelė. Pirmos medicininės pagalbos rinkinio sudėtis.....	44
11 lentelė. Technologinėje schemoje naudotų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas	45

Paveikslų sąrašas

1 pav. Tipiška OLED prietaiso struktūra (a) ir veikimo principas (b) [12]	13
2 pav. Konvencinė fluorescencija, VR – vibroninė relaksacija, IC – vidinė konversija, F – fluorescencija, NR – neradioktyvi relaksacija [11]	15
3 pav. Fosforescencija metalo ligando organinių junginių kompleksuose, MLCT – metalo ligando krūvio pernašos būseną, PH – fosforescencija [11,12]	16
4 pav. TTA emisijos mechanizmas, DF – uždelstoji fluorescencija [11]	16
5 pav. TADF emisijos mechanizmas, RISC – atgalinė interkombinacinė konversija [11]	18
6 pav. Hiperfluorescencinės emisijos mechanizmas. FRET ir DEX – Förster'io ir Dexter'io pernašos [12]	18
7 pav. Fosforescuojančios emisinės medžiagos su iridžiu	19
8 pav. Fenantroimidazol-antracenas (PIAnCN)	20
9 pav. 2-Bifenil-4,6bis(12-fenilindolo[2,3-a]karbazol-11-il)-1,3,5-triazinas (PIC-TRZ)	21
10 pav. 9,10-Dihidro-9,9-dimetil-10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)akridinas (DMAC-TRZ)	21
11 pav. 10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas PXZ-TRZ	22
12 pav. 2,7-Di(3,6-di-tert-butil-9H-karbazol)-1,8-naftiridinas (tCz-ND) ir 2,7-di(3,6-di-tert-butil-1-metil-9H-karbazol)-1,8-naftiridinas (MetCz-ND)	23
13 pav. 2,7-Di(9,9-dimetilakridin-10-(9H)-il)-1,8-naftiridinas (DMAC-ND), 2,7-di(10H-fentiazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PTZ-ND), 2,7-di(10H-fenoksazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PXZ-ND)	24
14 pav. 2-(4-Bromfenil)-1,8-naftiridinas, (p-NPBr)	27
15 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas, (EV1)	28
16 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, (EV2)	28
17 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas, (EV3)	29
18 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas, (EV4)	29
19 pav. Junginių sintezės schema	30
20 pav. Termogravimetrinės analizės kreivės	32
21 pav. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės	33
22 pav. EV junginių sluoksnių, tolueno ir zeonex tirpalų fotoluminescencijos bei ultravioletinės spinduliuotės absorbcijos spektrai	34
23 pav. Fotoluminescencinių delsų kreivės	37
24 pav. Fotoluminescencinės delsos kreivė	37
25 pav. Fosforescencijos slopinimas deguonimi	38
26 pav. Fotoluminescencijos spektrai vakuume ir atmosferoje	39
27 pav. Ciklinės voltamperogramos	40
28 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino dvipakopės sintezės principinė technologinė schema. T – talpa, turinti dozavimo sistemą, V – sklendė, S – siurblys, V – vakuuminis siurblys, F – filtras, K – kristalizatorius su šildymo ir šaldymo agregatais, R – sumaišymo reaktorius, H – šildytuvas, D – vakuuminis rotacinis distiliatorius, M – maišytuvas, E – ekstraktorius, DZ – vakuuminė džiovykla, L – medžiagų srautas, TM – termopora, P – slėgio matuoklis, FL – tūrinio debito matuoklis	43

Santrumpų ir terminų sąrašas

ΔE_{ST} – singuleto ir tripleto energijų skirtumas.
 τ_{DF} – uždelstosios fluorescencijos trukmė.
 τ_{PF} – greitosios fluorescencijos trukmė.
CIE – standartizuota kolorimetrinė sistema.
DEX – Dexter'io energijos pernašos mechanizmas.
DF – uždelstoji fluorescencija.
EIS – elektronų injekcijos sluoksnis.
EPS – elektronų pernašos sluoksnis.
EQE – išorinis kvantinis efektyvumas.
ES – emiterio sluoksnis.
EV1 – 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas.
EV2 – 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas.
EV3 – 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas.
EV4 – 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas.
F – fluorescencija.
FRET – Förster'io energijos pernašos mechanizmas.
FWHM – pusės maksimumo smailės plotis.
HOMO – didžiausią energiją turinti užimta molekulinė orbitalė.
IC – vidinė konversija.
IQE – vidinis kvantinis efektyvumas.
ISC – interkombinacinė konversija.
ITO – indžio alavo oksidas.
LED – neorganinis šviesos diodas.
LiF – ličio fluoridas.
LUMO – žemiausią energiją turinti tuščia molekulinė orbitalė.
Mg – magnis.
MLCT – metalo ligando krūvio pernašos būseną.
MM – molekulinė masė.
NR – neradioktyvi relaksacija.
OLED – organinis šviesos diodas.
PH – fosforescencija.
PL – fotoluminescencija.
PLQY – fotoluminescencinė kvantinė išeiga.
p-NPBr – 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridinas.
QY – emisijos kvantinė išeiga.
RISC – atgalinė interkombinacinė konversija.
S – singuletas.
SIS – skylių injekcijos sluoksnis.
SPS – skylių pernašos sluoksnis.
T – tripletas.
TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija.
TTA – tripletų anihiliacija.
UV – ultravioletinė spinduliuotė.
VR – vibroninė relaksacija.

Įvadas

Apšvietimui sunaudojama daugiau nei 15 % elektros energijos pasaulyje, kuriai pagaminti išskiriama apie 5 % viso pasaulio šiltnamio efektą sukeliančių dujų. Numatoma, jog 2030 metais apšvietimo paklausa padidės 50 % dėl didėjančios žmonių populiacijos. Siekiant išspręsti didėjančių apšvietimo elektros energijos sąnaudų problemą, pagrindinė strategija yra kurti ir tiekti vartotojams energiją taupančius, mažai išteklių gamybai naudojančius, ekologiškus ir aukštos kokybės apšvietimo produktus [12].

Visai neseniai organiniai šviesos diodai (OLED) tapo nauja technologija vaizduoklių ir apšvietimo rinkoje. Pastaruoju metu naudojami vidaus apšvietimui ir buitinės elektronikos, komunikacijos priemonių vaizduokliams gaminti [11]. OLED vaizduokliai pasižymi dideliu kontrastingumu, trumpu reakcijos laiku, plačiu žiūrėjimo kampų, aukštu spalvos tikslumu, didele raiška, energetiniu efektyvumu, ekrano plonumu bei lankstumu [13]. OLED apšvietimo plokštės, lyginant su įprastiniais neorganiniais šviesos diodais (LED), tolygiai išsklaido šviesą, neakina, gali būti lanksčios, nekaista, nes šiluma paskirstoma per visą plokštės plotą [12].

OLED sudaromi iš daugiasluoksnių struktūrų [12]. Tarp katodo ir anodo sluoksnių paprastai, tam tikru eiliškumu, išdėstyti krūvių injekcijos, pernašos, krūvių blokavimo ir emisijos sluoksniai [12]. Pagal emisinio sluoksnio medžiagos molekulinę masę, pastarieji skirstomi į polimerinius ir mažamolekulinius [12]. Pagal emisijos mechanizmą OLED skirstomi į fluorescencinius ir fosforescencinius. Fluorescenciniai dar skirstomi į konvencinės fluorescencijos, tripletų anihilacijos (TTA), termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos (TADF) bei hiperfluorescencinius optoelektronikos prietaisus [12].

Vis dėlto OLED technologija nėra iki galo išvystyta. Atliekama daug tyrimų, siekiant pagerinti paskutinių dviejų kartų, TADF ir hiperfluorescencinių diodų savybes, tai yra sukurti grynos mėlynos emisijos OLED, kurie pasižymėtų ilgaamžiškumu, terminiu stabilumu ir dideliu kvantiniu našumu, kuris mažėtų nedaug didėjant skaisčiui. TADF emiteriais sunku išgauti grynas spalvas [12]. TADF emisinės medžiagos dažniausiai sudarytos iš donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčių mažos molekulinės masės organinių junginių, kuriuose vyksta krūvio pernaša.

Darbo tikslas – susintetinti donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius mažamolekulinius organinius junginius, skirtus optoelektronikos prietaisams.

Darbo uždaviniai:

- susintetinti elektroaktyvius organinius junginius, turinčius naftiridino akceptorinius ir karbazolo, dimetilakridano, fenoksazino ir fentiazino donorinius fragmentus, sujungtus fenil-fragmentu;
- ištirti susintetintų junginių termines, fotofizikines ir elektrochemines savybes;
- sudaryti susintetintų junginių gamybos technologijos schemą.

1. Literatūros apžvalga

Literatūros apžvalgoje trumpai aprašoma organinių šviesos diodų prigimtis, struktūra, naudojamos medžiagos, gamyba, emisijos mechanizmai, sudaroma apžvalga apie jau pagamintus prietaisus ir pateikiamos išvados. Daugiausiai dėmesio skiriama terminiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos OLED prietaisams.

1.1. Organinių šviesos diodų prigimtis

OLED medžiagos daugiausia sudarytos iš anglies atomų, turinčių 4 elektronus išoriniame sluoksnyje, 2 elektronai dvejuose 2p orbitalėse ir 2 elektronai vienoje 2s orbitalėje. Jungiantis anglies atomams 4 elektronai gali sudaryti hibridines orbitales: sp, sp² ir sp³. Pavyzdžiui eteno molekulėje 2 anglies atomai sujungti vienu σ , persidengus dviems sp² orbitalėms, ir vienu π , persidengus dviems p orbitalėms, ryšiais. Tiek π , tiek σ ryšiai turi po dvi energetines būsenas: simetrines orbitales su mažesnėmis energijomis (π ir σ) ir antisimetrines orbitales su didesnėmis energijomis (π^* ir σ^*). Kadangi σ ryšių energija didesnė už π ryšių energiją, tad $E_{\sigma^*} - E_{\sigma} \gg E_{\pi} - E_{\pi^*}$. Dėl nedidelio energijų skirtumo tarp π ir π^* molekulinų orbitalių, organines medžiagas, turinčias π ryšių konjuguotąsias sistemas galima prilyginti puslaidininkiams, o turinčias tik σ ryšius dielektrikams. π vadinama HOMO (didžiausią energiją turinti užimta molekulinė orbitalė), o π^* LUMO (žemiausią energiją turinti tuščia molekulinė orbitalė) [12].

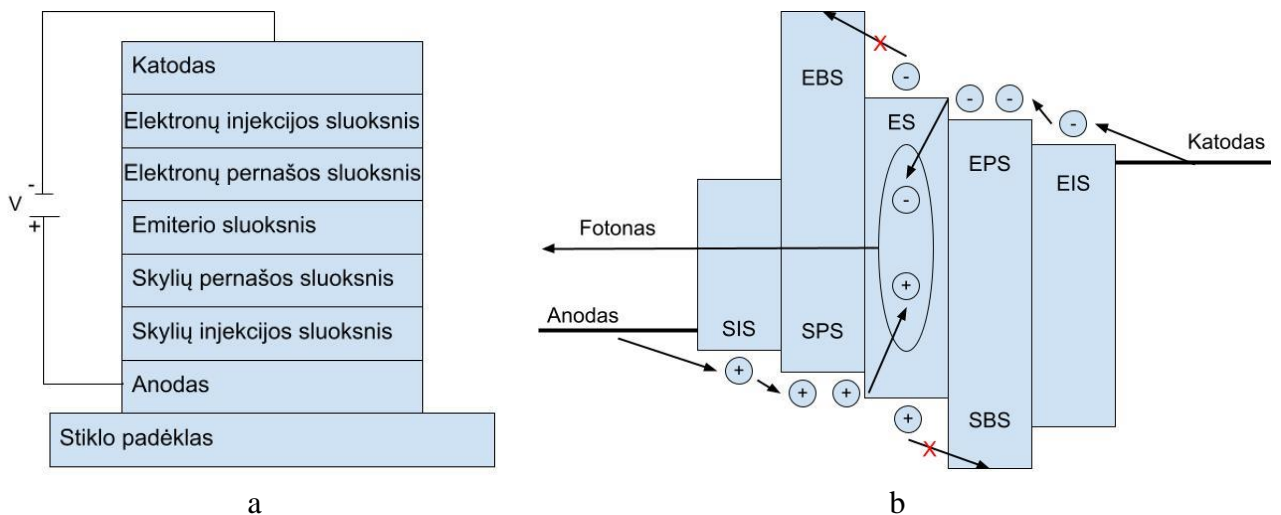
Organiniuose šviesos dioduose fotonai išspinduliuojami, relaksuojant elektros srovės generuotiems eksitonams, kurie tiesiogiai generuojami, rekombinuojant iš katodo tiekiamiems elektronams ir iš anodo tiekiamoms skylėms arba vykdant eksitonų difuziją per tarpinę medžiagą į emituojančią medžiagą Dexter'io (DEX) ir Förster'io (FRET) energijos pernašos mechanizmais [8]. Kiekviena kvantinė dalelė, taip pat ir eksitonas, gali būti specifiškai apibūdinama orbitiniu kvantiniu skaičiumi vadinamu sukiniu. Sukinys gali įgauti reikšmes $-1/2$ ir $1/2$. Singuleto S atveju eksitonas susidaro tarp HOMO ir LUMO energetiniuose lygmenyse esančių elektronų, turinčių skirtingus sukinius, tad sukinių suma $S=1/2-1/2=0$, multipletumas $M=2S+1=1$. Tripleto T atveju sukiniai tarp skirtingų lygmenų yra vienodi $1/2$ ir $1/2$, tad $S=1/2+1/2=1$, o multipletumas $M=2S+1=3$. 75 % susidariusių eksitonų yra tripletiniai, likę 25 % singuletiniai, dėl elektronų sukinių statistinio pasiskirstymo. Tiek tripletinių, tiek singuletinių eksitonų energijos yra mažesnės vienodu dydžiu nei HOMO ir LUMO energijų skirtumas dėl elektrostatinės sąveikos, susidarancios tarp teigiamo krūvio (skylės) HOMO sluoksnyje ir neigiamo krūvio (elektrono) LUMO sluoksnyje. Dėl elektronų mainų sąveikos singuleto energija padidėja, o tripleto sumažėja, atsižvelgiant į elektronų sukinius HOMO ir LUMO sluoksniuose. Vienodus sukinius turintys tripletai yra labiau stabilizuoti, tad ir jų gyvavimo trukmės didesnės nei singuletų. Tripletinių eksitonų luminescencija vadinama fosforescija, o singuletinių fluorescencija. Fluorescencija, lyginant su fosforescija yra greitesnis procesas [8,12].

1.2. Organinių šviesos diodų struktūra ir naudojamos medžiagos

Tipinis OLED darinys yra plona submikroninė kelių organinių sluoksnių sistema tarp dviejų elektrodų ant skaidraus stiklinio ar plastikinio padėklo, (žiūrėti 1a paveikslėlį). Vienas iš laidžių elektrodų, esantis tarp padėklo ir organinių sluoksnių yra skaidrus anodas, kuris dažniausiai yra indžio alavo oksidas (ITO), tačiau galimi ir kiti aukštos darbinės funkcijos metalų oksidai kaip indžio cinko oksidas, aliumino cinko oksidas [12]. Toliau ant skaidraus anodo formuojami tokie organiniai sluoksniai kaip skylių injekcijos sluoksnis (SIS), skylių pernašos sluoksnis (SPS), emiterio sluoksnis (ES), elektronų pernašos sluoksnis (EPS), elektronų injekcijos sluoksnis (EIS). Galiausiai

formuojamas katodo sluoksnis, beje jis irgi gali būti skaidrus, bet dažniausiai naudojamas aliuminis, kuris paprastai dengiamas plonu 1 nm ličio fluorida (LiF) sluoksniu elektronų injekcijai pagerinti, nors pritaikomi ir kiti žemos darbinės funkcijos metalų Ca, Mg, Sb, Al, Ag lydiniai [12]. Toks daugiasluoksnis darinys turi užtikrinti žemą krūvininkų injekcijos barjerą iš anodo ir katodo, subalansuoti elektronų ir skylių sroves, suformuoti efektyvią elektronų ir skylių rekombinacijos sritį emisiniame sluoksnyje, kuriame turi būti garantuota skylių ir elektronų lokalizacija bei efektyvi eksitonų spinduolinė relaksacija. Tokiu atveju skylės ir elektronai privalo turėti energetinį barjerą priešingoje rekombinacinio sluoksnio pusėje, apribojantį ne tik krūvininkų, bet ir eksitonų migraciją į atitinkamus sluoksnius, išvengiant papildomų paviršinių eksipleksų susidarymo. Poliaronų migracija pavaizduota paveikslėlio 1 b dalyje [24]. Sluoksniai dažniausiai formuojami vakuuminio garinimo ir liejimo iš tirpalų būdais.

Pajungus išorinę įtampą, tai yra teigiamą potencialą prie anodo, o neigiamą prie katodo, skylės injektuojamos iš anodo į valentinius organinių puslaidininkių lygmenis, o elektronai injektuojami iš katodo į atitinkamų organinių puslaidininkių laidumo lygmenis. Toliau poliaronai dreifuoja veikiami vidinio ir išorinio elektrinio lauko, kol pasiekia heterosandūros sritį ir lokalizuojami potencinėje duobėje, susiriša į eksitonus, kurie relaksuoja išskirdami fotoninę energiją. OLED emisijos spalva priklauso nuo emisinio sluoksnio [24].



1 pav. Tipiška OLED prietaiso struktūra (a) ir veikimo principas (b) [12]

Paprastai OLED prietaisai apibūdinami išoriniu kvantiniu efektyvumu (EQE) (žiūrėti 1 lygtį), kurio viena iš dedamųjų yra vidinis kvantinis efektyvumas (IQE), atmetus šviesos ištrūkimo komponentę, kuri atsižvelgiant į Snell'o dėsnį gali būti apskaičiuojama pagal 2 lygtį [11]:

$$EQE = \eta_{int}\eta_{out} = \gamma\eta_{st}\Phi_{pl}\eta_{out}; IQE = \eta_{int} = \gamma\eta_{st}\Phi_{pl}; \quad (1)$$

čia η_{int} – elektroluminescencijos kvantinis efektyvumas arba vidinis kvantinis efektyvumas IQE;

η_{out} – šviesos ištrūkimo koeficientas 0,2–0,3;

γ – srovių balanso rodiklis;

η_{st} – radioaktyviųjų eksitonų frakcija;

Φ_{pl} – fotoluminescencijos kvantinė išeiga;

$$\eta_{out} = \frac{1}{2n^2}; \quad (2)$$

čia n – šviesos lūžio rodiklis tarp oro ir OLED organinių sluoksnių.

Kitas svarbus parametras yra šviesinis veiksmingumas lm/W , kuris parodo kiek šaltinio spinduliuotės yra paveiki žmogaus akiai ir apskaičiuojamas pagal 3 lygtį [24]:

$$K = 683 \frac{lm}{W} \cdot \frac{\int_0^\infty \Phi(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{\int_0^\infty \Phi(\lambda) d\lambda}, \frac{lm}{W}, \quad (3)$$

čia $\Phi(\lambda)$ – spinduliuojančio šaltinio spektrinis galios skirstinys, W ;

$V(\lambda)$ – standartizuota spektrinė šviesos veiksmingumo žmogaus akiai funkcija, 1.

Jei OLED prietaisas emituoja tik regimąją spinduliuotę tikslingiau būtų skaičiuoti pagal 4 lygtį, kuri parodo kokios prietaiso 1 W galios dalis panaudojama liuminescencijai, kuri jautri akims [24].

$$\eta = 683 \frac{lm}{W} \cdot \frac{\int_0^\infty \Phi(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda}{P}, \frac{lm}{W}, \quad (4)$$

čia P – OLED prietaiso naudojama galia, W .

683 lm/W yra maksimalus veiksmingumas žmogaus akiai, esant krintančiam monochromatiniam spinduliui, kurio bangos ilgis 555 nm.

Skaistis, kurio matavimo vienetai cd/m^2 parodo liuminescencijos intensyvumą iš ploto vieneto, žiūrint tam tikru kampu ir apskaičiuojamas pagal 5 lygtį [31]:

$$L_v = \frac{d^2 \Phi_v}{dA \cos \theta d\Omega}, \frac{cd}{m^2}, \quad (5)$$

čia $\Phi_v = 683 \frac{lm}{W} \cdot \int_0^\infty \Phi(\lambda) \cdot V(\lambda) d\lambda$ – vizualios šviesos srautas, lm ;

A – paviršiaus plotas, m^2 ;

θ – kampas tarp paviršiaus ploto normalės ir erdvinio kampo krypties;

Ω – erdvinis kampas, sr.

