



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

**Difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus  
turinčių elektroaktyvių fluorenono darinių sintezė ir savybių  
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Viktorija Čalko**  
Projekto autorė

**M. d. dr. Viktorija Andrulevičienė**  
Vadovė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**  
Cheminės technologijos fakultetas

**Difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus  
turinčių elektroaktyvių fluorenono darinių sintezė ir savybių  
tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Viktorija Čalko**

Projekto autorė

**M. d. dr. Viktorija Andrulevičienė**

Vadovė

**Lekt. dr. Rasa Keruckienė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2022**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Viktorija Čalko

## **Difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus turinčių elektroaktyvių fluorenono darinių 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.

Viktorija Čalko

*Patvirtinta elektroniniu būdu*



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. dr. K. Baltakys

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

Dekano potvarkis Nr. V25-02-10  
2022 m. gegužės mėn. 16 d.

2022 m. kovo mėn. 04 d.

### Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus turinčių elektroaktyvių fluorenono darinių sintezė ir savybių tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

**Darbo tikslas:** susintetinti ir ištirti naujus elektroaktyvius fluorenono darinius.

**Darbo uždaviniai:**

- naudojant akceptorinius 9-fluorenono ir indeno[1,2-b]fluoren-6,12-diono bei donorinius difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus gauti donoras-akceptorius-donoras struktūros junginius;
- išmatuoti susintetintų junginių termines, elektrochemines, fotofizikines ir fotoelektrines savybes;
- įvertinti metoksigrupių įtaką susintetintų junginių savybėms;
- sudaryti rekomenduojamą 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono gamybos technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanu 2021 m. vasario 24 d. potvarkiu Nr. V25-02-03 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė

mokslo darbuotoja Viktorija Andrulevičienė  
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

2022-03-03  
(data)

Užduotį gavau: Viktorija Čalko  
(studento vardas, pavardė)

2022-03-03  
(parašas, data)

Čalko, Viktorija. Difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus turinčių elektroaktyvių fluorenono darinių sintezė ir savybių tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / m. d. dr. Viktorija Andrulevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: organinė optoelektronika, organinis puslaidininkis, jonizacijos potencialas, krūvininkų judris, tankio funkcionalo teorija.

Kaunas, 2022. 56 p.

### **Santrauka**

Atlikus sintezę buvo gauti keturi nauji junginiai, savo struktūroje turintys elektrondonorinius difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino pakaitus bei elektronakceptorinius 9-fluorenono ir indeno[1,2-b]fluoreno fragmentus. Junginių struktūros patvirtintos branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta, kad junginiai pasižymi pakankamai aukštu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostoliai fiksuojami nuo 357 °C iki 434 °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad fluorenono dariniai buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos ir geba formuoti molekulinis stiklus. Nustatyta, kad junginiai, turintys 9-fluorenono fragmentą, pasižymi žemesnėmis 5 % masės nuostolių, lydymosi, stiklėjimo ir kristalinimosi temperatūromis nei analogiškų junginių su indeno[1,2-b]fluoreno fragmentu. Ciklinės voltamperometrijos metodu ištirta, kad susintetinti junginiai pasižymi grįžtama oksidacija bei redukcija. Iš voltamperogramų buvo apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų vertės (5,06–5,42 eV), kurios yra artimos elektronų fotoemisijos ore metodu gautoms vertėms (5,20–5,41 eV). Nustatyta, kad fluorenono dariniai su metoksigrupėmis pasižymi mažesnėmis jonizacijos potencialo reikšmėmis dėl metoksigrupių deguonies atomo donorinių savybių. Kserografiniu lėkio trukmės metodu nustatyta, kad junginių, su di(4-metoksifenil)amino pakaitais, kieti sluoksniai yra bipolinės prigimties – sluoksniuose buvo fiksuojamas elektronų ir skylių dreifiniai judriai. Analizuojant absorbcijos spektrus, nustatyta, kad fluorenono dariniai pasižymi grįžtama elektrono perdava.

Čalko, Viktorija. Synthesis And Investigation Of The Properties Of Electroactive Fluorenone Derivatives Containing Diphenylamine Or Di(4-methoxyphenyl)amine Moieties. Master's Final Degree Project / supervisor r. dr. Viktorija Andrulevičienė; Faculty of Chemical technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: organic optoelectronics, organic semiconductor, ionization potential, charge-carrier mobility, density functional theory.

Kaunas, 2022. 56 pages.

### Summary

Four new compounds with electron-donating diphenylamine and di(4-methoxyphenyl)amino moieties and electron-accepting 9-fluorenone and indene[1,2-b]fluorene fragments were synthesized. The structures of the compounds were confirmed by nuclear magnetic resonance spectroscopy and mass spectrometry. Thermogravimetric analysis showed that the compounds demonstrate high thermal stability, and their 5% mass loss temperature was detected in the range from 357 °C to 434 °C. Differential scanning calorimetry measurements revealed that fluorenone derivatives were isolated as crystalline materials and formed molecular glasses. Compounds containing a 9-fluorenone moiety were found to have lower 5% weight loss, melting, glass transition, and crystallization temperatures than analogous compounds with an indene [1,2-b] fluorene moiety. Cyclic voltammetry revealed that the synthesized compounds demonstrate reversible oxidation and reduction processes. The values of ionization potentials of the compounds (5.06–5.42 eV) estimated from the voltamperograms were similar to those values obtained by the electron photoemission method in air (5.20–5.41 eV). Fluorenone derivatives with methoxy groups were found to have lower ionization potential values because of the oxygen of methoxy groups donor properties. Xerographic time of flight method showed that the solid layers of compounds having di(4-methoxyphenyl)amino moieties demonstrate bipolar charge transfer - drift mobilities of electrons and holes were recorded in the layers. Measurements of the absorption spectra revealed that the fluorenone derivatives were characterized by reversible electron transfer.

## Turinys

Lentelių sąrašas .....	8
Paveikslų sąrašas .....	9
Santrumpų ir terminų sąrašas .....	10
Įvadas.....	11
1. Literatūros apžvalga .....	12
1.1. Organinės optoelektronikos prietaisai.....	12
1.1.1. Organiniai šviesos diodai .....	12
1.1.2. Saulės elementai.....	14
1.1.3. Organiniai pH jutikliai.....	16
1.2. Organiniai puslaidininkiai .....	17
1.2.1. Metoksigrupių įtaka organinių puslaidininkių savybėms .....	18
2. Tiriamoji dalis.....	22
2.1. Medžiagos ir metodai .....	22
2.1.1. Medžiagos .....	22
2.1.2. Aparatūra .....	22
2.1.3. Eksperimentų aprašymas .....	24
2.2. Rezultatai ir jų aptarimas.....	27
2.2.1. Fluorenono darinių sintezė .....	27
2.2.2. Terminės savybės.....	29
2.2.3. Geometrinės struktūros ir molekulinės orbitalės .....	32
2.2.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės .....	35
2.2.5. Fotofizikinės savybės .....	38
3. Rekomendacijos .....	43
4. Darbuotojų sauga ir sveikata .....	45
Išvados .....	52
Literatūros sąrašas .....	53

## Lentelių sąrašas

<b>1 lentelė.</b>	Terminės charakteristikos.....	29
<b>2 lentelė.</b>	Junginių elektroninio giminingumo, HOMO/LUMO energijų ir jonizacijos potencialų vertės	36
<b>3 lentelė.</b>	Pavojingų cheminių medžiagų pavojingumo, atsargumo frazės, ženklavimas, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės .....	46
<b>4 lentelė.</b>	Apsaugos ženklų klasifikavimas .....	50



## Paveikslų sąrašas

<b>1 pav.</b>	Vieno sluoksnio organinio šviesos diodo schema .....	13
<b>2 pav.</b>	Įkrovos transportavimas .....	13
<b>3 pav.</b>	Daugiasluoksnio organinio šviesos diodo struktūra .....	14
<b>4 pav.</b>	Perovskitinių saulės elementų struktūros <sup>[51]</sup> .....	15
<b>5 pav.</b>	Rūgštis / bazės reguliuojama elektronų perdavimo disproporcija a) <b>BC</b> ir b) <b>TBA</b> <sup>[35]</sup> ..	17
<b>6 pav.</b>	<b>BTBT</b> struktūra .....	18
<b>7 pav.</b>	<b>BTBT</b> darinių struktūros <sup>[23]</sup> .....	18
<b>8 pav.</b>	Karbazolo su metoksigrupėmis struktūros .....	19
<b>9 pav.</b>	<b>CzBM-1</b> , <b>CzBM-2</b> ir <b>CzBM-3</b> struktūros .....	19
<b>10 pav.</b>	<b>CzPBM-2</b> ir <b>CzPBM-3</b> struktūros .....	20
<b>11 pav.</b>	Molekulines <b>4CzIPN</b> , <b>4CzIPn-MO</b> ir <b>4CzPhIPN-MO</b> struktūros.....	20
<b>12 pav.</b>	<b>AZO-III</b> ir <b>AZO-IV</b> struktūros.....	21
<b>13 pav.</b>	<b>VC1</b> ir <b>VC6</b> junginių sintezės schema .....	28
<b>14 pav.</b>	<b>VC3</b> ir <b>VC5</b> junginių sintezės schema .....	29
<b>15 pav.</b>	Junginių TGA kreivės.....	30
<b>16 pav.</b>	Junginių DSK kreivės.....	31
<b>17 pav.</b>	<b>VC1</b> , <b>VC3</b> , <b>VC5</b> ir <b>VC6</b> junginių teorinės geometrinės struktūros (DFT B3LYP/6-31G(d,p)) <sup>32</sup>	
<b>18 pav.</b>	<b>VC1</b> , <b>VC3</b> , <b>VC5</b> ir <b>VC6</b> junginių HOMO ir LUMO pagrindinėje būsenoje (DFT B3LYP/6-31G(d,p)).....	33
<b>19 pav.</b>	<b>VC1</b> , <b>VC3</b> , <b>VC5</b> ir <b>VC6</b> junginių molekulinės orbitalės (DFT B3LYP/6-31G(d,p)) .....	34
<b>20 pav.</b>	Susintetintų junginių voltamperogramos.....	35
<b>21 pav.</b>	Junginių <b>VC1</b> , <b>VC3</b> , <b>VC5</b> ir <b>VC6</b> elektronų fotoemisijos spektrai .....	36
<b>22 pav.</b>	Junginių <b>VC1</b> , <b>VC3</b> , <b>VC5</b> ir <b>VC6</b> sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio .....	37
<b>23 pav.</b>	Susintetintu junginių sugerties spektrai, išmatuoti kaip tirpiklį naudojant DCM .....	38
<b>24 pav.</b>	Susintetintu junginių teoriniai sugerties spektrai (TD-DFT B3LYP/6-31G(d,p)) .....	39
<b>25 pav.</b>	Susintetintų junginių sugerties spektrai, išmatuoti paveikiant junginius TFA ir NEt <sub>3</sub> .....	40
<b>26 pav.</b>	Junginys <b>VC1</b> : <b>A</b> : ištirpintas dichlormetane; <b>B</b> : paveiktas TFA; <b>C</b> : paveiktas NEt <sub>3</sub> ; ...	41
<b>27 pav.</b>	Susintetintų junginių elektronų paramagnetinio rezonanso spektrai, išmatuoti paveikiant junginius rūgštimi .....	41
<b>28 pav.</b>	Principinė 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono gamybos technologinė schema. A – adsorberis, E – ekstraktorius, D – džiovykla, F – filtras, R – reaktorius, T – talpykla, TP – tarpinis produktas, P – produktas, KR – kristalizatorius. ....	44

## Santrumpų ir terminų sąrašas

### Santrumpos:

- $^{13}\text{C}$  BMR – anglies branduolių magnetinis rezonansas  
 $^1\text{H}$  BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas  
 $\text{CDCl}_3$  – deuteriuotas chloroformas  
CT – krūvio pernaša  
CV – ciklinė voltamperometrija  
D – donoras  
d – dubletas  
DCM – dichlormetanas  
DF – uždelstoji fluorescencija  
DMF – dimetilformamidas  
DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija  
EA – elektroninis giminingumas  
EPR – elektronų paramagnetinis rezonansas  
EQE – išorinis kvantinis efektyvumas  
ETM – elektronus transportuojanti medžiaga  
HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė  
IP – jonizacijos potencialas  
 $\text{IP}_{\text{CV}}$  – jonizacijos potencialo vertė, nustatyta ciklinės voltamperometrijos metodu  
 $\text{IP}_{\text{EP}}$  – jonizacijos potencialo vertė, nustatyta elektronų fotoemisijos ore metodu  
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė  
MS – masių spektrometrija  
OLED – organinis šviesos diodas  
 $S_0$  – pagrindinė būseną  
 $S_1$  – pirmas singletinės sužadintos būsenos lygmuo  
STM – skyles transportuojanti medžiaga  
 $\text{TD}_{5\%}$  – temperatūra, kuriai esant fiksuojama 5 % medžiagos masės nuostolis  
TGA – termogravimetrinė analizė  
 $T_{\text{krist.}}$  – kristalizacijos temperatūra  
 $T_{\text{lyd.}}$  – lydymosi temperatūra  
TOF – kserografinis lėkio trukmės metodas  
 $T_{\text{st.}}$  – stiklėjimo temperatūra  
*XPhos* – 2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas  
 $\Phi_{\text{PL}}$  – fluorescencijos kvantinė išeiga

## Įvadas

Organinė optoelektronika yra sparčiai besivystanti sritis, intensyviai plėtojama viso pasaulio mokslininkų ir verslo atstovų. Lankstūs, itin ploni ir energiją taupantys optoelektronikos prietaisai ypač patrauklūs vartotojams. Tokių organinių šviesos diodų, saulės elementų ir tranzistorių gamybai yra naudojami organiniai puslaidininkiai. Šios medžiagos pasižymi plačiu savybių spektru, jų sluoksniams formuoti naudojamos nesudėtingos technologijos.