Elektros srovės tankis apskaičiuojamas pagal 6 lygtį [32]:

$$j = \frac{i}{A}, \frac{A}{m^2}, \quad (6)$$

čia i – elektros srovė, A ;

A – OLED paviršiaus plotas, m^2 ;

Tada OLED prietaiso elektros srovės efektyvumas apskaičiuojamas pagal 7 lygtį [32]:

$$CE = \frac{L_v}{j}, \frac{cd}{A}. \quad (7)$$

Spalvos jutimas įvertinamas panašiai kaip ir šviesos srautas. Standartizuotoje kolorimetrinėje sistemoje CIE šaltinio spinduliuotės galios skirstinys $\Phi_v(\lambda)$ gali būti aprašytas komponentėmis X, Y, Z, 8 lygtis [24].

$$X = k \int_0^\infty \Phi_v(\lambda) \bar{x}(\lambda) d\lambda; Y = k \int_0^\infty \Phi_v(\lambda) \bar{y}(\lambda) d\lambda; Z = k \int_0^\infty \Phi_v(\lambda) \bar{z}(\lambda) d\lambda; \quad (8)$$

čia k – normavimo daugiklis;

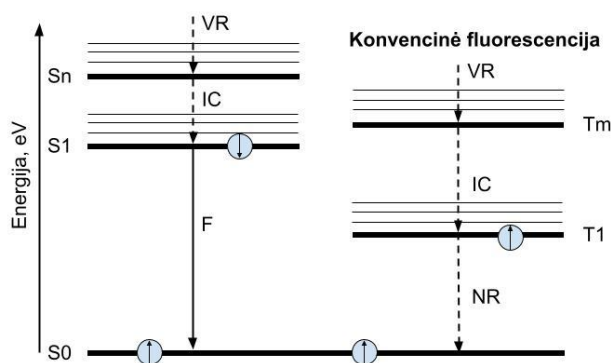
$\bar{x}(\lambda), \bar{y}(\lambda), \bar{z}(\lambda)$ – CIE spalvų atitikties funkcijos.

OLED prietaiso spalva charakterizuojama bedimensiu dydžiu – CIE (x,y) koordinatėmis, kurios išreiškiamos 9 lygtyje [24].

$$x = \frac{X}{X+Y+Z}; y = \frac{Y}{X+Y+Z} \quad (9)$$

1.3. Emisijos mechanizmai organiniuose šviesos dioduose

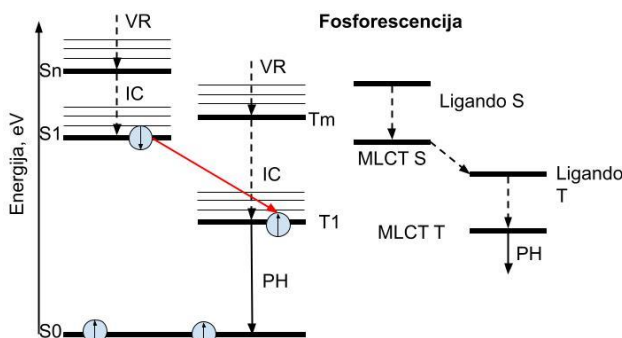
Pagal emisijos mechanizmą OLED gali būti skirstomi į fluorescencinius ir fosforescencinius. Fluorescencinės spinduliuotės metu vyksta tik singuletų relaksacija, o fosforescencinės tik tripletų. Pagal emisijos mechanizmą fluorescenciniai dar skirstomi į konvencinės fluorescencijos, tripletų anihilacijos, termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos bei hiperfluorescencinius optoelektronikos prietaisus. Aišku, jog tai tik teorinis apibrėžimas, nes vienu metu gali įvykti ir abiejų tipų liuminescencija, tik jų intensyvumas gerokai skiriasi. Konvenciniai fluorescenciniai emiteriai gali utilizuoti tik 25 % susidariusių eksitonų, tad teorinis maksimalus vidinis kvantinis efektyvumas [8] tesiekia tik 0,25. Esant tam tikroms sąlygoms įmanoma tripletinių eksitonų konversija į singuletinius. Taip, teoriškai maksimalus vidinis kvantinis efektyvumas padidėja iki 1. Maksimalus teorinis išorinis kvantinis efektyvumas [8] dėl šviesos ištrūkimo koeficiento siekia 0,2–0,3, kai kitos lygties 1 dedamosios lygios 1 ir papildomai negerinama šviesos ištrūkimo. Konvencinės fluorescencijos emisijos mechanizmas pavaizduotas 2 paveikslėlyje.



2 pav. Konvencinė fluorescencija, VR – vibroninė relaksacija, IC – vidinė konversija, F – fluorescencija, NR – neradioktyvi relaksacija [11]

Fosforescencinė emisija pasiekama, naudojant trumpai gyvuojančius sunkiųjų metalų, kaip Ir(III), Pt(II), ligandų kompleksus, kuriuose dėl stiprios elektronų sukinių ir orbitinės sąveikos tripleto T_1 spinduolinė relaksacija iki S_0 tampa leistina. Be viso to daug padidinama interkombinacinės konversijos ISC sparta $k_{ISC} S_1 \rightarrow T_1$. Ligande susidarę singuletiniai ir tripletiniai eksitonai sparčiai relaksuoja į metalo ligando krūvio pernašos būsenas 1MLCT ir 3MLCT . Kaip ir buvo minėta 1MLCT greitai rekombinuojasi iki 3MLCT iš kurios ir vyksta fosforescencija. Fosforescencinių emiterių

teorinis IQE siekia 100 % [11, 24]. Yra pagaminti žali ir raudoni fosforescenciniai šviestukai pasižymintys ilgaamžiskumu ir beveik 100 % IQE, kuris nukrenta iki 95 % per daugiau nei 10000 valandų, esant 1000 cd/m² šviesiui, tad jie tinkami naudoti daugelyje sričių [11]. Vis dar nėra pagamintų ilgaamžiškų mėlynų fosforescencinių šviestukų dėl intensyvios degradacijos, susidarant didelės energijos eksitonams ir poliaronams, vykstant eksitono-eksitono ir eksitono-poliarono anihiliacijoms [27]. Fosforescencinės spinduliuotės (PH) mechanizmas metalo ligando organinių junginių kompleksuose pavaizduotas 3 paveikslėlyje.

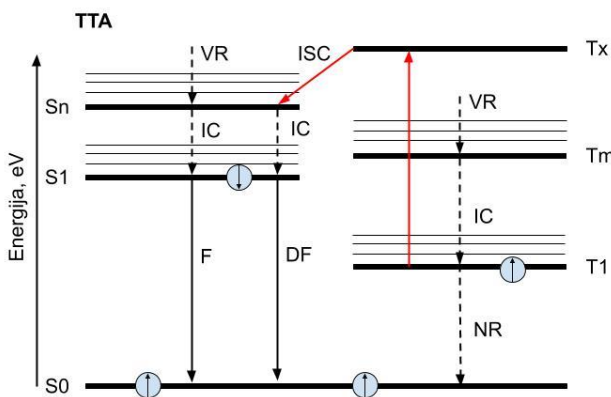


3 pav. Fosforescencija metalo ligando organinių junginių kompleksuose, MLCT – metalo ligando krūvio pernašos būseną, PH – fosforescencija [11,12]

Tripletų anihiliacijos proceso metu du tripletiniai T₁ eksitonai gali pavirsti didesnės energijos tripletiniu eksitonu T_x, kai x>1, vienam iš jų relaksavus nespinduliniu būdu, tada interkombinacinės konversijos būdu T_x gali būti paverčiamas S_n, kai n>1, tuo atveju, kai E=E_{T_x}-E_{S_n} energijų skirtumas gana nedidelis ir teigiamas, lygtis 10. T_x energija apytiksliai lygi dviejų tripletinių eksitonų energijai. S_n virsta S₁ pagal vidinės konversijos IC mechanizmą. Taip teorinis IQE gali būti padidinamas iki 62,5 %. Šis emisijos mechanizmas dar vadinamas – p tipo uždelstoji fluorescencija. Taigi emisija susideda iš greitosios F ir uždelstosios fluorescencijų DF. TTA procesas gali vykti ir „šeimininko“ molekulėje, o singuletinio eksitono energija, Förster'io pernašos mechanizmu, gali būti perduota „svečio“ molekulei iš kurios ir vyksta fluorescencija [11]. TTA emisijos mechanizmas pavaizduotas 4 paveikslėlyje.

$$T_1 + T_1 \rightarrow T_x + S_0 \rightarrow S_n + S_0 \rightarrow S_1 + S_0 \rightarrow 2S_0 + hv; \quad (10)$$

čia h – Planko konstanta; v – dažnis.



4 pav. TTA emisijos mechanizmas, DF – uždelstoji fluorescencija [11]

Vienas iš konversijos būdų yra termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija [19, 20]. TADF emitteriai tripletinius eksitonus verčia singuletiniais atgalinės interkombinacinės konversijos metodu (RISC),

taip sąlygodami uždelstą fluorescenciją. Kandangi tai yra endoterminis procesas, tokia konversija kambario temperatūroje galima kai singuletinio ir tripletinio eksitonų energijų skirtumas (ΔE_{ST}) paprastai mažesnis kaip 0,2 eV [11]. Mažas energijų skirtumas pasiekiamas, esant mažam HOMO ir LUMO būsenų erdviniam persidengimui emiterio molekulėje [11]. Tokios būsenos, tuo tarpu ir maži energijų skirtumai, pastebimi krūvio pernašos molekulėse, turinčiose donorinius ir akceptorinius fragmentus [12]. ΔE_{ST} lygus dvigubai pakaitinės energijos vertei (11 lygtis), kuri tuo tarpu priklauso nuo HOMO ir LUMO banginių funkcijų persiklojimo [14].

$$\Delta E_{ST} = E_S - E_T = 2J = 2(\iint \varphi_{HOMO}(r_1) \varphi_{LUMO}(r_2) \frac{1}{|r_2 - r_1|} \varphi_{HOMO}(r_2) \varphi_{LUMO}(r_1) dr_1 dr_2); \quad (11)$$

čia E_S, E_T – singuletinio ir tripletinio eksitonų energijos; ΔE_{ST} – singuleto ir tripleto energijų skirtumas; čia r_1, r_2 – vektorinės koordinatės; $\varphi_{HOMO}, \varphi_{LUMO}$ – HOMO, LUMO banginės funkcijos.

RISC proceso greičio konstanta priklauso nuo Boltzmano pasiskirstymo, 12 lygtis [14].

$$k_{risc} \propto \frac{\Delta E_{ST}}{k_b T}; \quad (12)$$

čia k_b – Boltzmano konstanta; T – temperatūra; ΔE_{ST} – singuleto ir tripleto energijų skirtumas; k_{risc} – atgalinės interkombinacinės konversijos greičio konstanta.

Didelis singuleto ir tripleto energijų skirtumas mažina TADF emisijos kvantinę išeią (QY) bei ilgina uždelstosios fluorescencijos trukmę [14]. Uždelstosios fluorescencijos greičio konstanta atvirkščiai proporcinga uždelstosios fluorescencijos trukmei, 13 lygtis [14].

$$k_{DF} = \frac{1}{\tau_{DF}}; \quad (13)$$

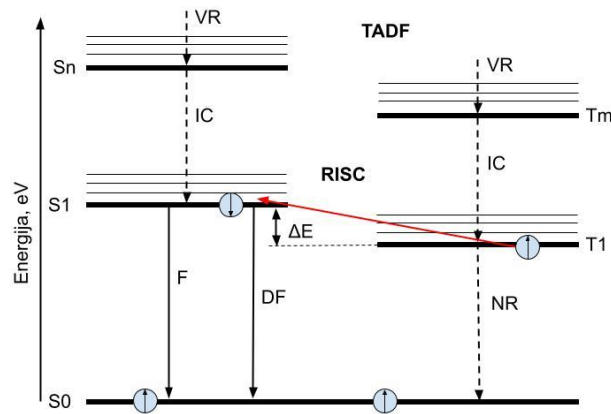
k_{DF} – uždelstosios fluorescencijos greičio konstanta; τ_{DF} – uždelstosios fluorescencijos trukmė.

Uždelstosios fluorescencijos trukmė mažėja didėjant tiek RISC, tiek interkombinacinės konversijos greičio konstantoms. Priklausomybę galima išreikšti 14 lygtimi [14].

$$\frac{1}{\tau_{DF}} = k_{nr}^T + \left(1 - \frac{k_{ISC}}{k_r^S + k_{nr}^S + k_{ISC}}\right) k_{RISC}; \quad (14)$$

čia τ_{DF} – uždelstosios fluorescencijos trukmė; k_{nr}^T – tripletų nespinduliuojančios relaksacijos greičio konstanta; k_{ISC} – singuletų į tripletus interkombinacinės konversijos greičio konstanta; k_r^S, k_{nr}^S – singuletų spinduliuojančios ir nespinduliuojančios relaksacijos greičio konstantos.

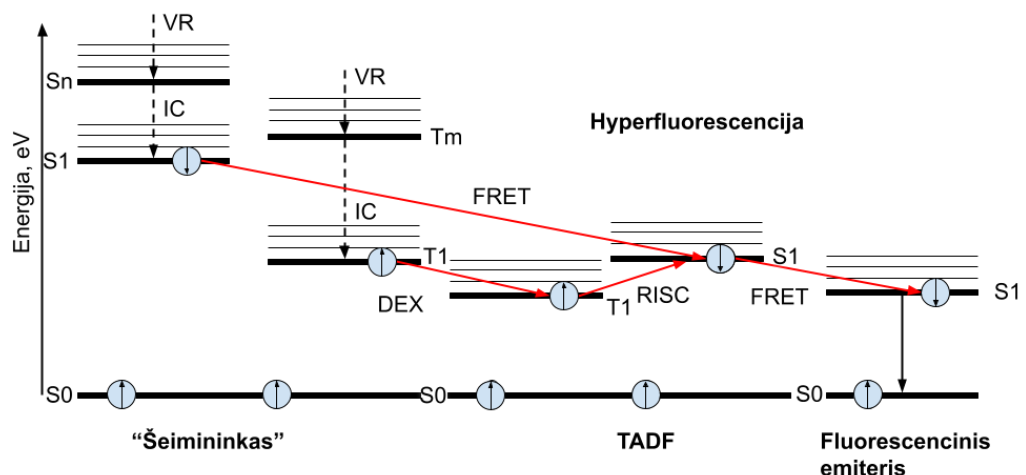
Sumažinus tripletinių eksitonų gyvavimo trukmę OLED energetinis efektyvumas lm/W ne taip stipriai mažėja, didinant prietaiso skaitį [12]. TADF emisijos mechanizmas įgalina kurti OLED prietaisus pigiai ir be sunkiųjų metalų, tačiau technologija dar nėra pilnai išstobulinta [12]. TADF emisijos mechanizmas pavaizduotas 5 paveikslėlyje.



5 pav. TADF emisijos mechanizmas, RISC – atgalinė interkombinacinė konversija [11]

Nors TADF OLED prietaisai pasižymi dideliu EQE, tačiau dėl sąlyginai didelio emisijos smailės pusės maksimumo pločio (FWHM), jų komercializacija sunkiai įgyvendinama vaizduoklių gamyboje. Vaizduokliams reikia trijų kuo grynesnių spalvų: raudonos, žalios ir mėlynos. Siekiant kuo mažesnių FWHM verčių įgyvendintas 4 kartos hiperfluorescencijos mechanizmas, kada emisinį sluoksnį sudaro trys mažamolekulinės masės medžiagos: matricos arba „šeimininko“ molekulės, kurios pasižymi dideliu energijų skirtumu tarp valentinių ir laidumo energetinių lygmenų, TADF molekulės, kurios užtikrina tripletinių eksitonų RISC procesą, bei konvencinės fluorescencijos molekulės, kurios užtikrina siauros FWHM vertės emisiją. Kadangi konvencinės fluorescencijos emisiniai sluoksniai pasižymi ilgaamžiškumu, spalvos grynumu ir efektyvia $S_1 \rightarrow S_0$ emisija, o TADF molekulės RISC procesu $T_1 \rightarrow S_1$, kuris užtikrina aukštą EQE, hiperfluorescencijos mechanizmas gali būti priimtinas komercializacijai [12].

„Šeimininko“ molekulėse suformuojami tripletiniai ir singuletiniai eksitonai, kurie pernašami į TADF molekules Dexter‘io ir Förster‘io energijos pernašos mechanizmais. TADF molekulėse tripletiniai eksitonai RISC metodu verčiami singuletiniais ir pernašami emisinei molekulei iš kurios vyksta fluorescencija. Tripletinių eksitonų pernaša emisinei molekulei yra blokuojama [11,12]. Hiperfluorescencijos mechanizmas pavaizduotas 6 paveikslėlyje. Matyti, jog singuletinių ir tripletinių eksitonų energijos mažėja kryptimi – „šeimininko“, TADF ir fluorescencinės molekulės.



6 pav. Hiperfluorescencinės emisijos mechanizmas. FRET ir DEX – Förster‘io ir Dexter‘io pernašos [12]

1.4. Organinių šviesos diodų apžvalga

Šiame skyrelyje apžvelgiami metalo ligandų kompleksų fosforescenciniai, TTA ir TADF OLED prietaisai.

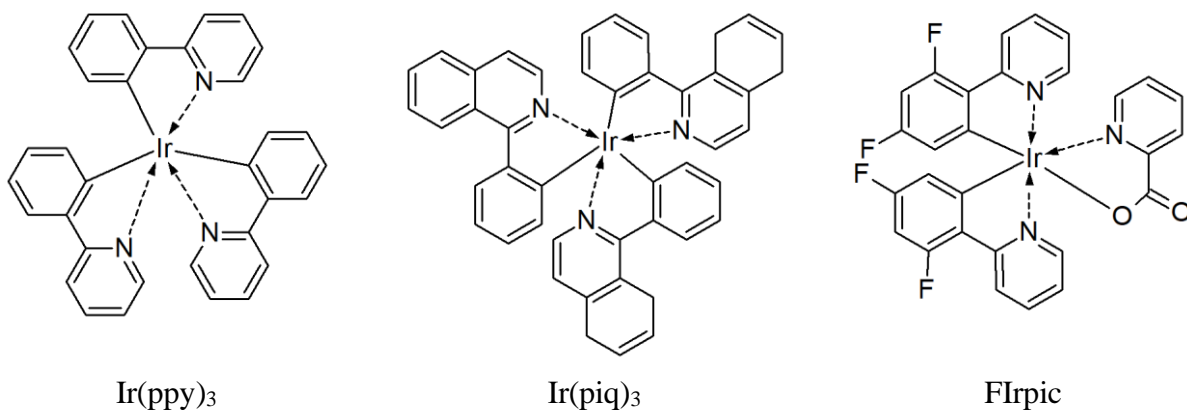
1.4.1. Fosforescenciniai organiniai šviesos diodai

7 paveikslėlyje pavaizduoti 3 metalo ligandų mėlynai, žaliai ir raudonai fosforescuojančios medžiagos: bis[2-(4,6-difluorfenil)piridinato-C²,N](pikolinato)iridis(III) (FIrpic), tris(2-fenilpiridin)iridis(III) (Ir(ppy)₃) ir tris(2-fenilchinolin)iridis(III) (Ir(piq)₃).

FIrpic bene daugiausiai tyrinėjama mėlynos spalvos emisinė medžiaga iridžio pagrindu, pasižyminti intensyvia fosforescencija kambario temperatūroje [28]. Yra pagaminta OLED prietaisų, kurių EQE siekia net 30 %. Vieno iš jų struktūra tokia: ITO (50 nm) / PEDOT:PSS (60 nm) / TAPC (20 nm) / mCP (10 nm) / CbBPCb: 10 % FIrpic (25 nm) / TSPO1 (35 nm) / LiF (1 nm) / Al (200 nm), (PEDOT:PSS – poli(3,4-etilendioksitiofenas): poli(stirensulfonatas), TAPC – di-[4-(N,N-ditolil-amino)-fenil]-cikloheksanas, CbBPCb – 3,3'-bis(9H-pirido[2,3-b]indol-9-il)-1,1'-bifenilas, TSPO1 – difenil[4-(trifenilsilil)fenil]fosfino oksidas, mCP – 1,3-bis(N-karbozilil)benzenas). Šio prietaiso EQE siekė 30,1 %, šviesinis veiksmingumas 50,6 lm/W, esant srovės efektyvumui 53,6 cd/A. EQE išliko 28,4 % ir šviesiui esant 1000 cd/m².

Pagamintas žalios emisijos OLED prietaisas Ir(ppy)₃ pagrindu, kurio struktūra: ITO (70 nm) / TAPC (75 nm) / TCTA (10 nm) / TCTA:B3PYMPM: Ir(ppy)₃ 0,46:0,46:0,08 molinio santykio (30 nm) / B3PYMPM (45 nm) / LiF (0.7 nm) / Al (100 nm), (TCTA – 4',4''-tris(karbazol-9-il)trifenilaminas, B3PYMPM – bis-4,6-(3,5-di-3-piridilfenil)-2-metilpirimidinas) [29]. Šio prietaiso EQE siekė 26,3 %, o šviesinis veiksmingumas yra 104.0 lm/W. TCTA:B3PYMPM: Ir(ppy)₃ 0,46:0,46:0,08 molinio santykio sluoksnio fotoluminescencinė kvantinė išeiga (PLQY) siekė 92 %, o fotoluminescencijos spektro smailė λ_{PL} nustatyta ties 513 nm.

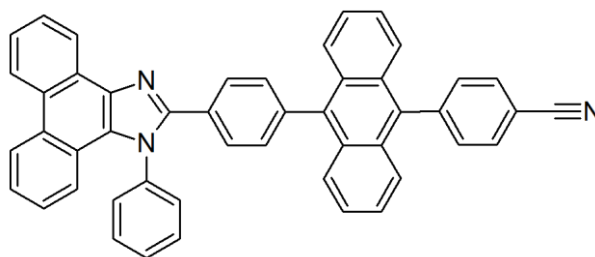
Pagamintas raudonai oranžinės emisijos šviestukas Ir(piq)₃ pagrindu, kurio struktūra tokia: ITO / NPB (20 nm) / TCTA (10 nm) / CzPPQ:4 % Ir(piq)₃ (30 nm) / BCP (15 nm) / Alq₃ (50 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm), (NPB – N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difetil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas, CzPPQ – 9-(4-(4-fenilchinolin-2-il)fenil)-9H-karbazolas, BCP – 2,9-dimetil-4,7-difenil-1,10-fenantrolinas, Alq₃ – tris(8-hidroksichinolinato)aliuminis) [30]. Šio prietaiso maksimalus EQE siekė 25,6 %, esant šviesiniam veiksmingumui 68,1 lm/W ir srovės efektyvumui 75,8 cd/A. Elektroluminescencijos spektro smailė ties 580 nm, o CIE spalvų koordinatės (0,55;0,45).



7 pav. Fosforescuojančios emisinės medžiagos su iridžiu

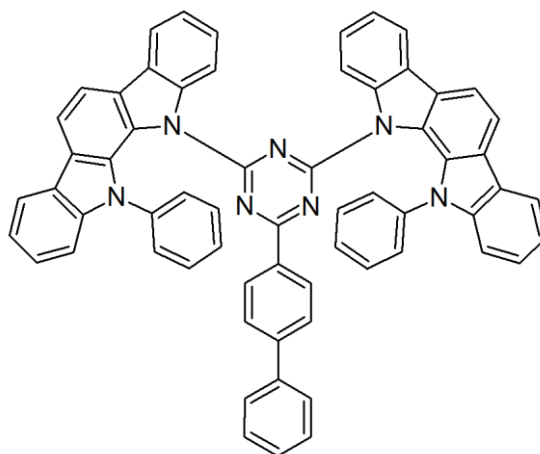
1.4.2. Uždelstosios fluorescencijos organiniai šviesos diodai

Pagamintas mėlynos emisijos TTA OLED prietaisas ITO / HATCN (6 nm) / TAPC (25 nm) / TCTA (15 nm) / PIANCN (20 nm) / TPBI (40 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (120 nm), (HATCN – 1,4,5,8,9,11-heksaazatrifenilenheksakarbonitrilas, TPBI – 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas), kurio emisinį sluoksnį sudarė grynas fenantroimidazol-antracenas (PIANCN) [25]. Pastarojo EQE siekė 9,44 %, esant skaisčiui 1000 cd/m². Be to šis prietaisas pasižymėjo nedideliu energetinio efektyvumo mažėjimu didėjant skaisčiui, atitinkamai, esant skaisčiui 10000 cd/m², jo EQE siekė 8,09 %. Elektroluminescencijos smailė ties 470 nm, o spalvos koordinatės CIE (0,14;0,19). PIANCN sluoksnio PLQY siekė 50 %, esant spektro smailei ties 464 nm. PIANCN molekulinė struktūra pavaizduota 8 paveikslėlyje.



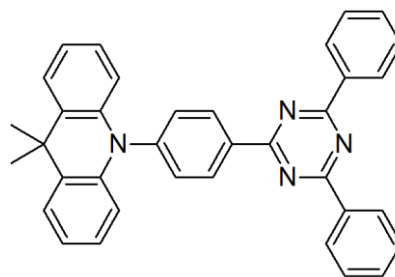
8 pav. Fenantroimidazol-antracenas (PIANCN)

Vieną iš pirmųjų TADF emiterių, 2-bifenil-4,6bis(12-fenilindolo[2,3-a]karbazol-11-il)-1,3,5-triaziną (PIC-TRZ), turintį triazino akceptorinį ir indolkarbazolo donorinį fragmentus, 2011 metais ištyrė Chihaya Adachi ir kiti [15]. 6 % PIC-TRZ: mCP sluoksnio PLQY siekė 38±3 %, fotoluminescencijos gyvavimo trukmės 300 K temperatūroje aproksimuoja antros eilės eksponentinio gesimo modelis, kuriame greitosios ir uždelstosios fluorescencijų trukmės atitinkamai $\tau_{PF} = 10$ ns ir $\tau_{DF} = 230$ μ s. Iš PIC-TRZ tolueno tirpalo pašalinus ištirpusį deguonį, leidžiant azoto dujas, PLQY reikšmingai didėjo. 1,3-Bis(N-karbazolil)benzenas naudojamas kaip emiteris arba emisinio sluoksnio „šeimininkas“ mėlynos spalvos OLED prietaisams dėl didelės tripleto energijos $E_T > 2,9$ eV ir mažos energijos HOMO sluoksnio -5,7 eV [16]. Junginys pavaizduotas 9 paveikslėlyje. OLED prietaiso ITO / α -NPD / mCP / 6 % PIC-TRZ:mCP / BP4mPy / LiF / Al, (α -NPD – N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difetil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas, BP4mPy – 3,3',5,5'-tetra[(M-pridil)-fen-3-il]bifenilas), EQE siekė 5,3 %. Šiame prietaise mCP buvo panaudotas ir kaip elektronų blokavimo sluoksnis, o BP4mPy kaip skylių blokavimo sluoksnis, optimaliai krūvių rekombinacijai.



9 pav. 2-Bifenil-4,6-bis(12-fenilindolo[2,3-a]karbazol-11-il)-1,3,5-triazinas (PIC-TRZ)

2015 metais Wei-Lung Tsai ir kiti aprašė mėlynos spalvos TADF emiterį 9,10-dihidro-9,9-dimetil-10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)akridiną (DMAC-TRZ), 10 paveikslėlis, kurio medžiagos sluoksnio PLQY siekė 83 %, fluorescencijos smailė λ_{FL} 490 nm, o fosforescencijos λ_{PH} 510 nm [17]. DMAC-TRZ sluoksnio fotoluminescencijos gyvavimo trukmės 300 K temperatūroje aproksimuoja antros eilės eksponentinio gesimo modelis, $\tau_{PF} = 26,3$ ns, $\tau_{DF} = 3,6$ μ s. Matyti, jog junginys pasižymi termine uždelstą fluorescencija. 2,4,6-Trifenil-1,3,5-triazinas (TRZ) ir 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas panaudoti atitinkamai kaip elektronų akceptorinis ir elektronų donorinis fragmentai, sujungti per fenilo grupę. Mokslininkų pagamintas OLED prietaisas: stiklo substratas / ITO / PEDOT:PSS (70 nm) / TAPC (10 nm) / mCP (10 nm) / DMAC-TRZ (20 nm) / DPPS (5 nm) / 3TPYMB (45 nm) / LiF (0.5 nm) / Al (150 nm), (DPPS – difenil-bis[4-(piridin-3-il)fenil]silanas, 3TPYMB – tris(2,4,6-trimetil-3-(piridin-3-il)fenil)boranas). OLED prietaiso EQE siekė 20 %, esant srovės efektyvumui 61,1 Cd A^{-1} ir šviesiniam veiksmingumui 45,7 lm W^{-1} . DPPS ir 3TPYMB atitinkamai skylių blokavimo ir elektronų transporto sluoksniai. PEDOT:PSS ir TAPC skylių injekcijos, transporto sluoksniai, o mCP elektronų blokavimo sluoksnis.

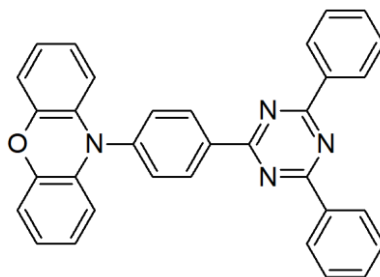


10 pav. 9,10-Dihidro-9,9-dimetil-10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)akridinas (DMAC-TRZ)

2012 metais Hiroyuki Tanaka su komanda aprašė efektyvų žalios spalvos TADF emiterį 10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)-10H-fenoksaziną PXZ-TRZ, 11 paveikslėlis, kurio akceptorinis fragmentas 2,4,6-trifenil-1,3,5-triazinas sujungtas per fenilo grupę su donoriniu fragmentu fenoksazinu [22]. Sužadinus PXZ-TRZ tolueno tirpalą 420 nm elektromagnetinėmis bangomis gautas emisijos spektras, kurio smailė ties 545 nm, o spalvinės koordinatės CIE (0,34;0,57), gana gryna žalia spalva. Autoriai norėdami patvirtinti mažą ΔE_{ST} palygino fluorescencijos spektrą su uždelstosios fluorescencijos spektru 77 K temperatūroje ir pastebėjo, jog jie reikšmingai persidengia, kas patvirtina jų prielaidą. Norėdami patvirtinti TADF spindulių nustatė, jog tolueno tirpalo QY

padidėjo nuo 14,5 % iki 29,5 % degazavus tolueno tirpalą azotu. Be to nustatyta, jog QY didėja, kylant temperatūrai nuo 77 K, tad TTA emisijos mechanizmas čia nedominuoja. Uždelstosios fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė 0,676 μ s, ir yra gana trumpa. Pagamintas OLED prietaisas – ITO / (α -NPD) (35 nm) / 6 % PXZ-TRZ:CBP (15 nm) / TPBi (65 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (80 nm), (CBP – 4,4'-bis(N-karbazolil)-1,1'-bifenilas), kurio EQE siekia 12,5 %. Verta paminėti, jog PXZ-TRZ buvo disperguotas CBP, be to elektroliuminescencijos smailė siekia 529 nm, buvo pasislinkusi į trumpesnių bangų pusę. Šio OLED prietaiso EQE viršija konvencinio fluorescencinio šviestuko maksimalų EQE (5 %) 2,5 karto.

2012 metais Chihaya Adachi ir kiti pagamino eilę karbozolil-dicianobenzeno pagrindo TADF emiterių, kurių donorinius fragmentus sudarė karbazolas, o akceptorinius dicianobenzenas [23]. Keičiant emiterio molekulės donorines savybes, tai yra mažinant arba didinant prijungtų karbazolo fragmentų skaičių, galima keisti emisijos spektrą, taip išgaunant įvairias emisijos spalvas. Šių junginių sintezei nenaudojami brangūs paladžio ar kitų retųjų žemės metalų katalizatoriai, taigi gamyba ekonomiška. Iš visų junginių geriausiomis savybėmis pasižymėjo žalios spalvos emiteris 2,4,5,6-tetra(9H-karbazol-9-il)izoftalonitrilas 4CzIPN, kurio tolueno tirpalo PLQY siekė apie 95 %, uždelstosios fluorescencijos vidutinė gyvavimo trukmė siekė apie 5,1 μ s, emisijos spektro smailė ties 507 nm. Tolueno tirpalą prisotinus deguonimi uždelstoji fluorescencija praktiškai nepasireiškia. Autoriai pagamino OLED prietaisą ITO / α -NPD (35nm) / 5 % 4CzIPN:CBP (15 nm) / TPBi (65nm) / LiF (0.8nm) / Al (70 nm), kurio EQE siekė apie 19,3 %.

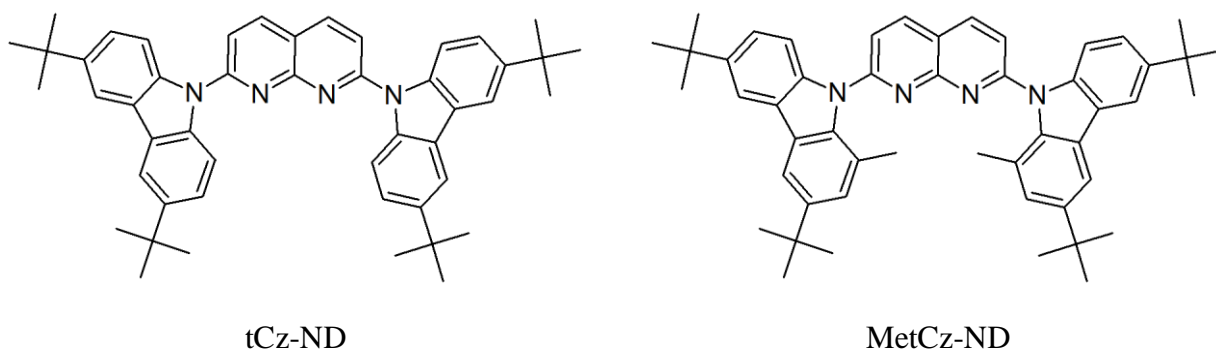


PXZ-TRZ

11 pav. 10-(4-(4,6-difenil-1,3,5-triazin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas PXZ-TRZ

Junginiai naftiridino pagrindu plačiai naudojami kaip elektronų akceptoriniai fragmentai TADF pasižyminčių medžiagų sintezei [3-7]. 2020 metais Gediminas Kreiza ir kiti ištyrė dvi mėlynos spalvos TADF emisijos medžiagas: 2,7-di(3,6-di-tert-butyl-9H-karbazol)-1,8-naftiridiną (tCz-ND) ir 2,7-di(3,6-di-tert-butyl-1-metil-9H-karbazol)-1,8-naftiridiną (MetCz-ND), 12 paveikslėlis [5]. 7 % tCZ-ND:mCP ir 7 % MetCZ-ND:mCP pasižymėjo didelėmis PLQY vertėmis, kurios atitinkamai 76 % ir 86 %. Šių medžiagų emisijos smailės λ_{PL} kambario temperatūroje (293 K) atitinkamai 452 nm ir 478 nm. Mokslininkai apskaičiavo, jog abiejų medžiagų kvantinės išeigos dalį apie 25 % sudarė uždelstoji fluorescencija. Autoriai teigia, kad medžiagų tirpalų emisijos intensyvumas buvo jautrus deguonies kiekiui tirpale, kas tipiška TADF emiteriams. 7 % tCZ-ND:mCP pasižymėjo siauru fotoluminescencijos spektru, smailės plotis ties pusė maksimumo siekė tik 66 nm, ko pasekoje šis junginys yra neblogas kandidatas gilios ir grynos mėlynos spalvos TADF šviestukų gamybai. 7 % MetCZ-ND:mCP emiterio vidutinė uždelstosios fluorescencijos trukmė τ_{DF} buvo daug mažesnė nei 7 % tCZ-ND:mCP, atitinkamai 3,1 μ s ir 8,8 μ s. Paprastai norima trumpesnių uždelstosios fluorescencijos vidutinių gyvavimo trukmių, kurioms didėjant labiau pasireiškia energijos efektyvumo mažėjimas, didėjant skaisčiui. Naudojant minėtuosius emisinius sluoksnius, vakuuminio

garinimo būdu, pagaminti 2 OLED prietaisai, kurių struktūra: ITO (100 nm) / TAPC (30 nm) / TCTA (5 nm) / emiteris (7 %): mCP (20 nm) / DPEPO (5 nm) / TmPyPB (50 nm) / LiF (0.8 nm) / Al (100 nm), (DPEPO – bis[2-(difenilfosfino)fenil] eterio oksidas, TmPyPB – 1,3,5-tri(m-piridin-3-ilfenil)benzenas). TAPC ir TCTA naudoti kaip skylių injekcijos ir transportavimo, TmPyPB kaip elektronų injekcijos ir transportavimo sluoksniai. Tuo tarpu DPEPO turėdamas didelį HOMO-LUMO energijų skirtumą ir aukštą tripleto energiją 3,0 eV buvo naudojamas eksitonų sulaikymui emisiniame sluoksnyje. Prietaisų tCz-ND ir MetCz-ND EQE atitinkamai 17,0 % ir 17,6 %. OLED prietaisas MetCz-ND, lyginant su tCz-ND, pasižymėjo mažesniu efektyvumo sumažėjimu didėjant skaisčiui. MetCz-ND atveju EQE sumažėjo iki 14,4 % ir 12,5 %, o tCz-ND iki 9,9 % ir 7,0 %, kai šviesis atitinkamai padidintas iki 100 cd/m² ir 1000 cd/m². Taigi papildoma metilgrupė 1 padėtyje įgalino padidinti RISC proceso greičio konstantą k_{RISC} nuo $0,34 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ iki $1,06 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$ bei sumažinti τ_{DF} nuo 8,8 μs iki 3,1 μs .

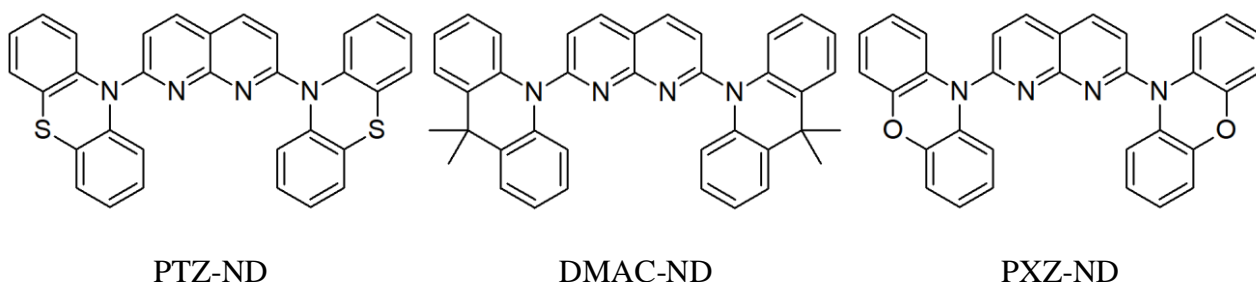


12 pav. 2,7-Di(3,6-di-tert-butyl-9H-karbazol)-1,8-naftiridinas (tCz-ND) ir 2,7-di(3,6-di-tert-butyl-1-metil-9H-karbazol)-1,8-naftiridinas (MetCz-ND)

Karbazolo fragmentai pasižymi elektronų donorinėmis savybėmis [8]. Karbazolo privalumai: nebrangi medžiaga, lengva funkcionalizuoti azoto atomo ir fenilo fragmentus, aromatinis junginys, dėl ko medžiaga pasižymi struktūriniu stabilumu, esant įvairioms sąlygoms. Gan intensyvi absorbcija ir fluorescencijos emisija savo pobūdžiu panaši į $\pi \rightarrow \pi^*$ perėjimus dėl to, kad viengubai sujungto azoto laisva elektronų pora yra statmena aromatinio žiedo plokštumai. Fluorescencijos ir fosforescencijos gyvavimo trukmės atitinkamai 15 ns ir 7,7 s, esant 77 K temperatūrai, dietileterio, izopentano ir etanolio mišinio tirpale (5:5:2) [8]. Karbazolo tripleto energija yra 3,08 eV, kuri aukštesnė nei fluoreno 2,9 eV ar bifenilo 2,94 eV [8]. Karbazolo donoriniai fragmentai bene plačiausiai naudojami TADF pasižyminčių junginių sintezei [8]. Dihidroakridinas, fenoksazinas ir fentiazinas, kaip ir karbazolas, yra potencialūs donoriniai fragmentai. Pastarieji buvo naudojami kaip emiteriai pirmosios kartos fluorescenciniuose šviestukuose, bet įgavo paskirtį TADF emiteriuose [9].