Organinių elektroaktyvių medžiagų naudojimas yra plačiai paplitęs, pavyzdžiui jos yra naudojamos saulės elementuose, kaip skylės pernešančios medžiagos [22], šviesos diodų struktūrose, kaip matricos [31] ar spinduoliai [56]. Konjuguotą  $\pi$  elektronų sistemą organinėse molekulėse užtikrina efektyvią krūvininkų pernašą [13]. Organiniai puslaidininkiai pasižymi skylių, elektronų arba abiejų krūvininkų pernaša. Puslaidininkiai galintys pernešti tik elektronus vadinami  $n$ -tipo arba elektroniniais puslaidininkiais. Tokio tipo puslaidininkiai pasižymi efektyvesniu elektronų judriu. Puslaidininkiai pernešantys tik skylės vadinami  $p$ -tipo arba skyliniais puslaidininkiais. Tokio tipo puslaidininkiams būdingos IP vertės, esančios 5,0 eV-6,0 eV intervale. Taip pat yra bipoliniai puslaidininkiai, pasižymintys subalansuota skylių bei elektronų pernaša [16]. Organiniai puslaidininkiai pasižymi unikaliomis fotofizikinėmis savybėmis, todėl atranda vis platesnį pritaikymą. Organinės elektroaktyvios medžiagos pritaikomos deguonies jutikliuose, nes deguonies aplinkoje vyksta tripletinių eksitonų sužadintos emisijos slopinimas. Taip pat atrandama organinių medžiagų, kurios yra jautrios vandenilio jonų koncentracijos pokyčiui ir yra naudojamos optiniuose pH jutikliuose.

Šio darbo metu buvo sumodeliuoti elektroaktyvūs fluorenono dariniai, turintys donorinius difenilamino arba di(4-metoksifenil)amino fragmentus. Remiantis publikuotais moksliniais rezultatais yra žinoma [32], kad metoksigrupės padidina vandenilinių jungčių, kurios formuojasi tarp molekulių metoksigrupės deguonies atomų ir gretimų molekulių vandenilio atomų, kiekį. Tokiu būdu metoksigrupių prijungimas prie molekulių padidina junginių terminį stabilumą, bei stiklėjimo temperatūrą. Taip pat metoksigrupės sumažina organinių puslaidininkių HOMO (*angl. Highest occupied molecular orbital* - HOMO) energijų vertės, tai palengvina skylių injekciją į šviesos diodo emisinį sluoksnį [11].

Šio darbo **tikslas** – susintetinti ir iširti naujus elektroaktyvius fluorenono darinius.

### Darbo uždaviniai:

1. naudojant akceptorinius 9-fluorenono ir indeno[1,2-b]fluoren-6,12-diono bei donorinius difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentus gauti donoras-akceptorius-donoras struktūros junginius;
2. išmatuoti susintetintų junginių termines, elektrochemines, fotofizikines ir fotoelektrines savybes;
3. įvertinti metoksigrupių įtaką susintetintų junginių savybėms;
4. sudaryti rekomenduojamą 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono gamybos technologinę schemą.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Organinės optoelektronikos prietaisai

Dėl santykinai mažos kainos ir unikalių savybių organiniai puslaidininkiai sulaukė didelio susidomėjimo. Pasaulyje ir Lietuvoje yra sparčiai vystomi organinių puslaidininkių tyrimai, bei komercializuojamos optoelektronikos technologijos. Organiniai saulės elementai pramoniniu mastu gaminami daugelyje kompanijų (Heliatek, Armor, Solarmer Energy, Optodot, t.t). Labai pažengusi yra šviesos diodų (*angl. Organic light emitting diode - OLED*) technologija, kuri leidžia kurti komerciškai patrauklius, energiją taupančius vaizduoklius <sup>[50]</sup>. Pietų Korėjos kompanija *LG Electronics* parodoje „*Integrated Systems Europe 2019*“ pristatė vienintelį tokį ekranų masyvą *LG OLED Falls*, kurį sudarė 88 lankstūs *Open Frame OLED* ekranai, kuriuos galima „apvynioti“ ant įvairių paviršių. Taip pat pademonstravo *LG OLED Signage* ekraną, kurio skaidrumas siekia 38 procentus dėl ko rodomi objektai atrodo sklandantys ore <sup>[55]</sup>. Tai tik keletas pavyzdžių apie sėkmingą organinių puslaidininkių panaudojimą unikaliems ir moderniems prietaisams gauti.

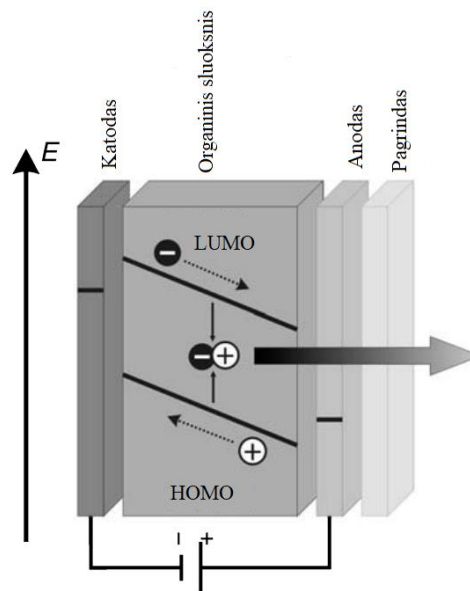
#### 1.1.1. Organiniai šviesos diodai

Šiuo metu gerai žinomų bei naudojamų šviesos diodų istorija prasidėjo šeštajame dešimtmetyje, kai pasauliui buvo pristatyti neorganiniai šviesos diodai. Neorganiniai šviesos diodai pasižymėjo ilgaamžiškumu bei efektyvumu, tačiau jų gamyba brangi <sup>[19]</sup>. Mokslininkai pradėjo ieškoti alternatyvų ir aštunto dešimtmečio pabaigoje buvo pristatyti pirmi našūs organiniai šviesos diodai <sup>[47]</sup>.

Organinių šviesos diodų technologijos augimas ekranų gamyboje per pastarąjį dešimtmetį buvo įspūdingas. Šiandien OLED ekranai užima didelę dalį rinkos, jų galima rasti visur, pavyzdžiui, išmaniuosiuose telefonuose, televizoriuose, išmaniuosiuose laikrodžiuose, monitoriuose, automobiliuose ar skaitmeniniuose fotoaparatuose. Tačiau tobulėjant technologijoms, didėja geresnių OLED medžiagų, padedančių pagerinti OLED ekranų energijos vartojimo efektyvumą ir skiriamąją gebą, poreikis. Nors raudonų ir žalių pikselių fosforescencinės medžiagos leido padidinti našumą, fluorescencinių medžiagų naudojimas mėlynam pikseliui vis dar riboja OLED ekranų efektyvumą. Šiuo metu raudonos ir žalios spalvos pikseliai gerokai lenkia mėlynus, o tai slypi skirtingose technologijose, naudojamose skirtingoms spalvoms. Yra trys pagrindiniai fotofiziniai mechanizmai, kurie yra svarbūs šviesos generavimui OLED: fluorescencija, fosforescencija ir termiškai aktyvinta uždelstoji fluorescencija (*angl. Thermally activated delayed fluorescence - TADF*). Tyrimai parodė daug patobulinimų, susijusių su mėlynųjų OLED efektyvumu, naudojant fosforescencines arba TADF medžiagas <sup>[2]</sup>.