2019 metais Cheng Chen ir kiti ištyrė tris TADF emisijos junginius naftiridino pagrindu, kurie yra 2,7-di(9,9-dimetilakridin-10-(9H)-il)-1,8-naftiridinas (DMAC-ND), 2,7-di(10H-fentiazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PTZ-ND), 2,7-di(10H-fenoksazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PZX-ND). Organiniai junginiai pavaizduoti 13 paveikslėlyje [21]. Emisinės medžiagos pasižymi donoras-akceptorius-donoras struktūra. Visų medžiagų sluoksnių fotoluminescencijos spektrų smailės išsidėsto žalios spalvos regimojoje spinduliuotėje. Spektrų smailės pasislinkusios į ilgesnių elektromagnetinių bangų pusę donorinių fragmentų jonizacijos potencialo mažėjimo kryptimi, atitinkamai DMAC-ND 516 nm, PTZ-ND 539 nm, PZX-ND 566 nm. DMAC-ND intensyviau absorbuoja ultravioletinę UV

spinduliuotę, tad šios medžiagos PLQY bedeguonėje aplinkoje siekia 40,82 % ir yra didesnis nei kitų dviejų, PTZ-ND 36,05 %, PXZ-ND 13,40 %. Nustatytos uždelstosios fluorescencijos vidutinės gyvavimo trukmės junginiams PTZ-ND, PXZ-ND, DMAC-ND yra 2,72 μ s, 2,82 μ s ir 2,38 μ s. Autoriai teigia, jog uždelstosios fluorescencijos intensyvumas didėjo keliant temperatūrą. Fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai beveik sutampa, tad tai tik patvirtina mokslininkų apskaičiuotus mažus singuletinių-tripletinių eksitonų energijų skirtumus, kurie yra mažesni už 0,1 eV. Taigi aprašytos medžiagų savybės tipiškos TADF emiteriams. Mokslininkai pagamino ir ištyrė OLED prietaisus, kurių emisinius sluoksnius sudarė ankščiau minėti junginiai, tik vienu atveju jie buvo gryni, o kitu disperguoti mCP matricoje. Šviestukų struktūra: ITO / TAPC (30 nm) / TCTA / emisinis sluoksnis (20 nm) / Tm3PyPB (60 nm) / LiF (1 nm) / Al (100 nm), (Tm3PyPB – 1,3,5-tri(m-piridin-3-il-fenil)benzenas). OLED prietaisų, kurių emisinius sluoksnius sudarė grynos DMAC-ND, PTZ-ND, PXZ-ND medžiagos, EQE, esant šviesiui 1 cd/m^2 , siekė 11 %, 9,7 % ir 3,7 %, o esant emisiniams sluoksniams 10 % DMAC-ND:mCP, 7,5 % PTZ-ND:mCP, 3,5 % PXZ-ND:mCP, atitinkamai 14,1 %, 13 %, 13,4 %. OLED efektyvumas akivaizdžiai buvo didesnis naudojant PTZ-ND, PXZ-ND, DMAC-ND medžiagas disperguotas mCP matricoje, beje elektroluminescencijos spektrų smailės pasislinkusios į trumpesnių elektromagnetinių bangų pusę. Kaip ir buvo tikėtasi, esant sąlyginai nedidelėms uždelstosios fluorescencijos gyvavimo trukmėms, emiteriai pasižymi gan nedideliu efektyvumo mažėjimo didėjant skaisčiui. Pavyzdžiui DMAC-ND efektyvumas sumažėjo tik 4,5 %, skaisčiui padidėjus nuo 1 cd/m^2 iki 1000 cd/m^2 .



13 pav. 2,7-Di(9,9-dimetilakridin-10-(9H)-il)-1,8-naftiridinas (DMAC-ND), 2,7-di(10H-fentiazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PTZ-ND), 2,7-di(10H-fenoksazin-10-il)-1,8-naftiridinas (PXZ-ND)

1.5. Literatūros apžvalgos išvados

Metalo ligandų fosforescenciniai šviestukai gana efektyvūs ir ilgaamžiški ir yra komercializuoti, bet dėl retųjų sunkiųjų žemės metalų naudojimo ir ekologiškumo problemų ieškoma pigesnių ir gamtą tausojančių alternatyvų. TADF šviestukų FWHM vertės gana didelės, nors jų EQE kai kuriais atvejais ir prilygsta fosforescenciniams OLED prietaisams, tačiau jų ilgaamžiškumas gana mažas. Daugelio OLED prietaisų efektyvumas mažėja didėjant skaisčiui. Dažnu atveju OLED prietaisų savybės pasiekiamos geresnės, disperguojant emisines medžiagas matricose. Prietaisų gamyba vakuuminio garinimo metodu gana brangi ir sudėtinga, o norint gaminti tirpalų liejimo metodu, medžiagos turi būti tirpios, bet tuo pačiu metu jų tirpikliai neturėtų tirpinti jau išlietų sluoksnių. Šviestukų savybės taip pat priklauso nuo SIS, SPS, EBS, SBS, EPS ir EIS sluoksnių.

2. Tiriamoji dalis

2.1. Medžiagos ir metodai

Acetonas, (99,9 %, Eurochemicals).

2-Amino-3-formilpiridinas, (98 %, Sigma-aldrich).

Bevandenį toluenas, (99,8 %, Sigma-aldrich).

Bis(tri-tert-butilfosfino)paladis(0), (Sigma-aldrich).

4-Bromacetofenonas, (98 %, Sigma-aldrich).

Chloroformas, (99,5 %, Eurochemicals).

Dichlormetanas, (99,8 %, Eurochemicals).

3,6-Di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, (FTMC – fizinių ir technologijos mokslų centras).

Etilacetatas, (99,5 %, Eurochemicals).

10H-fenoksazinas, (97 %, Sigma-aldrich).

10H-fentiazinas, (98 %, Sigma-aldrich).

Heksanas, (95%, Eurochemicals).

Natrio sulfatas, (99 %, Sigma-aldrich).

Natrio-tert-butoksidai, (97 %, Sigma-aldrich).

Propan-1-olis, (99 %, Eurochemicals).

Sintezės reakcijų vyksmo procesai buvo stebimi, pasitelkiant plonasluoksnės chromatografijos metodą, naudojant ALUGRAM SIL G / UV254 plokšteles.

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai gauti, naudojant Bruker Avance III (400 MHz) spektrometrą. Kaip etaloninis junginys buvo naudotas tetrametilsilanas (TMS). Spektro skalės išreikštos milijoninių dalių (m.d.) vienetais. Spektrinei analizei atlikti tiriamosios medžiagos ištirpintos deuterintuose tirpikliuose – chloroforme ($\text{CDCl}_3\text{-d}_1$) arba dimetilsulfoksido (DMSO-d_6), priklausomai nuo bandinių tirpumo. Matavimus atliko organinės sintezės katedros tyrėjai.

Masių spektroskopijos (MS) tyrimai atlikti Waters SQ Detector 2 spektrometru.

Tiriamųjų junginių lydymosi temperatūrų intervalai nustatyti Electrothermal MEL-TEMP įrenginiu, kaitinant $1\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Junginių infraraudonųjų spindulių (IR) spektrai užrašyti Vertex 70 Bruker spektrometru.

Termogravimetrinės analizės (TGA) kreivės užrašytos Mettler TGA / SDTA851 / LF / 1100 įrenginiu, medžiagas šildant azoto atmosferoje $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu.

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodas pasitelktas junginių terminiams pokyčiams fiksuoti, sudarant kreives DSK Q 100 TA Instrument įrenginiu, kada junginiai buvo kaitinami azoto atmosferoje 10 °C/min greičiu, o azoto srautas 50 ml/min. DSK kreivėms sudaryti tiriamieji junginiai buvo šildomi, šaldomi ir vėl šildomi.

Fotoluminescencijos spektrai buvo užrašyti Edinburg Instruments FLS980 spektrofotometru. Bandinių fluorescencijos kvantinės išeigos nustatytos palyginamosios sferos metodu [34]. Procesas susideda iš trijų etapų: (a) matuojamas spektras, kai sferoje nėra bandinio; (b) matuojamas spektras, kai sferoje patalpintas bandinys, bet eksituojantis spinduolis nukreiptas į sferos sienelę; (c) matuojamas spektras, kai bandinys patalpintas sferoje, o eksituojantis spinduolis nukreiptas tiesiai į jį. Tada QY apskaičiuojamas pagal 15 lygtį:

$$\varphi_F = \frac{P_C + \frac{L_C P_B}{L_B}}{L_A(1 - \frac{L_C}{L_B})}; \quad (15)$$

čia P_B ir P_C – a ir b procesų metu gautas fluorescencijos spektro plotas po kreive; L_A , L_B ir L_C – a, b, c procesų metu gauto eksituojančio spinduolio spektro plotas po kreive.

Fosforescenciniai spektrai sudaryti 77 K temperatūroje, šaldymui naudojant skystą azotą, o bandinio sužadanimui naudojant ksenoninę lempą.

Fluorescencijos fotonų skaičiaus laike priklausomybės kreivė sudaryta daug kartų eksituojant bandinį puslaidininkinio lazerio spinduoliu ir fiksuojant fotonų pasiskirstymą laike. Sužadanimas kartojamas kol skirstinys tam tikru laiku momentu įgyja maksimalią 10000 fotonų vertę. Regresinė lygtis (16) sudaroma taikant antros eilės eksponentinio gesimo modelį.

$$y = y_0 + A_1 e^{\frac{-t}{\tau_{PF}}} + A_2 e^{\frac{-t}{\tau_{DF}}}; \quad (16)$$

čia y – emisijos intensyvumas;

A – priešeksponentiniai koeficientai;

t – laikas, ns;

τ_{PF} – greitos fluorescencijos vidutinė delsos trukmė, ns;

τ_{DF} – uždelstos fluorescencijos vidutinė delsos trukmė, ns.

Tyrimams naudoti trijų tipų medžiagų ruošiniai: kvarciniai stikliukai padengti grynais tiriamų medžiagų sluoksniais, išgarinant tirpiklį tolueną; 0,0181-0,0285 M koncentracijos tolueno tirpalai spektrometrinėse kiuvetėse; kvarciniai stikliukai padengti tiriamų medžiagų 10 % kietais zeonex tirpalais, išgarinant tirpiklį tolueną. Medžiagos pasvertos analitinėmis svarstyklėmis.

Ciklinė voltamperometrija (CV) buvo atlikta, naudojant Autolab Type III potenciostatą, kuris celėje turi tris elektrodus. Platinos elektrodas darbinis, o potencialai matuoti sidabro lyginamojo elektrodo atžvilgiu. Tyrimams naudotas 0,5 M tetrabutilamonio fosfato, dichlormetano tirpalas. Bandymai atlikti 298 K temperatūroje. Skenavimo greitis nustatytas ties 50 mV/s. Aparato kalibracija atlikta standartine ferocenas / feroceno katijonas (Fc / Fc^+) redokso sistema [35]. Tiriamųjų medžiagų jonizacijos energijų (IE_{CV}) vertės apskaičiuotos pagal formulę (17), o elektroninio giminingumo (EA) pagal formulę (18) [26].

$$IE_{CV} = E_{ox\ vs\ Fc} + 5,1; \quad (17)$$

čia $E_{ox\ vs\ Fc}$ – tiriamų medžiagų oksidacijos potencialai feroceno atžvilgiu.

$$EA = IE_{CV} - E_g; \quad (18)$$

čia E_g – draustinio tarpo energija, eV, apskaičiuota iš UV/VIS spektrų.

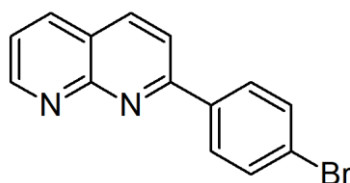
Ultravioletinių spindulių bei regimosios šviesos (UV/VIS) spektroskopijos metodu nustatyti junginių 10^{-4} M koncentracijos tolueno tirpalų ir tiriamųjų medžiagų sluoksnių ant kvarcinių stikliukų sugerties spektrai Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru, kada spektro registracijos greitis 2 nm/s, tirpalo sluoksnio storis 1 mm bei difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm.

Junginių masių spektroskopiją, termogravimetrinę analizę, diferencinę skenuojamąją kalorimetriją ir ciklinę voltamperometriją atliko polimerų chemijos ir technologijos katedros tyrėjai.

3,6-Di-tert-butil-9H-karbazolas susintetintas pagal žinomą metodiką [1].

2-(4-Bromfenil)-1,8-naftiridinas, (p-NPBr), 14 paveikslėlis. 4 g (0,0328 mol) 2-amino-3-formilpiridino, 7,181 g (0,03608 mol) 4-bromacetofenono, 2 g NaOH ištirpinta propan-1-olyje. Reakcija vykdyta 83 °C temperatūroje 24 h azoto aplinkoje. Po reakcijos mišinys buvo atvėsintas ir supiltas į distiliuotą vandenį. Iškritusios rudos nuosėdos nufiltruotos ir praplautos distiliuotu vandeniu. Gauta medžiaga išdžiovinta. Gauti gelsvos spalvos kristalai. Išeiga 83 % (7,857 g), MM 285,14 g/mol.

^1H BMR (400 MHz, DMSO) δ 9,12 (d, $J = 3,7$ Hz, 1H), 8,59 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,50 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 8,30 (d, $J = 8,0$ Hz, 3H), 7,80 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H), 7,65 (dd, $J = 8,0; 4,2$ Hz, 1H).



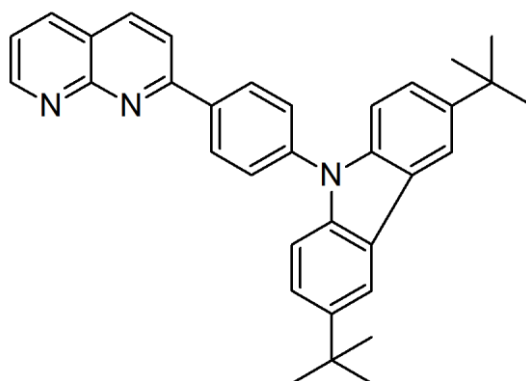
14 pav. 2-(4-Bromfenil)-1,8-naftiridinas, (p-NPBr)

10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas, (EV1), 15 paveikslėlis. 2 g (0,007014 mol) 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridino, 2,1526 g (0,0077154 mol) 3,6-di-tert-butil-9H-karbazolo, 0,1792 g (0,0003507 mol) bis(tri-tert-butilfosfino)paladžio(0), 3,3704 g (0,03507 mol) natrio-tert-butoksido ištirpinta toluene. Reakcija vykdyta 24 h 130 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Gautas reakcijos mišinys atvėsintas, supiltas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuotas dichlormetanu. Po ekstrakcijos likęs vanduo pašalintas bevandeniu natrio sulfatu, jo nuosėdos nufiltruotos. Ekstraktas distiliuotas rotaciniu distiliatoriumi, dichlormetano pertekliui pašalinti. Gautos nuosėdos perkristalintos iš acetono, etilacetato ir chloroformo tirpiklių mišinio, nufiltruotos ir išdžiovintos. Gauti geltoni kristalai. Išeiga 42 % (1,428g), molekulinė masė (MM) 483,65 g/mol, lydymosi temperatūra (t_{yd}) 270-274 °C.

^1H BMR (400 MHz, DMSO) δ 9,15 (d, $J = 2,8$ Hz, 1H), 8,63 (t, $J = 7,7$ Hz, 3H), 8,54 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 8,42 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,33 (s, 2H), 7,86 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H), 7,67 (dd, $J = 8,0, 4,3$ Hz, 1H), 7,51 (dd, $J = 22,4, 8,7$ Hz, 4H), 1,44 (s, 18H).

MS: m/z 484 [(M+H)⁺].

IR 3054 (C-H AR), 2959 (C-H metil), 1597, 1491, 1471 (C=C AR), 1422 (C-H metil), 1359,1326, 1297, 1262, 1232, 1183, 1145, 1128, 1106, 1082, 1037 (C-N), 881, 840 (C-H AR).



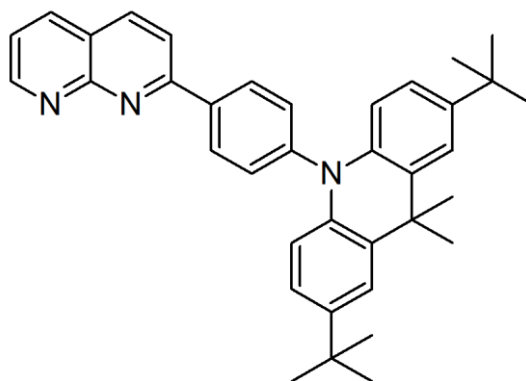
15 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas, (EV1)

10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, (EV2), 16 paveikslėlis. 1 g (0,0035 mol) 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridino, 1,2403 g (0,0039 mol) 3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 0,0896 g (0,00018 mol) bis(tri-tert-butilfosfino)paladžio(0), 1,6852 g (0,0175 mol) natrio-tert-butoksido ištirpinta toluene. Sintezė ir gryninimas atliktas pagal EV1 junginio metodiką. Gauti gelsvi kristalai. Išeiga 29 % (0,528 g), MM 525,73 g/mol, t_{lyd} 330-335 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 9,12 – 9,08 (m, 1H), 8,48 (d, J = 8,3 Hz, 2H), 8,25 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 8,17 (dd, J = 8,1; 1,6 Hz, 1H), 8,04 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,43 (dt, J = 4,7; 3,2 Hz, 5H), 6,92 (dd, J = 8,6; 2,0 Hz, 2H), 6,22 (d, J = 8,6 Hz, 2H), 1,67 (s, 6H), 1,24 (s, 18H).

MS: m/z 525 [M]⁺.

IR 3048 (C-H AR), 2902, 2866 (C-H metil), 1603, 1489 (C=C AR), 1411 (C-H metil), 1362,1332, 1301, 1264, 1146, 1122, 1018 (C-N), 891, 862 (C-H AR).



16 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, (EV2)

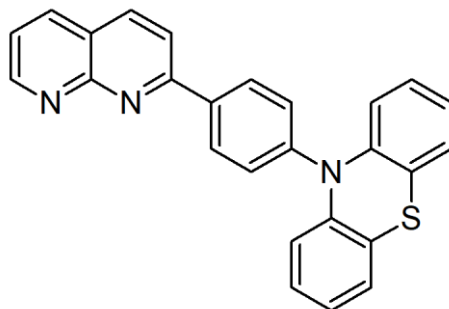
10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas, (EV3), 17 paveikslėlis. 2 g (0,007014 mol) 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridino, 1,5375 g (0,0077154 mol) 10H-fentiazino, 0,1792 g (0,0003507 mol) bis(tri-tert-butilfosfino)paladžio(0), 3,3704 g (0,03507 mol) natrio-tert-butoksido ištirpinta toluene.

Sintezė ir gryninimas atliktas pagal EV1 junginio metodiką. Gauti geltoni kristalai. Išeiga 58 % (1,645 g), MM 403,5 g/mol, t_{lyd} 283-286 °C.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,09 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H), 8,42 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 8,23 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 8,15 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H), 7,99 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,43 (dd, $J = 8,1; 3,8$ Hz, 3H), 7,03 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H), 6,84 (dt, $J = 23,6; 7,4$ Hz, 4H), 6,42 (d, $J = 8,0$ Hz, 2H).

MS: m/z 404 $[\text{M}+\text{H}]^+$.

IR 3058 (C-H AR), 1603, 1588, 1540, 1490, 1461, 1445 (C=C AR), 1308, 1283, 1258, 1239, 1169, 1128, 1042, 1016 (C-N), 865, 848 (C-H AR).



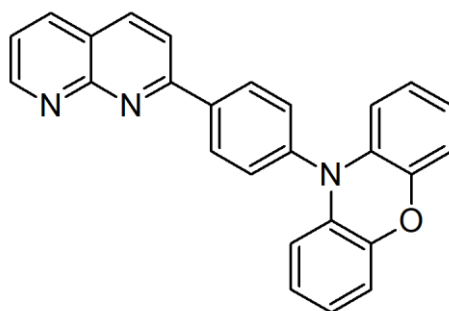
17 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas, (EV3)

10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas, (EV4), 18 paveikslėlis. 2 g (0,007014 mol) 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridino, 1,4136 g (0,0077154 mol) 10H-fenoksazino, 0,1792 g (0,0003507 mol) bis(tri-tret-butilfosfino)paladžio(0), 3,3704 g (0,03507 mol) natrio-tret-butoksido ištirpinta toluene. Sintezė ir gryninimas atliktas pagal EV1 junginio metodiką. Medžiaga buvo papildomai gryninta chromatografinės kolonėlės metodu, kaip eliuentą naudojant etilacetato ir heksano mišinį (1:3, vėliau 1:1). Gauti tamsiai geltoni kristalai. Išeiga 54 % (1,48 g), MM 387,43 g/mol, t_{lyd} 220-225 °C.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ 9,06 (s, 1H), 8,43 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H), 8,18 (t, $J = 13,2$ Hz, 1H), 8,12 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,96 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H), 7,40 (d, $J = 8,2$ Hz, 3H), 6,55 (ddd, $J = 21,3; 15,9; 7,2$ Hz, 6H), 5,93 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H).