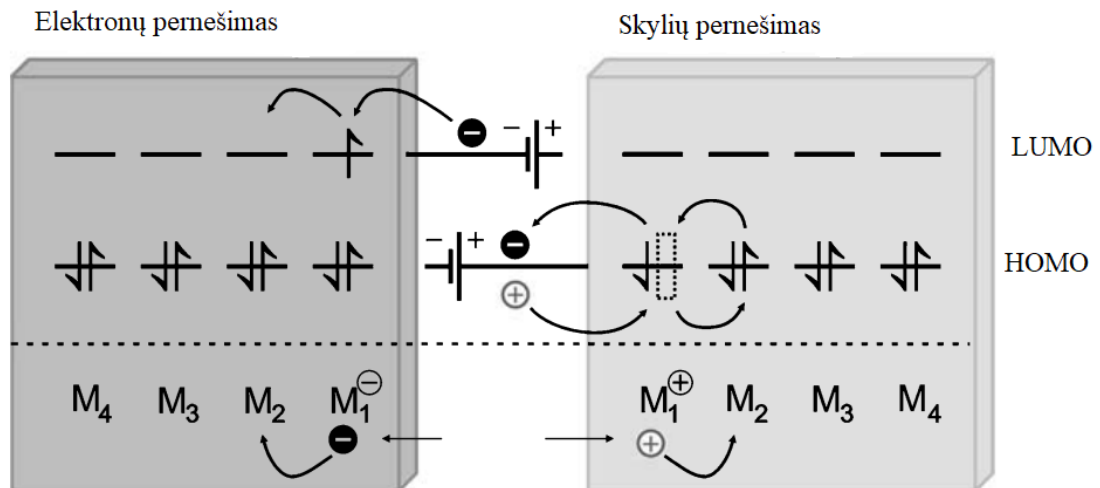
OLED įrenginiuose organiniai sluoksniai yra tarp dviejų elektrodų – anodo ir katodo. Organiniai sluoksniai įprastai susideda iš kelių sluoksnių, kiekvienas iš sluoksnių atlieka savo „vaidmenį“. Emisijos bangos ilgis priklauso nuo energijos skirtumo tarp molekulės sužadintos ir pagrindinės būsenų. Valdant draustinės juostos plotį tarp šių būsenų galima išgauti norimą emisijos spalvą <sup>[27]</sup>.

Įprastas vieno sluoksnio OLED sudarytas iš metalinio katodo (pvz., Ca, Al, Ba), organinio puslaidininkio sluoksnio, pernešančio elektronus ir skyles, bei anodo (pvz., skaidraus indžio oksido ir alavo oksido lydinio) esančio ant permatomo pagrindo (stiklo arba lankstaus polimero) <sup>[27]</sup>. Prietaiso struktūra pateikta **1 pav.** Organinis sluoksnis turi pasižymėti gera krūvininkų pernaša ir dideliu fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu <sup>[48]</sup>.



1 pav. Vieno sluoksnio organinio šviesos diodo schema

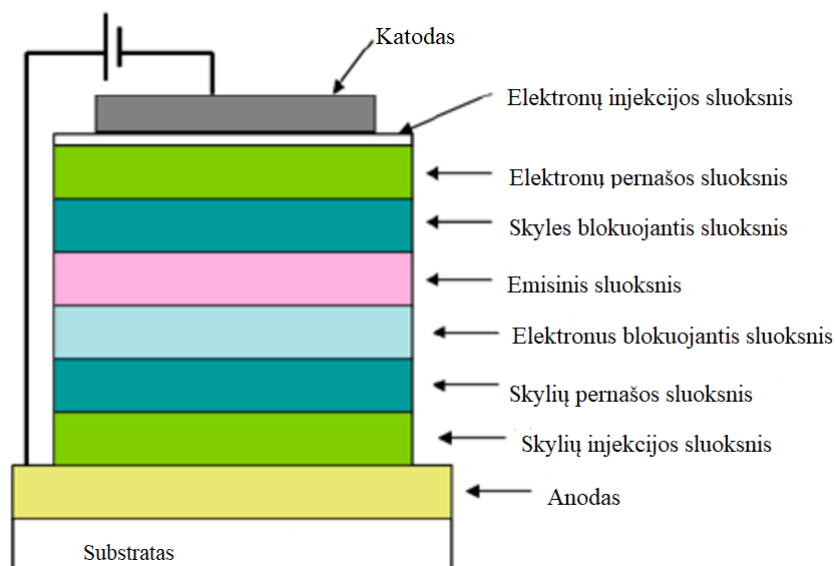
Organinio šviesos diodo emisiniame sluoksnyje susidūrus skylėms ir elektronams, teikiamiems iš anodo ir katodo, yra generuojama šviesa. Veikiant įtampai krūvininkai indukuojami į organinį sluoksnį. Šis elektronai ir skylės juda per sluoksnį peršokdamas nuo vienos molekulės į kitą, kol susiduria. Sandūros metu susiformuoja eksitonai, kuris rekombinuoja spinduliniu būdu generuodamas fotoną. Šis procesas yra vadinamas elektroluminescencija <sup>[27]</sup>. Skleidžiamo elektroluminescencijos spektro spalva priklauso nuo emisinės medžiagos draustinės juostos pločio.<sup>[2,16]</sup>



2 pav. Įkrovos transportavimas

Tačiau vieno sluoksnio organiniai šviesos diodai turi trūkumų, kurie pašalinami daugiasluoksniuose šviesos dioduose. Daugiasluoksnis prietaisas susideda iš emisijos sluoksnio, skylės transportuojančio sluoksnio, elektronų transportuojančio sluoksnio, elektronų injekcijos sluoksnio, skylių injekcijos sluoksnio, skylės blokuojančio sluoksnio, elektronų blokuojančio sluoksnio bei anodo ir katodo. Skylių injekcijos sluoksnis pasižymi žema HOMO lygmens energija, o elektronų injekcijos sluoksnis

pasižymi aukšta LUMO (*angl. Lowest unoccupied molecular orbital* - LUMO) lygmens energija. Šie sluoksniai atlieka pagalbinę funkciją, krūvininkams keliaujant į skylių ir elektronų pernašos sluoksnius. Efektyvi krūvininkų pernaša pagreitina skylių ir elektronų rekombinaciją. Skylių injekcijos sluoksnis turi pasižymėti aukštu skylių judriu ir aukšta stiklėjimo temperatūra. Siekiant užtikrinti OLED prietaiso efektyvų veikimą, reikia įvertinti tai, kad abiejų krūvininkų judrių vertės privalo būti artimos. Dėl šios priežasties yra įvedami elektronų bei skylių pernašos sluoksniai, kurie palengvina krūvininkų pernašą į emisinį sluoksnį <sup>[34,57]</sup>. Šie sluoksniai turi būti elektrochemiškai stabilūs ir pasižymėti aukšta, viršijančia 100 °C, stiklėjimo temperatūra <sup>[29,48]</sup>. Krūvininkus blokuojantys sluoksniai stabdo krūvininkus, kad jie nepatektų į kitus sluoksnius bei nepasiektų priešingo krūvio elektrodo, nes tai mažina prietaiso efektyvumą. Elektronus ir skyles blokuojantys sluoksniai stabdo krūvininkams nuo išplitimo kituose sluoksniuose taip užtikrinant rekombinacijos vyksmą tik emisiniame sluoksnyje. Prietaiso struktūra pateikta **3 pav.** Daugiasluoksnė OLED prietaiso struktūra: 1) palengvina krūvininkų pernašą; 2) užtikrina elektronų ir skylių rekombinaciją emisiniame sluoksnyje; 3) sumažina eksitonų gesinimo spartą. Daugiasluoksniai OLED prietaisai pasižymi dideliu efektyvumu ir šiuo metu yra dažniausiai naudojami <sup>[27,57]</sup>.