MS: m/z 388 $[(\text{M}+\text{H})]^+$.

IR 3060, 3032 (C-H AR), 1597, 1484 (C=C AR), 1333 (C-N), 1265 (C-O), 1207, 1033, 1017 (C-N), 855, 810, 768, 739 (C-H AR).



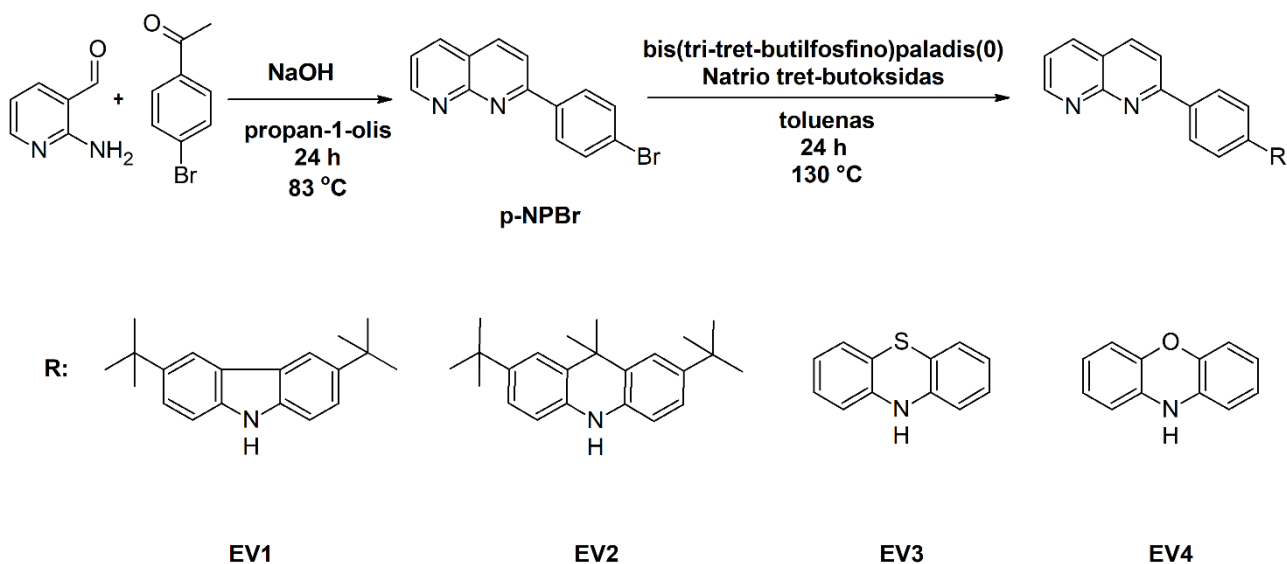
18 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas, (EV4)

2.2. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Buvo siekiama susintetinti mažamolekulinius, donorinius ir akceptorinius fragmentus turinčius organinius junginius, kurie pasižymėtų termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija. Atlikta sintezė, norint patvirtinti arba paneigti minėtą prielaidą bei iširti termines, fotofizikines bei elektrochemines savybes, siekiant išsiaiškinti ar susintetintas medžiagas būtų galima panaudoti kaip emisinius sluoksnius organinių šviestukų gamyboje. Kaip akceptorinis fragmentas pasirinktas 1,8-naftiridinas, o kaip donoriniai fragmentai 10H-fenoksazinas, 10H-fentiazinas, 3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas ir 3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas. Donorinis ir akceptorinis fragmentai sujungiami fenilo fragmentu, darant prielaidą, jog HOMO ir LUMO būsenos bus mažiau persidengusios trimatėje erdvėje, tuo tarpu esant mažesnei ΔE_{ST} vertei.

2.2.1. Sinteze

Dvipakopės sintezės metu gauti junginiai 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9H-karbazolas, 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas, 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fentiazinas, 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas. 2-(4-Bromofenil)-1,8-naftiridinas susintetintas, atliekant 2-amino-3-formilpiridino ir 4-bromacetofenono kondensacijos reakciją propan-1-olyje, šarmintame NaOH, azoto aplinkoje, 83 °C temperatūroje, ją vykdant 24 h [3]. Prie elektronų akceptorinių fragmentų p-NPBr prijungti elektronų donoriniai 3,6-di-tert-butil-9H-karbazolo, 3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino, 10H-fentiazino, 10H-fenoksazino fragmentai Buchwald-Hartwig [2] reakcijos metu, kuri katalizuojama bis(tri-tert-butilfosfino)paladžiu(0), toluene, šarmintame natrio tret-butoksidu, ją vykdant 24 h azoto aplinkoje. Dvipakopės sintezės schema pateikta 19 paveikslėlyje.



19 pav. Junginių sintezės schema

BMR spektruose aiškiai stebimos tertbutilgrupių EV1 ir EV2 junginių singuletinės smailės 1,24-1,67 m.d. cheminio poslinkio ribose. Didžiausią cheminį poslinkį turi akceptorinio 1,8-naftiridino fragmento 7-oje padėtyje esantis protonas ir visuose junginiuose jo cheminis poslinkis 9,06-9,15 m.d. ribose. Akceptoriniuose fragmentuose esančių protonų cheminiai poslinkiai didesni nei donoriniuose fragmentuose, atitinkamai 8,18-9,15 m.d. ir 5,93-7,86 m.d., išskyrus 6-oje naftiridino fragmento padėtyje esančio protono cheminis poslinkis, kuris yra ekranuojamas. Jungiamojo fenilfragmento 4

protonų cheminiai poslinkiai yra tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų protonų cheminių poslinkių ribų 7,40–8,54 m.d..

Visuose EV serijos junginių IR spektrogramose matomos arilgrupės C=C 1445-1603 cm^{-1} ir C-H 3048-3060 cm^{-1} bei C-N 1016-1362 cm^{-1} ryšio pralaidumo smailės. EV1 ir EV2 junginiuose stebimos metilgrupių C-H 2866–2959 cm^{-1} ryšio pralaidumo smailės. EV4 junginio spektrogramoje matomas C-O 1265 cm^{-1} ryšio signalas.

Masių spektruose junginių EV2, EV3 ir EV4 molekulinį jonų signalai sudaro 100 %, o EV1 50 % intensyvumo.

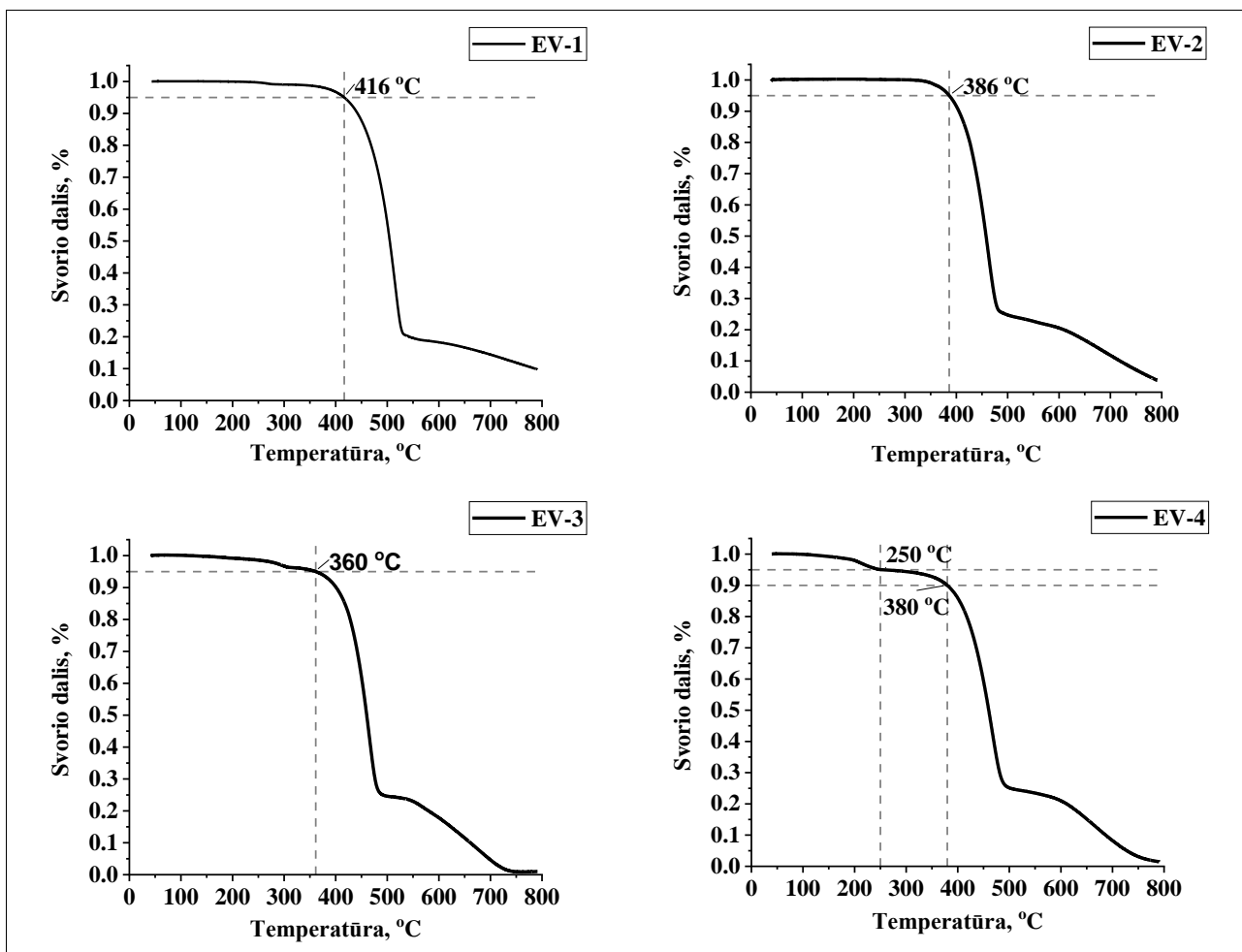
EV1, EV2, EV3, EV4 junginiai mažai tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose kaip metanolis, heksanas, etilacetatas, chloroformas, toluenas, tačiau tirpsta dichlormetane. EV1, EV2, EV3, EV4 junginių išeigos pateiktos 1 lentelėje. Tarpinio junginio p-NPBr išeiga aukšta, plonasluoksnės chromatografijos metodu patvirtinta, jog reaguojančios medžiagos sunaudotos iki galo, tačiau junginys vis tiek buvo perkristalintas iš metanolio tirpalo. EV klasės junginių išeigos mažos. Po 24 valandų reakcijos vyksmo vis dar buvo matomi reaguojančių medžiagų likučiai. EV1, EV2 ir EV3 junginiai po kelis kartus perkristalinti iš metanolio, etilacetato ir chloroformo tirpiklių mišinių, kol buvo pašalintos reaguojančios medžiagos ir gautos didesnio kristališkumo medžiagos. EV4 junginys buvo ir perkristalintas, ir grynintas kolonėlinės chromatografijos metodu. Veikiausiai nemaža dalis tikslinių medžiagų buvo prarasta gryninimo metu. Galima daryti prielaidą, jog reiktų EV klasės junginių sintezės reakcijas vykdyti didesnio tūrio kolboje, mažesnės koncentracijos reaguojančių medžiagų tirpale.

1 lentelė. EV1, EV2, EV3, EV4 ir p-NPBr junginių išeigos, %

Junginiai	p-NPBr	EV1	EV2	EV3	EV4
Išeiga, %	83	42	29	58	54

2.2.2. Terminės savybės

Organinių junginių terminės savybės tiriamos, norint nustatyti stiklėjimo, kristalizacijos, lydymosi ir terminės destrukcijos temperatūras, kurios svarbios prietaisų gamybos ir eksploatavimo procesuose. Junginių EV1, EV2, EV3 ir EV4 terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos bei termogravimetrinės analizės metodais. Terminės charakteristikos pateiktos 2 lentelėje. DSK metodu nustatytos junginių stiklėjimo (T_{st}), kristalizacijos (T_{kr}) ir lydymosi (T_{lyd}), o TGA metodu nustatytos junginių terminės destrukcijos (T_{d-5} %) temperatūros. EV2 junginio stiklėjimas neužfiksuotas DSK tyrimo metu, bet junginys pasižymi aukšta lydymosi temperatūra 338 °C, ko pasekoje yra termiškai labai stabilus. Didžiausia stiklėjimo temperatūra nustatyta EV4 junginiui, 137 °C, mažiausia EV3, 80 °C. EV2 ir EV4 junginiams nustatytos kristalizacijos temperatūros, o EV1 ir EV3 jos neužfiksuotos. EV1 junginys pasižymėjo aukščiausia destrukcijos temperatūra, kada prarandama 5 % masės, 416 °C. Visi junginiai, atsižvelgiant tik į termines savybes, galėtų būtų naudojami kaip OLED kompozicinės medžiagos. Viršijus stiklėjimo temperatūras medžiagos gali pradėti kristalizuotis. Esant apie 20 °C didesnėms atskirų sluoksnių temperatūroms, lyginant su stiklėjimo temperatūromis, prasideda difuzija, tai yra atskiri OLED sluoksniai gali pradėti maišytis [10]. EV klasės junginių TGA kreivės pateiktos 20, o DSK kreivės 21 paveikslėliuose.



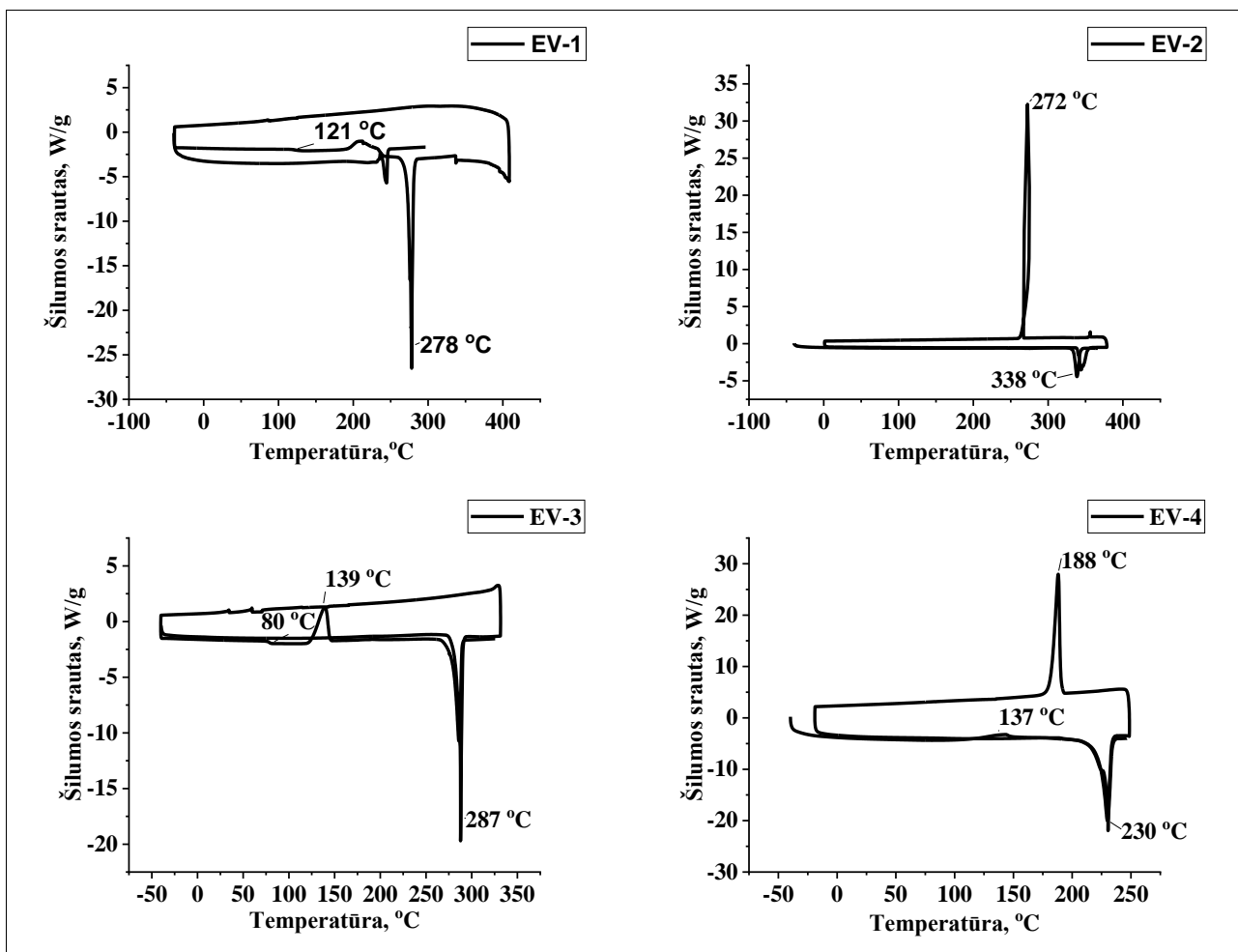
20 pav. Termogravimetrinės analizės kreivės

2 lentelė. Terminės savybės

Junginys	EV1	EV2	EV3	EV4
T_{lyd} , °C	278	338	287	230
T_{st} , °C	121	-	80	137
T_{D-5} %, °C	416	386	360	380*
T_{kr}	-	272	-	188

* – temperatūra, kurios metu EV4 junginys praranda 10 % masės.

EV4 junginyje tikriausiai buvo užsilikę lakiųjų komponentų, kadangi svorio mažėjimo intensyvumas ties 95 % nėra didelis, tad destrukcijos procesas fiksuotas svoriui sumažėjus iki 90 %. Visi junginiai buvo kristaliniai, kadangi pirmo kaitinimo metu matomos endoterminės smailės. Stiklėjimo temperatūros nustatytos antrojo kaitinimo metu. DSK tyrimui naudotos EV1, EV2, EV3 ir EV4 medžiagų masės atitinkamai 9,5 mg, 16,5 mg, 4,3 mg ir 12,7 mg. TGA kreivėms sudaryti naudotos EV1, EV2, EV3 ir EV4 junginių masės: 32,43 mg, 11,54 mg, 7,4 mg ir 11,32 mg.