**3 pav.** Daugiasluoksnio organinio šviesos diodo struktūra

Be pritaikymo ekranuose, OLED taip pat yra stiprus kandidatas apšvietimo įrenginiams. Ši sėkmė gali būti siejama su patraukliomis organinių medžiagų liuminescencinėmis savybėmis ir perspektyviomis prietaisų gamybos technologijomis naudojant tirpalų liejimo metodus. Nepaisant didelės pažangos gerinant OLED vidinį kvantinį efektyvumą artimą 100 %, išorinis kvantinis efektyvumas vis dar atsilieka dėl nespindulinių būdu prarandamos energijos <sup>[28]</sup>.

### 1.1.2. Saulės elementai

Saulės elementai įgauna vis didesnę svarbą, nes elektros energijos suvartojimas didėja ir natūralūs iškastinio kuro ištekliai senka. Saulės celės (*angl. Solar Cells* - SC) - įtaisai, transformuojantys sugertos šviesos kvantą į elektros energiją. Saulės elementai buvo išrasti XIX amžiuje, tačiau pirmieji praktiniai fotovoltiniai saulės elementai buvo sukurti 1954 m., tačiau jų konversijos efektyvumas buvo tik apie 6 % <sup>[11,41]</sup>. SC klasifikuojamos į pirmos, antros ir trečios kartos saulės elementus.

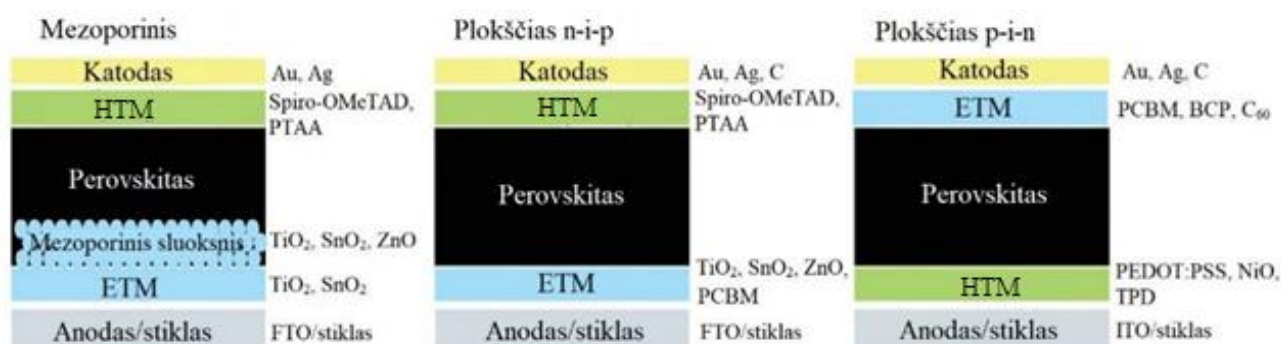
Pirmajai saulės elementų kartai priskiriami saulės elementai, kuriuose silicis yra naudojamas kaip puslaidininkinė medžiaga. Pats silicis pasižymi prastu elektronų judriu, dėl ko jis yra sumaišomas su

kitomis medžiagomis, pavyzdžiui, fosforą, taip pagerinant elektronų judrumą sluoksnyje. Fosforas kaip legiruojanti medžiaga naudojamas dėl to, kad jo atomai yra lengvai jonizuojami ir procesas reikalauja mažų energijos sąnaudų. Silicis su fosforo priemaisomis yra vadinamas n-tipo siliciu dėl esančių laisvųjų elektronų. Tokio tipo silicis vadinamas elektronų donoru. Taip pat silicis yra legiruojamas boru. Šis mišinys vadinamas p-tipu, nes turi laisvas skylės bei perneša teigiamą krūvį. Tokio tipo silicis vadinamas elektronų akceptoriumi [36,43].

Antrosios kartos saulės elementai taip pat vadinami plonasluoksniais saulės elementais. Šioje kartoje saulės elementai gaminami iš labai plonų, kelių mikrometrų, sluoksnių. Plonos plėvelės gali būti integruotos į lengvas ir lanksčias konstrukcijas. Yra trys pagrindiniai plonasluoksnių saulės elementų tipai, kurie buvo komercializuoti - amorfinio silicio, kadmio telūrido ir vario indžio galio selenido. Amorfinio silicio pagrindu, pagamintos saulės baterijos yra pigesnės tačiau jų trūkumas yra tas, kad jos yra mažiau efektyvios [43].

Trečiosios kartos saulės elementai skiriasi nuo pirmos bei antros kartos saulės elementų. Trečiosios kartos SC gaminamos iš įvairių nanomedžiagų, polimerų ir organinių dažiklių. Trečiosios kartos SC klasifikuojamos į organines, dažikliais sensibilizuotas, nanokristalines, polimerines bei perovskitines. Pažangiausi yra perovskitiniai saulės elementai. Tokie saulės elementai pasižymi: skaidrumu, paprastu gamybos procesu, ekonomišku, dideliu efektyvumu, ekologiškumu bei lankstumu [25,43]. Perovskitinio saulės elemento konversijos efektyvumas siekia 25 % [37].

Perovskitinius saulės elementus sudaro aktyvus perovskito sluoksnis, kuris yra išpraustas tarp ETM ir HTM, bei dviejų elektrodų, katodo ir anodo. Reikia, kad vienas iš elektrodų būtų skaidrus, pavyzdžiui, indžiu legiruotas alavo oksidas (*angl. Indium tin oxide* - ITO), fluoru legiruotas alavo oksidas (*angl. Fluorine doped tin oxide* - FTO) arba aliuminiu legiruotas cinko oksidas (*angl. Aluminum doped zinc oxide* - AZO). Perovskitinių saulės elementų struktūros skirstomos į (4 pav): mezoporinę, plokščią n-i-p ir plokščią p-i-n [51].



4 pav. Perovskitinių saulės elementų struktūros [51]

Pirmieji perovskito pagrindu pagaminti saulės elementai buvo mezoporinės struktūros. Šiuose saulės elementuose ant neorganinio ETM yra liejamas mezoporinis titano oksido (TiO<sub>2</sub>), alavo oksido (SnO<sub>2</sub>) arba cinko oksido (ZnO) sluoksnis. Tarp mezoporinio ir organinio HTM yra įterpiamas fotoaktyvus perovskitas. Dažnai kaip HTM medžiaga yra naudojamas ,2,2',7,7'-Tetrakis[N,N-di(4-metoksifenil)amino]-9,9'-spirobifluorenas (*spiro-OMeTAD*). Buvo nustatyta, kad mezoporinio sluoksnio storio sumažinimas gali padėti porų užpildymo procesui, susiformuoja tolygūs sluoksnis, ir taip padidinti prietaiso efektyvumą [30,51].

Mezoporinės struktūros saulės elementai pasižymi tokiais pranašumais kaip: mažesnės žaliavų kainos, paprastas gamybos procesas bei didelis energijos konversijos efektyvumas. Plokštieji perovskito saulės elementai n–i–p yra lengvai apdorojami, procesas vyksta žemose temperatūrose. P–i–n struktūros taip pat pasižymi paprastu gamybos procesu bei dideliu stabilumu, taip pat turi didelį pritaikymo potencialą lanksčiuose, didelio našumo fotovoltiniuose įrenginiuose. Plokšti p–i–n SC skiriasi nuo n–i–p saulės elementų elektros srovės tėkmės kryptimi [30,49].