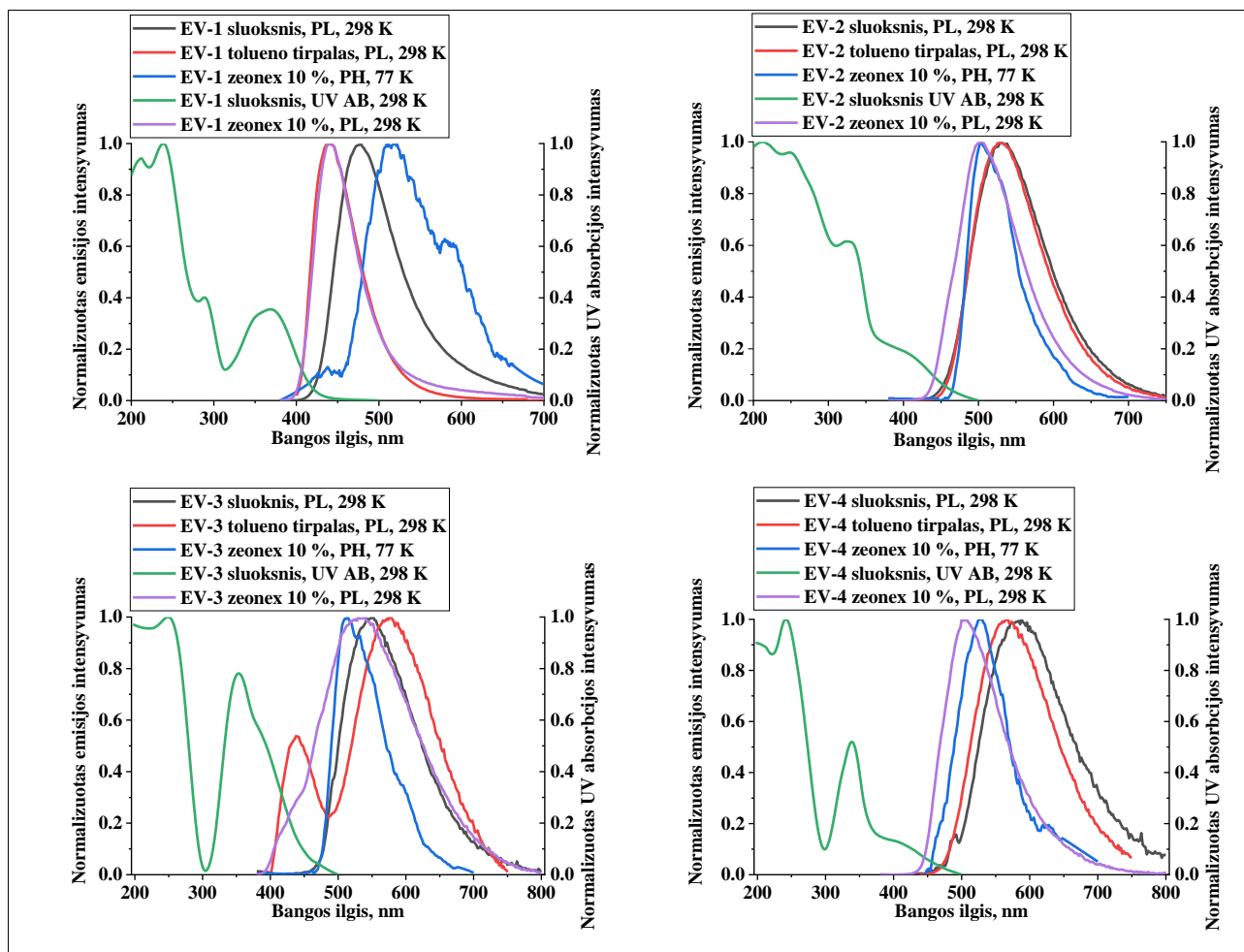


21 pav. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės

2.2.3. Fotofizikinės savybės

Fotofizika yra mokslas apie šviesos emisijos ir absorbcijos procesus medžiagose, norint suprasti jų prigimtį. EV junginių sluoksnių, tolueno ir zeonex tirpalų fotoluminescencijos bei ultravioletinės spinduliuotės absorbcijos spektrai pateikti 22 paveikslėlyje. EV1, EV2, EV3 ir EV4 tolueno tirpalų koncentracijos 0,0269 M, 0,0181 M, 0,0285 M ir 0,0245 M.

EV2, EV3, ir EV4 junginiai absorbuoja UV spinduliuotę iki 500 nm, o EV1 iki 450 nm. Visų EV junginių UV absorbcijos spektruose galima išskirti po 2 smailes. UV absorbcijos maksimumai (λ_{abs}), kurie priskiriami $\pi - \pi^*$ sužadinimui 2-fenil-1,8-naftiridino fragmente, atitinkamai 239 nm, 214 nm, 249 nm, 242 nm. Mažesnės energijos UV absorbcijos smailės priskiriamos krūvio pernašai iš donorinių fragmentų į akceptorinius, esant $n - \pi^*$ sužadinimo būsenai, ir yra atitinkamai 369 nm, 324 nm, 353 nm ir 339 nm. EV junginių UV absorbcijos smailės pateiktos 3 lentelėje.



22 pav. EV junginių sluoksnių, tolueno ir zeonex tirpalų fotoluminescencijos bei ultravioletinės spinduliuotės absorbcijos spektrai

3 lentelė. EV junginių sluoksnių absorbcijos smailių vertės

	EV1	EV2	EV3	EV4
$\lambda_{\text{abs, nm}}$	239	214	249	242

EV1, EV2, EV3 ir EV4 medžiagų sluoksnių fotoluminescencinės emisijos smailės (λ_{PL}) 298 K temperatūroje, atmosferoje, atitinkamai 478 nm, 530 nm, 552 nm ir 588 nm, spalvos – mėlyna, žalia, žalia ir geltona. Didžiausia PLQY vertė pasižymėjo EV2, o mažiausia EV4 junginys. Mažiausia FWHM vertė pasižymėjo EV1, o didžiausia EV4 junginys. EV junginių sluoksnių fotoluminescencijos spektrų smailių vertės, FWHM, spalvos ir PLQY vertės pateiktos 4 lentelėje.

4 lentelė. EV junginių sluoksnių fotoluminescencijos spektrai, 298 K temperatūroje

	EV1	EV2	EV3	EV4
$\lambda_{\text{PL, nm}}$	478	530	552	588
FWHM, nm	84	114	124	149
Spalva	Mėlyna	Žalia	Žalia	Geltona
PLQY, %	13	29	4	1

Ištirti EV junginių tolueno tirpalų fotoluminescencijos spektrai, kurių duomenys pateikti 5 lentelėje. EV1, EV2, ir EV4 tirpalų fotoluminescencijos (PL) spektrų smailės šiek tiek pasislinkusios UV kryptimi, jų FWHM mažesni. EV1, EV3, EV4 medžiagų kvantinės išeigos didesnės, o EV2 mažesnė, lyginant su EV sluoksnių spektrų duomenimis. EV3 tirpalo PL spektre matomos 2 smailės ties 438 nm ir 576 nm, EV3 sluoksnio spektre to nematyti. Daroma prielaida, jog EV3 junginio tolueno tirpalas pasižymi dviguba emisija, tai yra greita fluorescencija, kurios smailė ties 438 nm, ir fosforescencija, kurios smailė ties 576 nm.

5 lentelė. EV junginių tolueno tirpalų fotoluminescencijos spektrai, 298 K temperatūroje

	EV1	EV2	EV3	EV4
λ_{PL} , nm	440	528	438; 576	568
FWHM, nm	63	106	60; 131	132
Spalva	Mėlyna	Žalia	Mėlyna; geltona	Geltona
PLQY, %	66	15	7	15

Ištirti 10 % koncentracijos EV junginių zeonex polimere fotoluminescencijos, 298 K temperatūroje, ir fosforescencijos, 77 K temperatūroje, spektrai, kurių duomenys pateikti 6 lentelėje. Lyginant su EV sluoksnių spektrais, fotoluminescencijos smailės pasislinkusios į trumpesnių bangų pusę, ypač EV4 junginio. Nors EV3 tolueno tirpalo PL spektre matomos 2 smailės, zeonex polimere jos persidengia, matoma viena didelio FWHM smailė. EV2 ir EV4 junginiuose PL ir PH kreivės labai arti viena kitos, kas rodo mažą singuletinių ir tripletinių eksitonų energijų skirtumą.

6 lentelė. 10 % EV junginių zeonex polimere fluorescencijos ir fosforescencijos spektrai

	EV1	EV2	EV3	EV4
λ_{PL} , nm	442	506	540	500
λ_{PH} , nm	519	504	514	526
FWHM _{PL} , nm	60	97	161	102
FWHM _{PH} , nm	122	70	81	82
Spalva _{PL}	Mėlyna	Žalsvai mėlyna	Žalia	Žalsvai mėlyna
Spalva _{PH}	Žalsvai mėlyna	Žalsvai mėlyna	Žalsvai mėlyna	Žalia

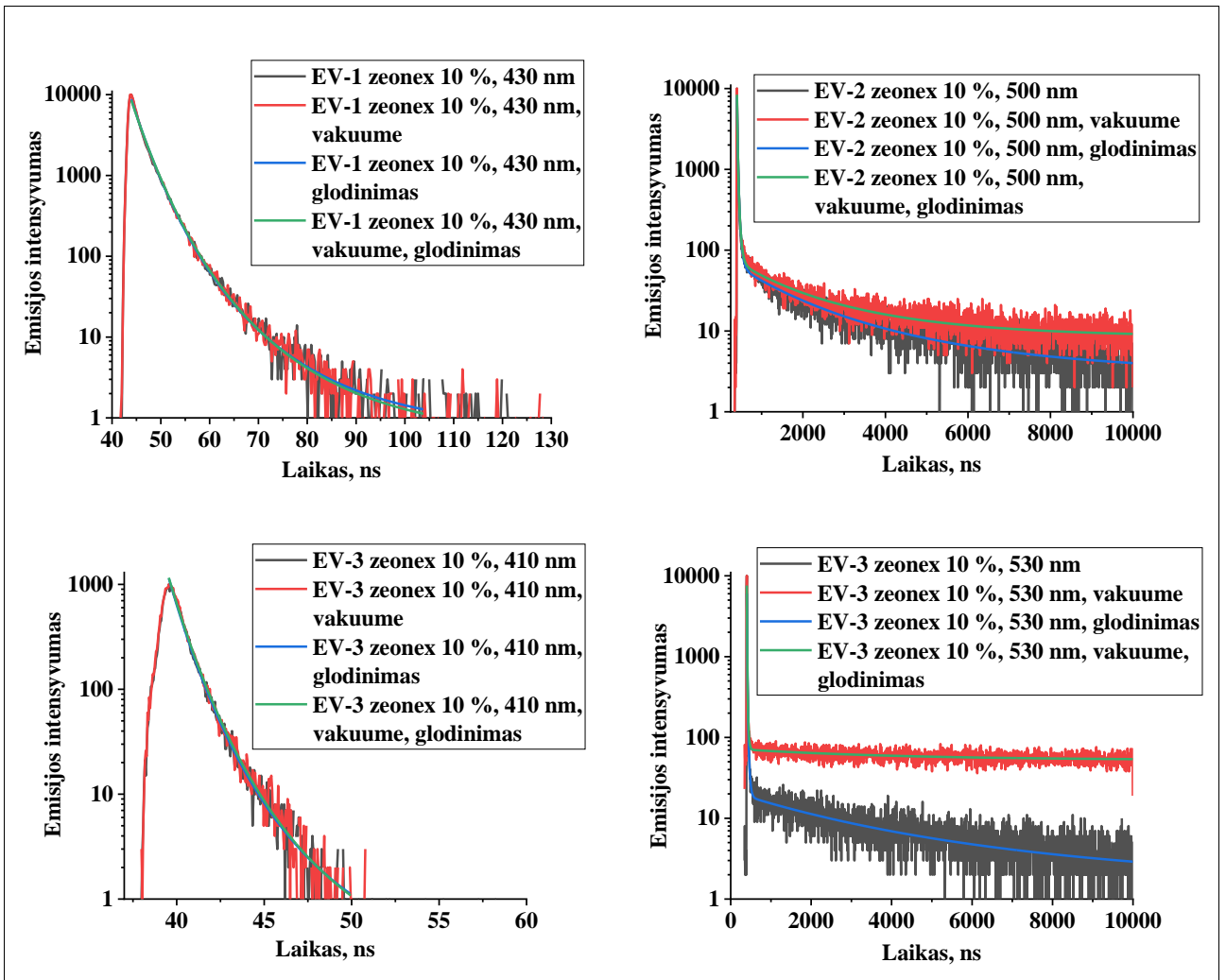
Iš EV junginių zeonex matricose fotoluminescencijos spektrų apskaičiuotos singuletinių (S_1) ir tripletinių (T_1) eksitonų energijos. Junginiai galėtų būti naudojami ir kaip matricinės medžiagos dėl gana aukštų tripletinių eksitonų energijų, tačiau tik tose medžiagose, kuriose tripletinių eksitonų energijos yra mažesnės. EV2 ir EV4 junginiuose ΔE_{ST} pakankamai mažas, jog galėtų pasireikšti efektyvus TADF emisijos mechanizmas. 7 lentelėje pateiktos EV junginių tripletinių ir singuletinių eksitonų energijos.

7 lentelė. EV medžiagų tripletinių ir singuletinių eksitonų energijos

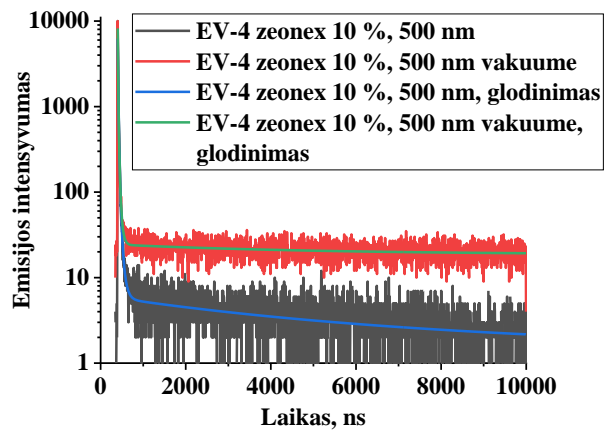
	EV1	EV2	EV3	EV4
S_1, eV	3,09	2,84	3,21	2,81
T_1, eV	2,71	2,65	2,62	2,71
$\Delta E_{ST}, \text{eV}$	0,38	0,19	0,59	0,1

Sudaryti fotoluminescencinės spinduliuotės pirmos arba antros eilių eksponentinės delsos matematiniai modeliai, tyrimus atliekant vakuume ir atmosferoje, kambario temperatūroje. Eksponentinių modelių koeficientai pateikti 8 lentelėje. PL gesimo trukmių kreivės pateiktos 23 ir 24 paveikslėliuose.

EV1 nepasižymi uždelstą fluorescencija. Greitos PL vidutinės delsos trukmės tiek atmosferoje, tiek vakuume siekia atitinkamai 21,9 ns ir 23 ns, kas tipiška konvencinės fluorescencijos emisinėms medžiagoms. Pastarojo ΔE_{ST} , 0,38 eV, gana didelis efektyviam TADF emisijos mechanizmui kambario temperatūroje pasireikšti, čia dominuoja greita fluorescencija. Tuo tarpu EV2 junginyje jau pastebima uždelsta PL, kurios vidutinės delsos trukmės atmosferoje ir vakuume atitinkamai yra 4130,4 ns ir 2979,4 ns, o greitosios PL 59,1 ns ir 56 ns. Atsižvelgus į tai galima teigti, jog turėtų būti uždelstoji fluorescencija, ΔE_{ST} 0,19 eV tai tik patvirtina. Kadangi EV3 junginys visose tirtose aplinkose galimai pasižymi ir fluorescencija, ir fosforescencija, nustatytos abiejų emisijų vidutinės delsos trukmės. EV3 junginys zeonex matricoje pasižymi ir fluorescencija, ir fosforescencija, bet nepasižymi uždelstą fluorescencija, nes galimai dėl gana didelio ΔE_{ST} 0,59 eV. Ko ir buvo tikėtasi 410 nm elektromagnetinėmis bangomis sužadintas junginys emitavo greitąją fluorescenciją, kurios vidutinė delsa tiek atmosferoje, tiek vakuume buvo labai maža, 6,5 ns ir 6,9 ns. Sužadinus EV3 junginį 530 nm spinduliuote pasireiškė ir uždelstoji ir greitoji fotoluminescencijos, kurios atitinkamai atmosferoje ir vakuume yra 7178,2 ns, 4184,1 ns bei 35,2 ns, 22,5 ns. Energetinis barjeras tarp singuletinių ir tripletinių eksitonų per didelis, jog pasireikštų efektyvi TADF emisija, į TTA emisiją irgi nepanašu, tad daroma prielaida, jog uždelstoji PL yra fosforescencija. EV4 junginys pasižymi tiek greita, tiek uždelsta fluorescencijomis, kadangi ΔE_{ST} mažas 0,1 eV, o eksponentinis delsos modelis tipiškas TADF emisijos medžiagoms. EV2, EV3 (530 nm) ir EV4 junginių uždelstosios PL trukmės vakuume yra mažesnės.



23 pav. Fotoluminescencinių delsų kreivės



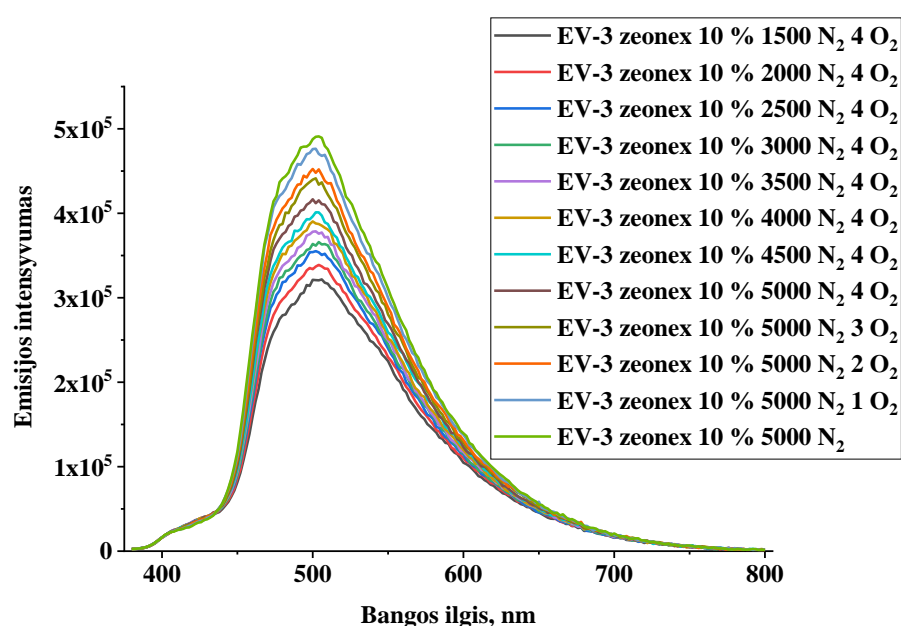
24 pav. Fotoluminescencinės delsos kreivė

8 lentelė. EV junginių PL delsos eksponentinių modelių pagrindiniai koeficientai

		EV1	EV2	EV3, 530 nm	EV3, 410 nm	EV4
Atmosferoje	τ_{PF}, ns	21,9	59,1	35,2	6,5	73,8
	τ_{DF}, ns	-	4130,4	7178,2	-	8505,5
	χ^2	0,03	0,03	0,04	0,02	0,06
Vakuume	τ_{PF}, ns	23	56	22,5	6,9	47,7
	τ_{DF}, ns	-	2979,4	4184,1	-	5052,8
	χ^2	0,03	0,02	0,003	0,02	0,01

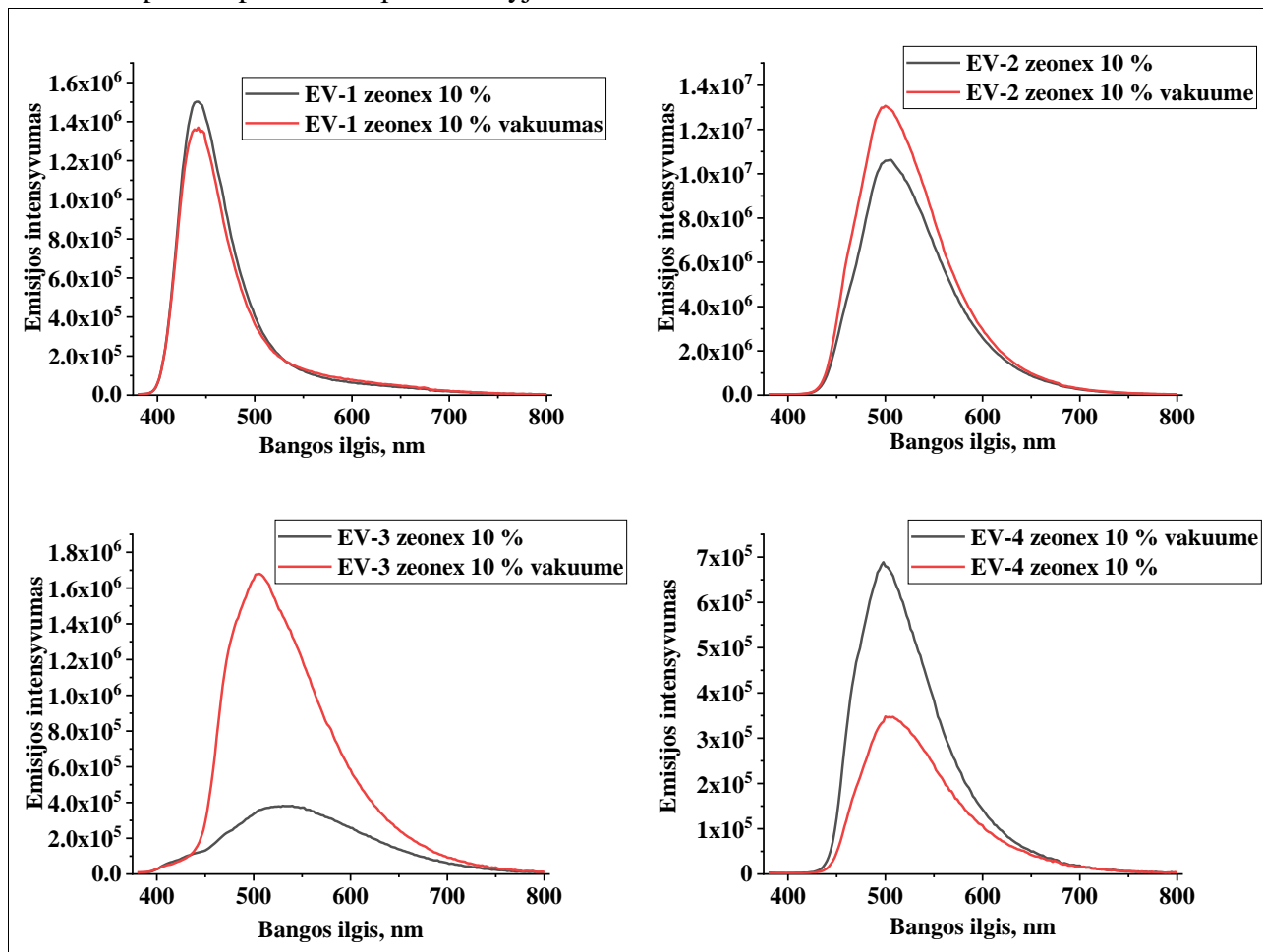
χ^2 – statistinė reikšmė ($0, +\infty$), parodanti eksponentinio modelio tikslumą, kuo ši reikšmė mažesnė, tuo modelis tikslesnis.