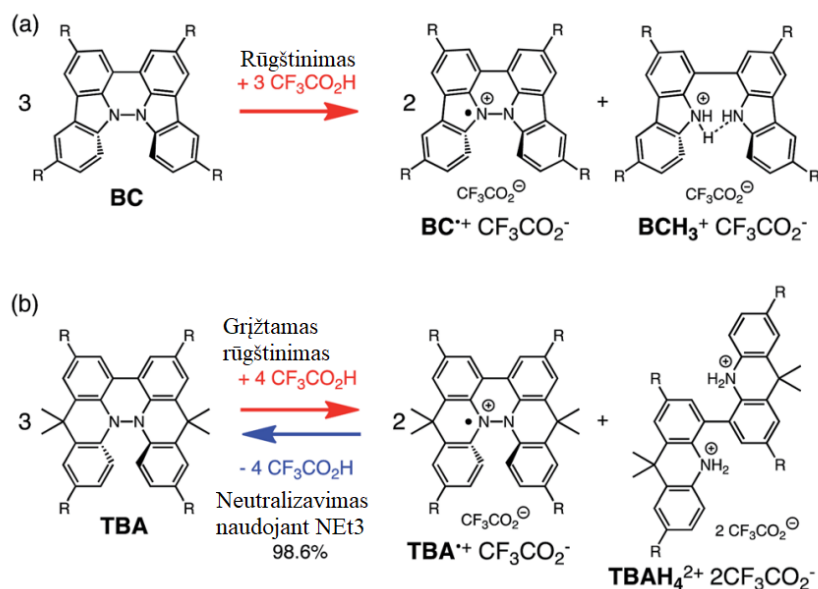
### 1.1.3. Organiniai pH jutikliai

Pramonės, farmacijos ir maisto pramonėje pH vertė yra labai svarbus parametras. Šiuo metu pH stiklinis elektrodas plačiai naudojamas pH verčių matavimui, nes turi platų matavimo diapazoną ir didelį tikslumą. Tačiau pH stiklo elektrodas turi trumpą tarnavimo laiką, be to yra jautrus elektromagnetinių bangų ir radijo dažnių trikdžiams. Optiniai pH jutikliai neseniai sulaukė didesnio tyrėjų ir vartotojų dėmesio dėl stabilumo ir platesnio pritaikymo. Optinių pH jutiklių veikimas pagrįstas medžiagos optinių savybių pokyčiu kintant vandenilio jonų koncentracija. Dažniausiai fiksuojamas absorbcijos arba emisijos pokytis.

Optiniai pH jutikliai yra integruojami į lanksčius optinius pluoštus, kurių skersmuo gali būti mažesnis nei  $<50 \mu\text{m}$ . Tokie pluoštai gali būti naudojami invaziniam įvairių audinių tyrimui. Optinis signalas gali būti perduodamas dideliu atstumu, kas ypač naudinga, jei mėginys yra nepasiekiamas ir yra nutolęs per šimtus metrų. V. Bhardwaj [6] su bendraautoriais aprašė optinio pH jutiklio panaudojimą optiniuose pluoštuose. Savo darbe mokslininkai pagrindinį dėmesį skyrė šviesos lūžio rodiklio pokyčiui kintant vandenilio jonų koncentracijai. Optinis pH jutiklio pluoštas buvo pagamintas naudojant zolio - gelio techniką. Norint pasiekti platų pH matavimų diapazoną, nuo 2 iki 13, buvo naudojami trys indikatoriai: bromfenolio mėlynas, krezolio raudonas ir chlorfenolio raudonas. Nustatyta, kad pagamintas prietaisas pasižymi dideliu jautrumu  $1,03 - 0,93 \text{ nm} / \text{pH}$  rūgštiniam ir šarminiam tirpalams [45,52].

Nors medžiagų, naudojamų optiniams pH jutikliams gaminti, kūrimas yra plėtojamas, bet rūgštims ir bazėms jautrios organinės medžiagos, pasižyminčios grįžtamuoju elektronų perdavimu, nebuvo gerai ištirtos. 2015 metais buvo aprašytas reiškinys, kai bikarbazolo (**BC**) ir tetrametilbiakridino (**TBA**) dariniai pasižymi elektronų disproporcionavimu veikiami rūgštis, sudarydami stabilius katijonradikalus. Reakcija, kurią sužadina rūgštis, užfiksuota bimolekulėse. **BC** ir **TBA** junginius veikiant rūgštimi vyksta N-N ryšio skilimas ir radikalų susidarymas. Buvo nustatyta, kad **TBA** atveju šie procesai yra grįžtami. Rūgštinį tirpalą neutralizavus baze, buvo gautos neutralios **TBA** molekulės. Šis atradimas suteikia naujas galimybes sintetinant rūgštims ir bazėms reguliuojamas organines elektronų pernašos sistemas, cheminius reagentus ar organines medžiagas.





5 pav. Rūgšties / bazės reguliuojama elektronų perdavimo disproporcija a) **BC** ir b) **TBA** [35]

Šie junginiai pasižymi kontrastingomis fotofizinėmis ir magnetinėmis savybėmis prieš ir po sąveikos rūgštimi. Nors **BC** ir **TBA** pasireiškė panašios disproporcijos reakcijos, buvo pastebėti keli skirtumai, o svarbiausias skirtumas yra reakcijos grįžtamumas. Nustatyta, kad **TBA** disproporcijos reakcija pasižymi dideliu grįžtamumu neutralizuojant baze, atkuriant **TBA** per atgalinį elektronų perdavimą ir N-N ryšio susidarymo reakciją. [35].

## 1.2. Organiniai puslaidininkiai

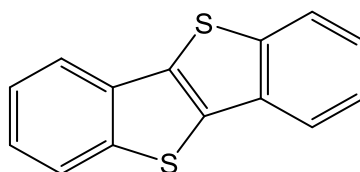
Palankios vyriausybės iniciatyvos, naujos taikymo sritys ir finansiškai stipresni klientai yra pagrindiniai veiksniai, skatinantys optoelektronikos prekių rinkos augimą. Pasaulinė organinės optoelektronikos pramonės gamybos apimtys 2019 m. siekė 46,1 mlrd. JAV dolerių ir tikimasi, kad iki 2027 m. pasieks net 159,1 mlrd. JAV dolerių [54]. Sparčiai besivystanti rinka sąlygoja naujų efektyvesnių medžiagų, su tam tikrų savybių deriniu, paiešką, kurios užtikrintų ilgesnį prietaisų veikimo laiką ir našumą. Norint pagerinti optoelektronikos prietaisų charakteristikas, yra kuriami ir sintetinami nauji organiniai puslaidininkiai.

Organiniai puslaidininkiai optoelektronikos prietaisuose naudojami kaip spinduoliai, matricos, skylės ir elektronus pernešančios medžiagos. Skylės transportuojančios medžiagos (*angl. Hole transporting material* - HTM) turi formuoti morfologiškai stabilius sluoksnius, pasižymėti geru skylių judriu ir tinkamais HOMO ir LUMO lygmenimis. Tradiciškai HTM molekulių struktūrose yra donoriai fragmentai (pvz., difenilamino, karbazolo ir kt.), nes jie pasižymi tokiais patraukliomis savybėmis kaip aukštu skylių judriu ir žemu jonizacijos potencialu. Taip pat, daugelis aromatinių amino darinių buvo naudojami veiksmingų skylių transportavimo sluoksnių formavimui. 4,4'-Bis[*N*-(1-naphthyl)-*N*-fenilamino]bifenilas (NPB) yra laikomas vienu iš sėkmingiausių HTM ir daugiausia naudojamas organiniuose įrenginiuose dėl savo aukšto krūvininkų judrio ( $8,8 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1}$ ), gerų plevėdaros savybių, skaidrumo ir lengvai suderinamo HOMO lygmeniu (5,4 eV) su anodu [42].