Tripletiniai eksitonai intensyviai relaksuoja nespinduliniu būdu tripletinio molekulinio deguonies aplinkoje, tuo tarpu vyksta ir intensyvus fosforescencijos gesinimas, jeigu ji vyksta iš viso, tad EV3 junginio fosforescencijos intensyvumas buvo matuojamas skirtingos koncentracijos azoto ir deguonies dujų sraute, po truputį didinant deguonies koncentraciją. EV3 spektrai skirtinguose dujų srautuose pateikti 25 paveikslėlyje. Matyti, jog EV3 junginio fosforescencija stipriai slopinama, didinant deguonies koncentraciją dujų sraute. Siekiama susintetinti baltos dvigubos emisijos kambario temperatūroje fosforescuojančias (RTP) medžiagas, kurias būtų galima panaudoti apšvietimui, pavyzdžiui kaip ir LED [33]. Dviguba emisija gali pasireikšti tokiomis formomis kaip fluorescencija / uždelstoji fluorescencija, fluorescencija / fosforescencija ir fosforescencija / fosforescencija [33]. Priešingu atveju reiktų naudoti tris skirtingas medžiagas, kurios emituotų raudonai, žaliai ir mėlynai. RTP junginiai gali būti panaudoti kaip deguonies jutikliai, kadangi emisijos intensyvumas priklauso nuo aplinkoje esančio deguonies koncentracijos [18].



25 pav. Fosforescencijos slopinimas deguonimi

Sudaryti EV junginių PL spektrai atmosferoje ir vakuume, norint išsiaiškinti kaip skiriasi PL intensyvumas. EV1 junginio emisijos intensyvumas vakuume šiek tiek sumažėjo. EV2 junginio PL intensyvumas vakuume padidėjo galimai dėl RISC proceso suintensyvėjimo, dėl didesnės tripletinių eksitonų koncentracijos bedeguonėje aplinkoje. Kadangi EV3 junginys pasižymi kambario temperatūros fosforescencija, vakuume ji neslopinama, tad emisija padidėjo daugiau nei kelis kartus. EV4 junginyje taip pat pastebimas nemažas PL padidėjimas, kaip ir EV2 medžiagoje, galimai dėl spartesnio RISC proceso, be to EV4 ΔE_{ST} beveik dvigubai mažesnis nei EV2. EV klasės medžiagų emisiniai spektrai pateikti 26 paveikslėlyje.



26 pav. Fotoluminescencijos spektrai vakuume ir atmosferoje

Apibendrinus fotofizikinių tyrimų metu gautą informaciją galima teigti, kad naftiridino junginiai turintys 3,6-di-tert-butil-9H-karbazolo donorinį fragmentą pasižymi mėlynos spalvos greita fluorescencija. 3,6-Di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino ir 10H-fenoksazino fragmentą turintys naftiridino junginiai pasižymi efektyvia žalios ir geltonos spalvos TADF emisija. 10H-fentiazino junginys pasižymi efektyvia žalios spalvos kambario temperatūros fosforescencija.

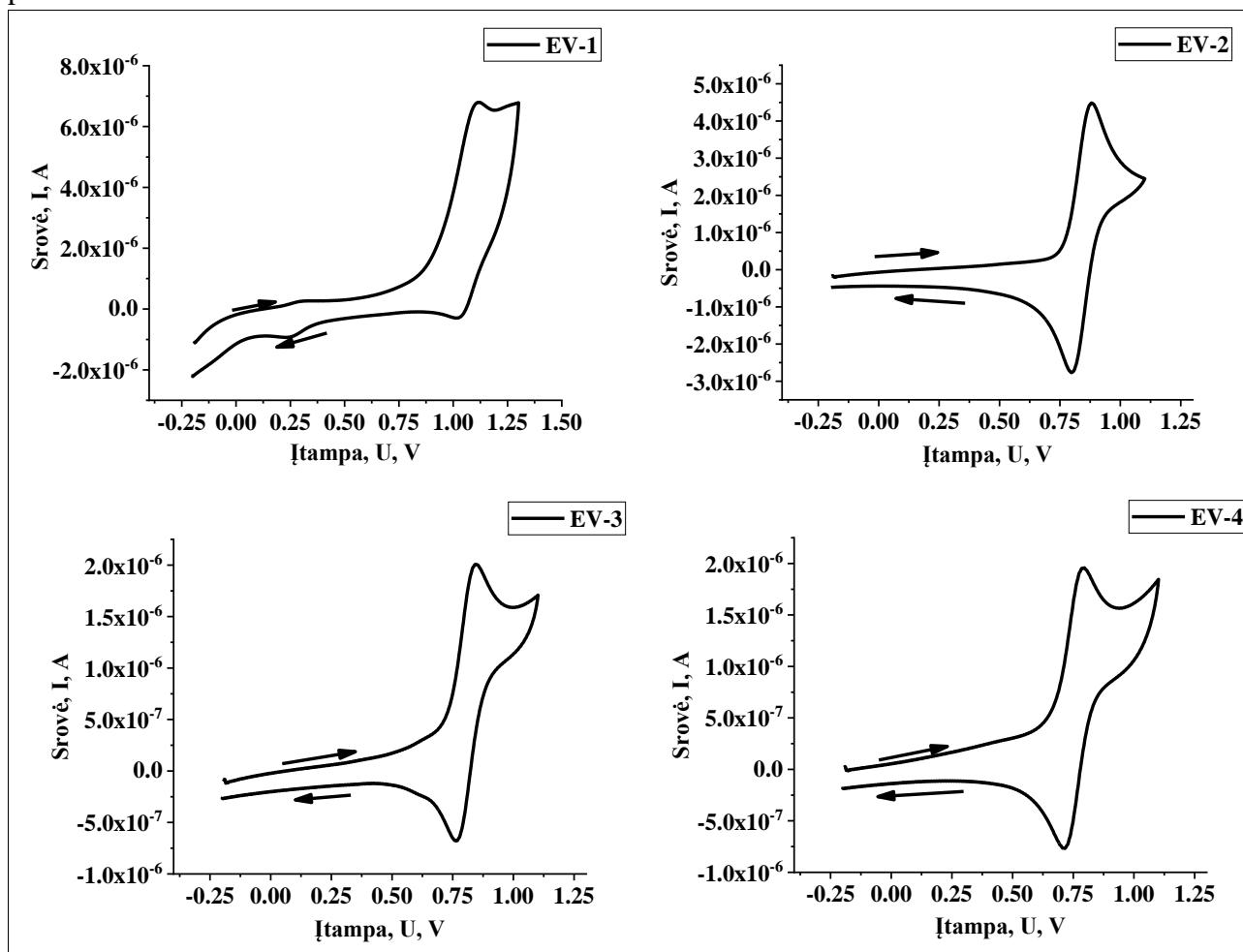
2.2.4. Elektrocheminės savybės

Visi EV klasės junginiai pasižymi grįžtama oksidacija iki 1,4 V. Paprastai karbazolo padėtyse ties 3 ir 6 anglies atomais yra elektrochemiškai nestabilios ir linkusios sudaryti dimerus elektrocheminių matavimų metu, tačiau EV1 ir EV2 junginiuose šiose padėtyse prijungtos tert-butilgrupės, tad tos padėtyse blokuotos ir dimerai nesusidaro. EV4 junginys pasižymi stipriausiomis donorinėmis savybėmis, kadangi jo jonizacijos potencialas yra mažiausias, tuo tarpu EV1 silpniausiomis.

Jonizacijos ir elektroninio giminingumo energijos pateiktos 9 lentelėje, o voltamperogramos 27 paveikslėlyje.

2,7-Di(3,6-di-tert-butil-9H-karbazol)-1,8-naftiridino jonizacijos energijos IE vertė, nustatyta iš fotoelektronų emisijos spektrogramų, yra 5,6 eV [5]. EV1 junginio, kuris turi tik vieną prijungtą donorinį fragmentą pasižymėjo šiek tiek didesne IE verte, 5,713 eV. Moksliniuose šaltiniuose rastos 2,7-di(9,9-dimetilakridin-10(9H)-il)-1,8-naftiridino, 2,7-di(10H-fentiazin-10-il)-1,8-naftiridino ir 2,7-di(10H-fenoksazin-10-il)-1,8-naftiridino IE vertės, kurios siekia 5,14 eV, 5,30 eV ir 5,58 eV [21].

EV junginiai, atsižvelgiant į gautas elektrochemines charakteristikas, tinkami naudojimui OLED prietaisuose.



27 pav. Ciklinės voltamperogramos

9 lentelė. Jonizacijos ir elektroninio giminingumo energijos

	EV1	EV2	EV3	EV4
IE, eV	5.713	5.564	5.511	5.458
EA, eV	3.057	3.19	3.214	3.166

2.2.5. Rezultatų apibendrinimas

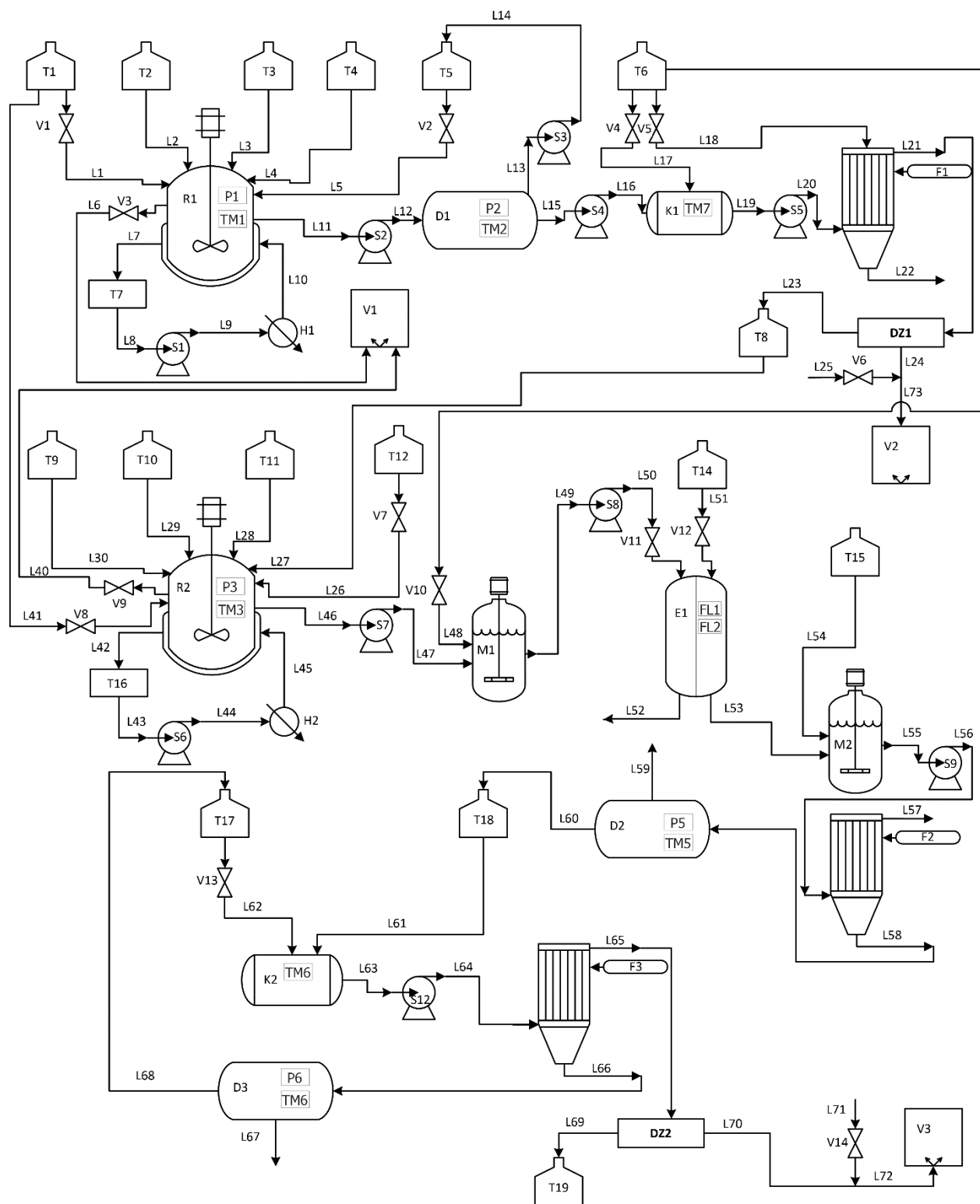
Naftiridino junginiai pasižymi pakankamomis terminėmis, fotofizikinėmis ir elektrocheminėmis savybėmis sėkmingam jų panaudojimui OLED prietaisų gamyboje. Vien keičiant donorinius fragmentus įmanoma gauti įvairių emisijos mechanizmų fotoluminescencines medžiagas. Deja, sintezei reikia naudoti brangius paladžio katalizatorius. Būtų galima prie naftiridino fragmentų prijungti kelis donorinius fragmentus per fenilo fragmentą arba tiesiogiai. Kadangi pagaminti naftiridino junginiai gana sunkiai tirpsta įprastuose nepoliniuose tirpikliuose, galbūt būtų įmanoma padidinti jų tirpumą prijungus kelis fluoro atomus akceptoriniame fragmente, taip įgalinant OLED prietaisų gamybą tirpalų liejimo būdu. Atsižvelgus į literatūros apžvalgą naftiridino donoriniai-akceptoriniai junginiai pradėti tirti visai neseniai nuo 2019 metų ir turi nemažą potencialą kaip emisinės ar matricinės medžiagos.

3. Rekomendacijos

28 paveikslėlyje pavaizduota 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino dvipakopės sintezės principinė technologinė schema. Technologiniai procesai vykdomi periodiškai. Gamybos linija tinkama bet kuriam EV junginiui gaminti, tinkamai suderinus medžiagų srautus.

Pirmoje pakopoje gaminamas 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridinas. Reaktorius R1 vakuuojamas vakuuminio siurbliu V1 ir užpildomas azotu iš talpyklos T1, kol pasiekiamas atmosferos slėgis. Į R1 tiekiamas tirpiklis propan-1-olis iš talpos T5, NaOH iš T2 ir žaliavos 2-amino-3-formilpiridinas bei 4-bromacetofenonas, atitinkamai iš T3, T4. R1 šildomas per sienelę šilumnešiu alyva, kuri šildoma šildytuvu H1 ir cirkuliuojama siurbliu S1. Reakcijos mišinys maišomas. Reakcijai pasibaigus, medžiagos tiekiamos į vakuuminį rotacinį distiliatorių D1, kur nugarinama dalis tirpiklio, kuris tiekiamas atgal į T5. Sukoncentruotas mišinys tiekiamas į kristalizatorių K1, į kurį taip pat tiekiamas distiliuotas vanduo iš T6, kaip kristalizacijos iniciatorius. Kristalai filtruojami filtru F1, praplaunant distiliuotu vandeniu. Gauta medžiaga išdžiovinama vakuuojamoje džiovykloje DZ1 ir transportuojama į T8. Filtrato srautas L22 gali būti rektifikuojamas propan-1-oliui atskirti, o iš likučio pašalinus H₂O, nesureagavusios medžiagos galėtų būti tiekiamos atgal į R1.

Antroje pakopoje gaminamas 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinas. Reaktorius R2 vakuuojamas taip pat kaip ir reaktorius R1, siurbliu V1 ir užpildomas azotu iš T1. R2 užpildomas bevandeniu toluenu iš T12, natrio tret-butoksidu iš T11, bis(tri-tert-butilfosfino)paladžiu(0) iš T10, 2-(4-bromfenil)-1,8-naftiridinu iš T8 bei 3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridinu iš T9. Pasibaigus reakcijai, medžiagų mišinys siurbliu S7 tiekiamas į maišytuvą M1, kuriame pastarasis sumaišomas su distiliuotu vandeniu iš T6. Mišinys siurbliu S8 tiekiamas į ekstraktorių E1 ir ekstrahuojamas dichlormetanu, kuris tiekiamas iš T14. Iš rafinoto srauto L52 pašalinus vandenį, jis galėtų būti tiekiamas atgal į R2 arba tiesiog utilizuojamas. Ekstrakto srautas L53 tiekiamas į maišytuvą M2, kur sumaišomas su bevandeniu NaSO₄ iš T15, vandens likučiu pašalinti. NaSO₄ hidratas filtruojamas filtre F2. NaSO₄ hidratas galėtų būti regeneruojamas į bevandenį NaSO₄, iškaitinant. Srautas L58 tiekiamas į vakuuminį rotacinį distiliatorių D2, kuriame distiliuojamas iki sausos liekanos. Srautas L59 gali būti rektifikuojamas arba tiesiogiai naudojamas kaip ekstrahentas. Sausoji liekana tiekiamas į talpyklą T18, o iš jos į kristalizatorių K2 ir perkristalinama iš metanolio tirpalo, kuris atitinkamai tiekiamas iš T17. Srautas L64 siurbliu S12 tiekiamas į filtravimo sistemą F3, kur filtruojami kristalai. Filtrato L66 srautas distiliuojamas vakuuiniame rotaciniame distiliatoriuje D3 ir tiekiamas atgal į T17. Kristalai sausinami vakuuojamoje džiovykloje DZ2 ir galiausiai tiekiami į talpyklą T19.



28 pav. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino dvipakopės sintezės principinė technologinė schema. T – talpa, turinti dozavimo sistemą, V – sklendė, S – siurblys, V – vakuuminis siurblys, F – filtras, K – kristalizatorius su šildymo ir šaldymo agregatais, R – sumaišymo reaktorius, H – šildytuvas, D – vakuuminis rotacinis distiliatorius, M – maišytuvas, E – ekstraktorius, DZ – vakuuminė džiovykla, L – medžiagų srautas, TM – termopora, P – slėgio matuoklis, FL – tūrinio debito matuoklis

4. Darbuotojų sauga ir sveikata

Darbuotojų saugą ir sveikatą reglamentuoja „Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas“. Cheminių medžiagų ribines vertes darbo aplinkoje reglamentuoja Lietuvos higienos norma HN 23:2011 „Cheminių medžiagų profesinio poveikio ribiniai dydžiai. Matavimo ir poveikio vertinimo bendrieji reikalavimai“. Dirbama su degiais skysčiais ir garais, tad darbo aplinkoje turi būti laikomasi „Lietuvos Respublikos priešgaisrinės saugos įstatymo“. Taip pat turi būti laikomasi „Lietuvos Respublikos cheminių medžiagų ir cheminių mišinių įstatymo“. Atsižvelgiant į gamyboje naudojamas chemines medžiagas ir turint tiesioginį kontaktą su medžiagomis, arba jei darbo aplinkoje viršijamos ribinės medžiagų vertės, būtinos asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės: apsauginiai visą kūną dengiantys drabužiai, apsauginiai akiniai ir veido bei galvos danga, apsauginės pirštinės ir respiratorius. Sintezėje naudojamų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas pateikti 11 lentelėje.

4.1. Priešgaisrinės priemonės

Atsižvelgiant tik į gamyboje naudojamas sintezės medžiagas, parinktos priešgaisrinės priemonės – A, B, C ir D klasių milteliniai gesintuvai. Gesintuvai turi būti pritvirtinti ir laikomi laisvai prieinamoje ir matomoje vietoje.

4.2. Pirmosios pagalbos priemonės


Lietuvos Respublikos sveikatos apsaugos ministro 2003 m. liepos 11 d. įsakymu Nr. V-450 „Dėl asmens sveikatos priežiūros įstaigos pirmosios medicinos pagalbos rinkinio aprašo, pirmosios pagalbos rinkinio aprašo ir sveikatos priežiūros ir farmacijos specialistų kompetencijos, teikiant pirmąją medicinos pagalbą, aprašo patvirtinimo“ ne sveikatos priežiūros įstaigose ar įmonėse privalo būti pirmos medicininės pagalbos rinkinys, kurio sudedamosios dalys pateiktos 10 lentelėje.






10 lentelė. Pirmos medicininės pagalbos rinkinio sudėtis


Medicinos pagalbos priemonių (prietaisų) ir kitų priemonių pavadinimas	Kiekis, vienetais
Sterilūs įvairių dydžių pleistrai	10
Pleistras (ruloninis)	1 (ne mažiau kaip 5 m)
Sterilus spaudžiamasis tvarstis, kurio sterilus padelis ne mažesnis kaip 10 cm x 10 cm, pats tvarstis ne mažesnis kaip 15 cm x ir 180 cm	1
Nesterilus tvarstis	5 (ne mažiau kaip po 5 m ilgio)
Palaikomasis trikampio formos tvarstis	2
Pirmosios pagalbos žirkklės	1
Speciali antklodė, skirta paguldyti ar apkloti nukentėjusį, ne mažesnė kaip 130 cm x 200 cm	2



Medicinos pagalbos priemonių (prietaisų) ir kitų priemonių pavadinimas	Kiekis, vienetais
Sterilus žaizdų tvarstis, ne mažesnis kaip 5 cm x 10 cm	10
Vienkartinės medicininės pirštinės	2
Vienkartinės apsauginės plėvelės / pirmos pagalbos gaivinimo kaukės dirbtiniam kvėpavimui atlikti	2
Vienkartinis šalčio maišelis	2
Turniketas, skirtas stipriam (masyviam) kraujavimui galūnėse (rankose, kojose) stabdyti	2
Atmintinė – pirmosios pagalbos teikimo aprašymas arba atmintinė, turniketo naudojimo taisyklės	1








11 lentelė. Technologinėje schemoje naudotų medžiagų keliami rizikos veiksniai ir jų vertinimas






Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
Acetonas	H225 – labai degūs skystis ir garai; H319 – sukelia akių pažeidimus; H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.		P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti. P233 – talpos turi būti uždarytos. P240 – talpos turi būti įžemintos. P241 – naudoti sprogimams atsparią elektros, ventiliacijos, apšvietimo įrangą. P242 – naudoti įrankius nesukeliantčius kibirkšties. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti.	Anglies dvideginis, sausi milteliai.

Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
2-Amino-3-formilpiridinas	H315 – sukelia odos pažeidimus; H319 – sukelia akių pažeidimus; H335 – sukelia kvėpavimo takų pažeidimus.		P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, naudoti muilą. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti.	Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausos cheminės medžiagos arba anglies dvideginis.
Bevandenis toluenas	H225 – labai degūs skystis ir garai; H304 – galima mirtis prarijus ar patekus į kvėpavimo takus; H315 – sukelia odos pažeidimus; H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą; H361 – vaisingumo ir ar negimusio kūdikio pažeidimo grėsmė; H373 – gali pakenkti organams dėl ilgalaikio sąlyčio; H412 – pavojingas vandens organizmams su ilgalaikiais padariniais.	  	P201 – naudoti pagal pateiktą instrukciją. P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti. P273 – vengti patekimo į aplinką. P301 + P310+P331 – prarijus skubiai kreiptis į medicinos įstaigą. Nesukelti vėmimo. P303 + P361 + P353+P331 – patekus ant drabužių, reikia juos pašalinti. Patekus ant odos ar plaukų, skalauti vandeniu. Nesukelti vėmimo.	Sausi milteliai, sausas smėlis.
4-Bromacetofenonas	H315 – sukelia odos pažeidimus; H319 – sukelia akių pažeidimus; H335 – sukelia kvėpavimo takų pažeidimus.		P261 – vengti dulkių / dūmų / dujų / rūko / garų / purškalo įkvėpimo. P264 – po sąlyčio plauti rankas. P280 – dėvėti apsaugines pirštines / apsauginius drabužius / akių apsaugą / veido apsaugą.	Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausos cheminės medžiagos arba anglies dvideginis.

Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
			<p>P304 + P340 + P312 – įkvėpimo atveju, nukentėjusį išneškite į gryną orą ir laikykite ramybės būsenoje, kurioje būtų lengva kvėpuoti. Kreiptis į medicinos įstaigą, jeigu blogumas nepraeina.</p> <p>P337 + P313 – jeigu po sąlyčio su akimis nepraeina peršėtimas kreiptis į medicinos įstaigą.</p>	
Chloroformas	<p>H302 – pavojinga prarijus;</p> <p>H315 – sukelia odos pažeidimus;</p> <p>H319 – sukelia akių pažeidimus;</p> <p>H331 – toksiškas įkvėpus;</p> <p>H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą;</p> <p>H351 – gali sukelti vėžį;</p> <p>H372 – pakenkia organams dėl ilgalaikio sąlyčio;</p> <p>H412 – pavojingas vandens organizmams su ilgalaikiais padariniais.</p>		<p>P201 – naudoti pagal pateiktą instrukciją.</p> <p>P273 – vengti patekimo į aplinką.</p> <p>P301 + P312 + P330 – prarijus, skalauti burną, jaučiantis blogai kreiptis į medicinos įstaigą.</p> <p>P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, naudoti muilą.</p> <p>P304 + P340 + P311 – įkvėpimo atveju, nukentėjusį išneškite į gryną orą ir laikykite ramybės būsenoje, kurioje būtų lengva kvėpuoti. Kreiptis į medicinos įstaigą.</p> <p>P308 + P313 – įtarus poveikį ar kilus įtarimams, kreiptis į medicinos įstaigą.</p>	Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausos cheminės medžiagos arba anglies dvideginis.

Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
Dichlor- metanas	H315 – sukelia odos pažeidimus; H319 – sukelia akių pažeidimus; H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą; H351 – gali sukelti vėžį.		P201 – naudoti pagal pateiktą instrukciją. P202 – nenaudoti tol, kol nebus perskaitytos ir suprastos visos saugos priemonės. P261 – vengti dulkių / dūmų / dujų / rūko / garų / purškalo įkvėpimo. P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, naudoti muilą. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti. P308 + P313 – įtarus poveikį ar kilus įtarimams, kreiptis į medicinos įstaigą.	Vandens putos, anglies dvideginis, sausi milteliai.
Etilacetatas	H225 – labai degūs skystis ir garai; H319 – sukelia akių pažeidimus; H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.		P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti. P233 – talpos turi būti uždarytos. P240 – talpos turi būti įžemintos. P241 – naudoti sprogamams atsparią elektros, ventiliacijos, apšvietimo įrangą. P242 – naudoti įrankius nesukeliančius kibirkšties. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti.	Anglies dvideginis, putos, sausi milteliai.

Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
10H-fentiazinas	<p>H302 – pavojinga prarijus;</p> <p>H317 – gali alergizuoti odą;</p> <p>H373 – gali pakenkti organams dėl ilgalaiko sąlyčio;</p> <p>H410 – labai pavojingas vandens organizmams su ilgalaikiais padariniais.</p>	  	<p>P273 – vengti patekimo į aplinką.</p> <p>P280 – dėvėti apsaugines pirštines / apsauginius drabužius / akių apsaugą / veido apsaugą.</p> <p>P301 + P312 + P330 – prarijus, skalauti burną, jaučiantis blogai kreiptis į medicinos įstaigą.</p> <p>P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, naudoti muilą.</p> <p>P314 – kreiptis į medicinos įstaigą jaučiantis blogai.</p>	Vandens srovė, alkoholiui atsparios putos, sausos cheminės medžiagos arba anglies dvideginis.
Heksanas	<p>H225 – labai degūs skystis ir garai;</p> <p>H304 – galima mirtis prarijus ar patekus į kvėpavimo takus;</p> <p>H315 – sukelia odos pažeidimus;</p> <p>H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą;</p> <p>H361 – vaisingumo ir ar negimusio kūdikio pažeidimo grėsmė;</p> <p>H373 – gali pakenkti organams dėl ilgalaiko sąlyčio;</p> <p>H411 – toksiškas vandens organizmams su ilgalaikiais padariniais.</p>	   	<p>P201 – naudoti pagal pateiktą instrukciją.</p> <p>P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti.</p> <p>P273 – vengti patekimo į aplinką.</p> <p>P301 + P310 + P331 – prarijus skubiai kreiptis į medicinos įstaigą. Nesukelti vėmimo.</p> <p>P302 + P352 – patekus ant odos plauti vandeniu, naudoti muilą.</p> <p>P308 + P313 – įtarus poveikį ar kilus įtarimams, kreiptis į medicinos įstaigą.</p>	Sausi milteliai, sausas smėlis.

Medžiagos	Pavojingumo frazės	Žymėjimas	Atsargumo frazės	Tinkamos gesinimo priemonės
Natrio tret-butoksidas	H228 – degus; H251 – kaista savaime, gali užsidegti; H314 – sukelia sunkius odos nudegimus ir akių pažeidimus.	 	P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti. P235 – laikyti šaltai. P260 – neįkvėpti dulkių / dūmų / dujų / rūko / garų / purškalo. P280 – dėvėti apsaugines pirštines / apsauginius drabužius / akių apsaugą / veido apsaugą. P303 + P361 + P353 – patekus ant drabužių, reikia juos pašalinti. Patekus ant odos ar plaukų, skalauti vandeniu. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti.	Sausi milteliai, sausas smėlis.
Propan-1-olis	H225 – labai degūs skystis ir garai; H318 – smarkus akių pažeidimas; H336 – gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.	  	P210 – nelaikyti prie atvirų liepsnos šaltinių ar karštų paviršių. Nerūkyti. P233 – talpos turi būti uždarytos. P240 – talpos turi būti įžemintos. P241 – naudoti sprogimams atsparią elektros, ventiliacijos, apšvietimo įrangą. P280 – dėvėti apsaugines pirštines / apsauginius drabužius / akių apsaugą / veido apsaugą. P305 + P351 + P338 – patekus į akis plauti kelias minutes dideliu kiekiu vandens. Jei naudojami kontaktiniai lęšiai, būtina pašalinti.	Anglies dvideginis, putas, sausi milteliai.

Išvados

Susintetinti ir ištirti naftiridino dariniai. Nustatyta, kad:

- junginiai pasižymi terminiu stabilumu, siekiančiu 360–416 °C ir aukštomis stiklėjimo temperatūromis, esančiomis intervale 80–137 °C, todėl yra tinkami naudoti aktyviuose šviestukų sluoksniuose;
- naftiridino junginiai pasižymi grįžtama oksidacija ir redukcija. 10-(4-(1,8-Naftiridin-2-il)fenil)-10H-fenoksazinas pasižymi žemiausia jonizacijos energija 5,46 eV;
- naftiridino junginiai pasižymi mažais singuletinių ir tripletinių energijų skirtumais (<0,2 eV) ir žalia termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija; 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino sluoksnio fotoluminescencijos kvantinė išeiga didžiausia (29%);
- suprojektuota 10-(4-(1,8-naftiridin-2-il)fenil)-3,6-di-tert-butil-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridino sintezės technologinė schema.

Literatūros sąrašas

1. GRUZDEV M., CHERVONOVA S., VENEDIKTOV U., ROZHKOVA V., KOLKER E., MAZAEV A., DUDINA P., DOMRACHEVA N. (2015). Synthesis and photochemical properties of 3,6-di-tert-butyl-9H-carbazole derivatives. *Russian Journal of General Chemistry*, 85(6), 1431–1439. Prieiga per: <https://doi.org/10.1134/S1070363215060122>.
2. ZENG J., GUO J., LIU H., LAM J. W. Y., ZHAO Z., CHEN S., TANG B. Z. (2019). Aggregation-Induced Delayed Fluorescence Luminogens for Efficient Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry – An Asian Journal*, 14(6), 828–835. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/asia.201801588>.
3. YEH T.-C., LEE J.-D., CHEN L.-Y., CHATTERJEE T., HUNG W.-Y., WONG K.-T. (2019). New naphthyridine-based bipolar host materials for thermally activated delayed fluorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 70, 55–62. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2019.04.003>.
4. SHEN Y. F., ZHAO W. L., LU H. Y., WANG Y. F., ZHANG D. W., LI M., CHEN C. F. (2020). Naphthyridine-based thermally activated delayed fluorescence emitters for highly efficient blue OLEDs. *Dyes and Pigments*, 178(February), 108324. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2020.108324>.
5. KREIZA G., BANEVIČIUS D., JOVAIŠAITĖ J., JURŠĖNAS S., JAVORSKIS T., VAITKEVIČIUS V., ORENTAS E., & KAZLAUSKAS K. (2020). Realization of deep-blue TADF in sterically controlled naphthyridines for vacuum- And solution-processed OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 8(25), 8560–8566. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/d0tc01637c>.
6. CHEN C., LU H. Y., WANG Y. F., Li M., SHEN Y. F., CHEN C. F. (2019). Naphthyridine-based thermally activated delayed fluorescence emitters for multi-color organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4673–4680. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c9tc00503j>.
7. ZHOU X., YANG H., CHEN Z., GONG S., LU Z. H., YANG C. (2019). Naphthyridine-based emitters simultaneously exhibiting thermally activated delayed fluorescence and aggregation-induced emission for highly efficient non-doped fluorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(22), 6607–6615. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c9tc00346k>.
8. WEX B., KAAFARANI, B. R. (2017). Perspective on carbazole-based organic compounds as emitters and hosts in TADF applications. *Journal of Materials Chemistry C*, 5(34), 8622–8653. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c7tc02156a>.
9. BARAKET F., PEDRAS B., TORRES É., BRITES M. J., DAMMAK M., BERBERAN-SANTOS M. N. (2020). Novel phenoxazine-benzonitrile and phenothiazine-benzonitrile donor-acceptor molecules with thermally activated delayed fluorescence (TADF). *Dyes and Pigments*, 175(October 2019), 1–5. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2019.108114>.
10. MCEWAN J. A., CLULOW A. J., NELSON A., YEPURI N. R., BURN P. L., GENTLE I. R. (2017). Dependence of Organic Interlayer Diffusion on Glass-Transition Temperature in OLEDs. *ACS Applied Materials and Interfaces*, 9(16), 14153–14161. Prieiga per: <https://doi.org/10.1021/acsami.7b01450>.
11. ZOU S. J., SHEN Y., XIE F. M., CHEN J. DE, LI Y. Q., TANG J. X. (2020). Recent advances in organic light-emitting diodes: Toward smart lighting and displays. *Materials Chemistry Frontiers*, 4(3), 788–820. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c9qm00716d>.

12. Pode R. (2020). Organic light emitting diode devices: An energy efficient solid state lighting for applications. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 133(August), 110043. Prieiga per: <https://doi.org/10.1016/j.rser.2020.110043>.
13. Zhu C. (2017). OLED Technology Research Progress and Prospects for Future Application. 6(09), 77–79. Prieiga per: www.ijert.org.
14. WONG M. Y., ZYSMAN-COLMAN E. (2017). Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*, 29(22). Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adma.201605444>.
15. ENDO A., SATO K., YOSHIMURA K., KAI T., KAWADA A., MIYAZAKI H., ADACHI C. (2011). Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physics Letters*, 98(8), 2009–2012. Prieiga per: <https://doi.org/10.1063/1.3558906>.
16. LIN M. S., YANG S. J., CHANG H. W., HUANG Y. H., TSAI Y. T., WU C. C., CHOU S. H., MONDAL E., WONG K. T. (2012). Incorporation of a CN group into mCP: A new bipolar host material for highly efficient blue and white electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*, 22(31), 16114–16120. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c2jm32717a>.
17. TSAI W. L., HUANG M. H., LEE W. K., HSU Y. J., PAN K. C., HUANG Y. H., TING H. C., SARMA M., HO Y. Y., HU H. C., CHEN C. C., LEE M. T., WONG K. T., WU C. C. (2015). A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices. *Chemical Communications*, 51(71), 13662–13665. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c5cc05022g>.
18. RAMASAMY S. M., HURTUBISE R. J. (1998). Oxygen sensor via the quenching of room-temperature phosphorescence of perdeuterated phenanthrene adsorbed on Whatman 1PS filter paper. *Talanta*, 47(4), 971–979. Prieiga per: [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(98\)00163-5](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(98)00163-5).
19. CHO Y. J., CHIN B. D., JEON S. K., LEE J. Y. (2015). 20% External Quantum Efficiency in Solution-Processed Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Devices. *Advanced Functional Materials*, 25(43), 6786–6792. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adfm.201502995>.
20. UOYAMA H., GOUSHI K., SHIZU K., NOMURA H., ADACHI C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234–238. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
21. CHEN C., LU H. Y., WANG Y. F., LI M., SHEN Y. F., CHEN C. F. (2019). Naphthyridine-based thermally activated delayed fluorescence emitters for multi-color organic light-emitting diodes with low efficiency roll-off. *Journal of Materials Chemistry C*, 7(16), 4673–4680. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c9tc00503j>.
22. TANAKA H., SHIZU K., MIYAZAKI H., ADACHI C. (2012). Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine–triphenyltriazine (PXZ–TRZ) derivative. *Chemical Communications*, 48(93), 11392–11394. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c2cc36237f>.
23. UOYAMA H., GOUSHI K., SHIZU K., NOMURA H., ADACHI C. (2012). Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 492(7428), 234–238. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/nature11687>.
24. JURŠĖNAS S. (2008). Organinės optoelektronikos prietaisai. ISBN 978-9955-781-11-0.
25. TANG X., BAI Q., SHAN T., LI J., GAO Y., LIU F., LIU H., PENG Q., YANG B., LI F., LU P. (2018). Efficient Nondoped Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs) with a High External Quantum Efficiency of 9.4% @ 1000 cd m⁻² Based on

- Phenanthroimidazole–Anthracene Derivative. *Advanced Functional Materials*, 28(11), 1–8. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adfm.201705813>.
26. KAAFARANI Bilal R. Bis (carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene: synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, 1 (8), 1638-1650.
 27. LEE J., JEONG C., BATAGODA T., COBURN C., THOMPSON M. E., FORREST S. R. (2017). Hot excited state management for long-lived blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Nature Communication[s]*, 8(May), 1–9. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/ncomms15566>.
 28. BARANOFF E., CURCHOD B. F. E. (2015). FIrpic: Archetypal blue phosphorescent emitter for electroluminescence. *Dalton Transactions*, 44(18), 8318–8329. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c4dt02991g>.
 29. KIM K. H., MOON C. K., LEE J. H., KIM S. Y., KIM J. J. (2014). Highly efficient organic light-emitting diodes with phosphorescent emitters having high quantum yield and horizontal orientation of transition dipole moments. *Advanced Materials*, 26(23), 3844–3847. Prieiga per: <https://doi.org/10.1002/adma.201305733>.
 30. CHEN C. H., HSU L. C., RAJAMALLI P., CHANG Y. W., WU F. I., LIAO C. Y., CHIU M. J., CHOU P. Y., HUANG M. J., CHU L. K., CHENG, C. H. (2014). Highly efficient orange and deep-red organic light emitting diodes with long operational lifetimes using carbazole-quinoline based bipolar host materials. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(30), 6183–6191. Prieiga per: <https://doi.org/10.1039/c4tc00523f>.
 31. CHAVES, J. 2008. Introduction to Nonimaging Optics. ISBN – 9781420054323.
 32. Prieiga per: <https://www.ossila.com/pages/oled-testing-guide>.
 33. HE Z., ZHAO W., LAM J. W. Y., PENG Q., MA H., LIANG G., SHUAI Z., TANG B. Z. (2017). White light emission from a single organic molecule with dual phosphorescence at room temperature. *Nature Communications*, 8(1), 1–7. Prieiga per: <https://doi.org/10.1038/s41467-017-00362-5>.
 34. HAMLIN, S. (1997). Advanced materials. *Offshore Engineer*, 42(7), 38–39. Prieiga per: <https://doi.org/10.1201/b10862-5>.
 35. GRITZNER, G.; KUTA, J. Recommendations on reporting electrode potentials in nonaqueous solvents (Recommendations 1983). *Pure and applied chemistry*, 1984, 56 (4), 461-466. ISSN 1365-3075.