HTM sluoksnis yra prie anodo, o ETM (*angl. Electron transporting material* - ETM) prie katodo. Dažniausiai pramonėje naudojamos ETM medžiagos yra **batofenantrolinas** [33], **8-hidroksichinolino aliuminis** [21] bei **batokuprinas** [12].

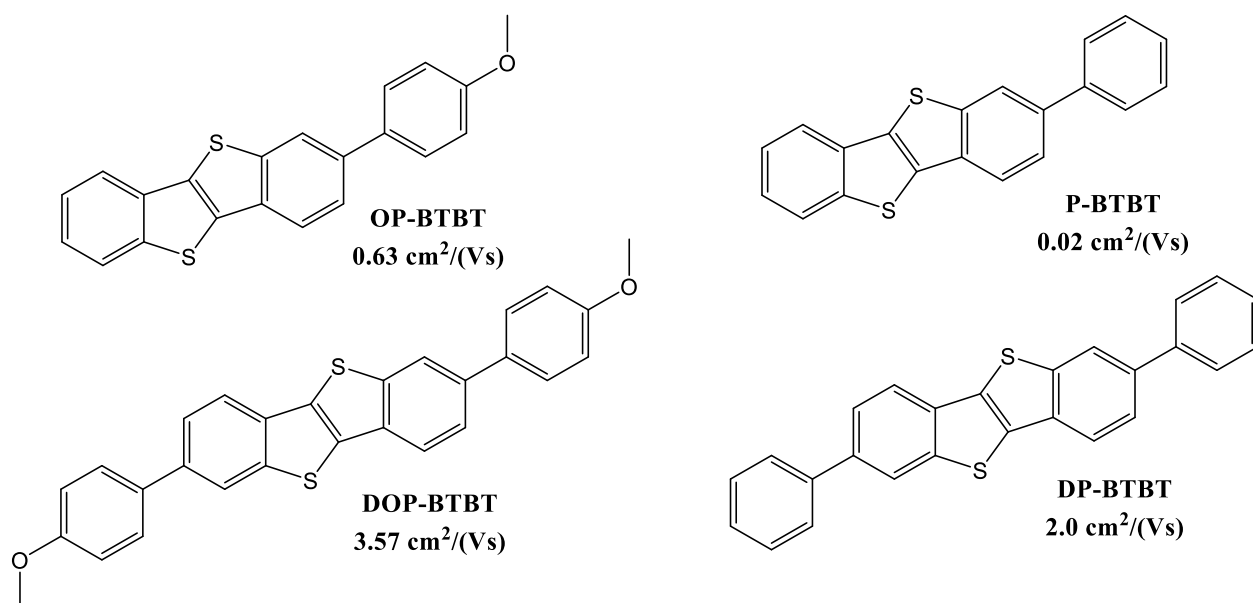
### 1.2.1. Metoksigrupių įtaka organinių puslaidininkių savybėms

Pastaraisiais dešimtmečiais yra intensyviai plėtojama naujų organinių puslaidininkių sintezė. Pasiiekta pažanga leido sukurti organines elektroaktyvias medžiagas, kurių krūvininkų judris viršija  $1 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , kas yra daugiau nei amorfinio silicio <sup>[20]</sup>. Fenil[1]benzothieno[3,2-b][1]benzotiofenas (**BTBT**) (**6 pav.**) yra vienas iš efektyviausių krūvininkus transportuojančių organinių puslaidininkių. **BTBT** molekulės, dėl stiprios tarpmolekulinės sąveikos vyraujančios tarp sieros atomų ir konjuguotos  $\pi$  elektronų sistemos, geba formuoti tvarkingus sluoksnius, kas užtikrina efektyvias krūvininkų pernašos savybes. Taip pat **BTBT** dariniai pasižymi stabilumu aplinkos sąlygomis, dėl žemo aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės energetinio lygmens <sup>[1,5,23]</sup>.



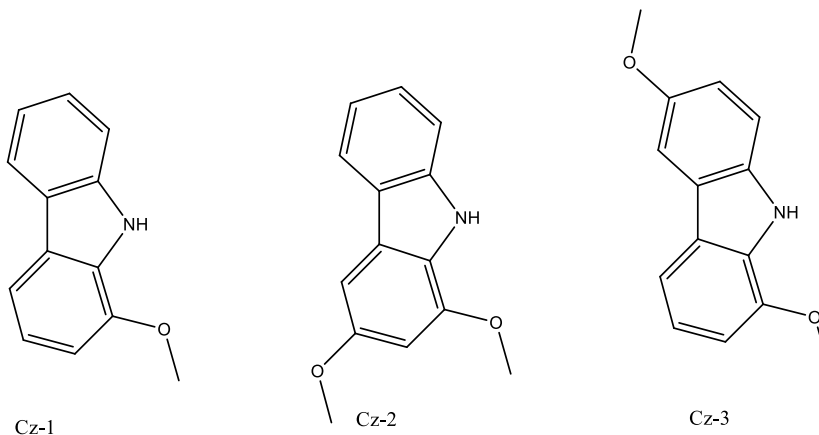
6 pav. BTBT struktūra

H. Meng su bendraautoriais <sup>[18,23]</sup> parodė, kad metoksigrupių prijungimas prie molekulių gali būti perspektyvi strategija, siekiant pagerinti organinių puslaidininkių savybes. Buvo tiriami organiniai plonasluoksniai tranzistoriai, kurių aktyvaus sluoksnio formavimui buvo panaudoti **OP-BTBT** ir **DOP-BTBT** junginiai (**7 pav.**). Nustatyta, kad metoksigrupės sumažino **OP-BTBT** ir **DOP-BTBT** jonizacijos potencialą iki 5,53 eV ir 5,49 eV. Šios vertės buvo artimos darbinio elektrodo, pagaminto iš aukso, jonizacijos potencialui (5,1 eV) ir lėmė varžos sumažėjimą tarp aktyvaus sluoksnio ir elektrodo. Junginių **OP-BTBT** ir **DOP-BTBT** fotofizikiniai ir morfologiniai tyrimai parodė, kad metoksigrupės sudaro papildomus tarpmolekulinius ryšius tarp molekulių, kurie sustiprina formuojamų sluoksnių izotropines savybes. Dėl šios priežasties organiniai plonasluoksniai tranzistoriai pagaminti iš **OP-BTBT** ir **BOP-BTBT**, turinčių metoksigrupes, pasižymėjo aukštesniais skylių judriais nei prietaisai pagaminti iš **BTBT** analogų be metoksigrupių (**6 pav.**) <sup>[1]</sup>.



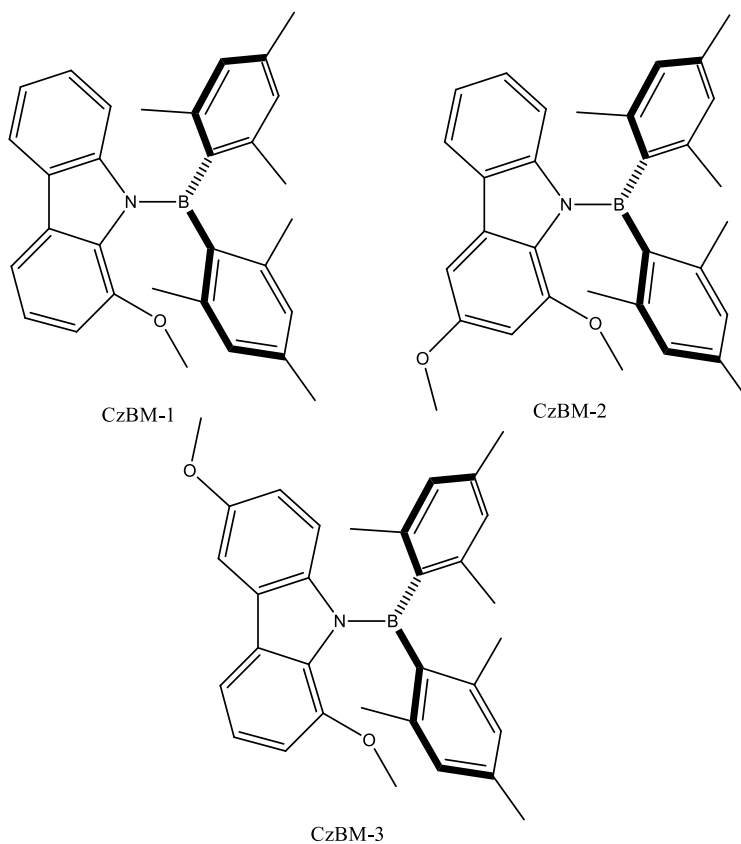
7 pav. BTBT darinių struktūros <sup>[23]</sup>

Siekiant junginiuose užtikrinti efektyvią termiškai aktyvintą uždelstą fluorescenciją buvo susintetinti pradiniai karbazolo darniai, turintys metoksigrupes skirtingose padėtyse – **Cz-1**, **Cz-2** ir **Cz-3** (8 pav.). Metoksigrupių prijungimu buvo siekiama padidinti junginių elektronų donorines savybes ir sukurti suvaržytą molekulinę struktūrą [15].



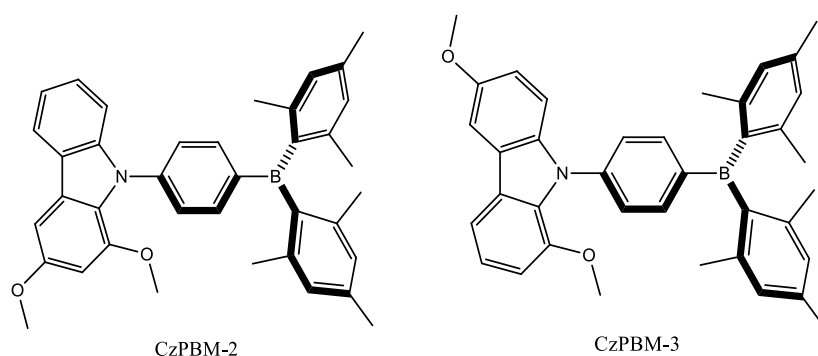
8 pav. Karbazolo su metoksigrupėmis struktūros

Tada šie donoriai buvo prijungiami prie aromatinių boro pakaitų **CzBM-1**, **CzBM-2** ir **CzBM-3** (9 pav.).



9 pav. CzBM-1, CzBM-2 ir CzBM-3 struktūros

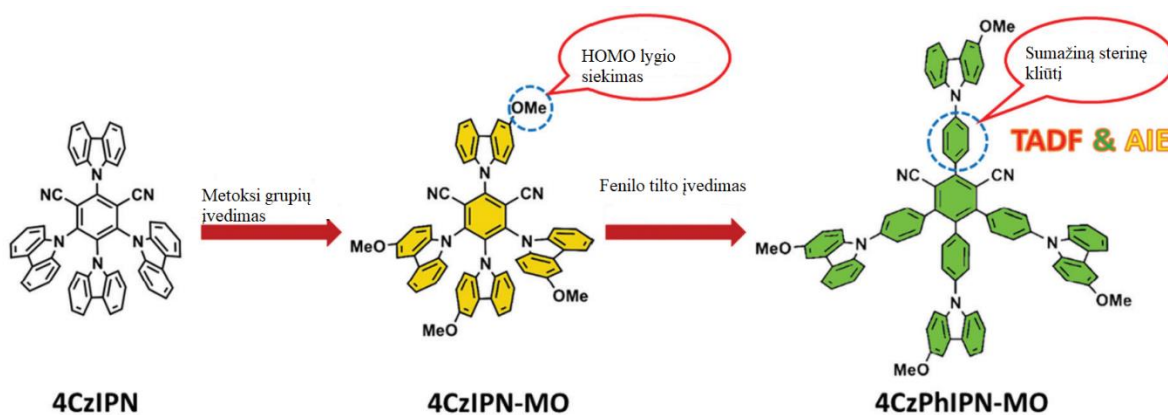
Taip pat, tarp aromatinio boro pakaito ir karbazolo buvo įvestas fenilo tiltelis ir gautos **CzPBM-2** ir **CzPBM-3** (10 pav.) medžiagos [15].



10 pav. CzPBM-2 ir CzPBM-3 struktūros

Atlikti **CzBM-1**, **CzBM-2**, **CzBM-3**, **CzPBM-2** ir **CzPBM-3** absorbcijos ir fotoluminescencijos matavimai skirtinguose tirpikliuose parodė, kad visi junginiai pasižymi solvatochromizmu, kurį sukelia krūvio pernaša tarp donoro ir akceptoriaus. Remiantis fotoluminescencijos gyvavimo trukmės eksperimentu, visi anksčiau išvardinti junginiai pasižymi uždelstą fluorescencija, kuri būdinga TADF efektui. Nustatyta, kad analogiškos medžiagos be metoksigrupių neturi TADF savybių. Eksperimentiniai rezultatai demonstruoja fragmentų erdvinio suvaržymo ir pakaitų donorinių savybių svarbą atgalinei interkombinacinei konversijai ir uždelstos fluorescencijos vyksmui. Be to, šie junginiai buvo naudojami kaip spinduoliai OLED gamyboje, jų elektroluminescencijos bangos ilgis apima regioną nuo 444 nm iki 468 nm. OLED prietaisai su **CzBM-2** ir **CzPBM-3** spinduoliais parodė maksimalų išorinį kvantinį efektyvumą, atitinkamai 12,5 % ir 13,3 %, patvirtindami metoksigrupių pakaitalų gebėjimą gerinti TADF charakteristikas. Susintetinti junginiai rodo potencialą kuriant itin efektyvius mėlynus TADF spinduolius [15].

Junginiai pasižymintys TADF ir agregacijos sukeltos emisijos padidėjimu (*angl. Aggregation-induced emission - AIE*) yra pageidautini dėl didelio efektyvumo, mažo prietaisų našumo kritimo prie didesnių srovių ir nebrangios OLEDų gamybos. Modifikavus **4CzIPN** karbazolo fragmentą metoksigrupėmis, junginiuose **4CzIPN-MO** ir **4CzPhIPN-MO** buvo fiksuojamas AIE efektas [46].

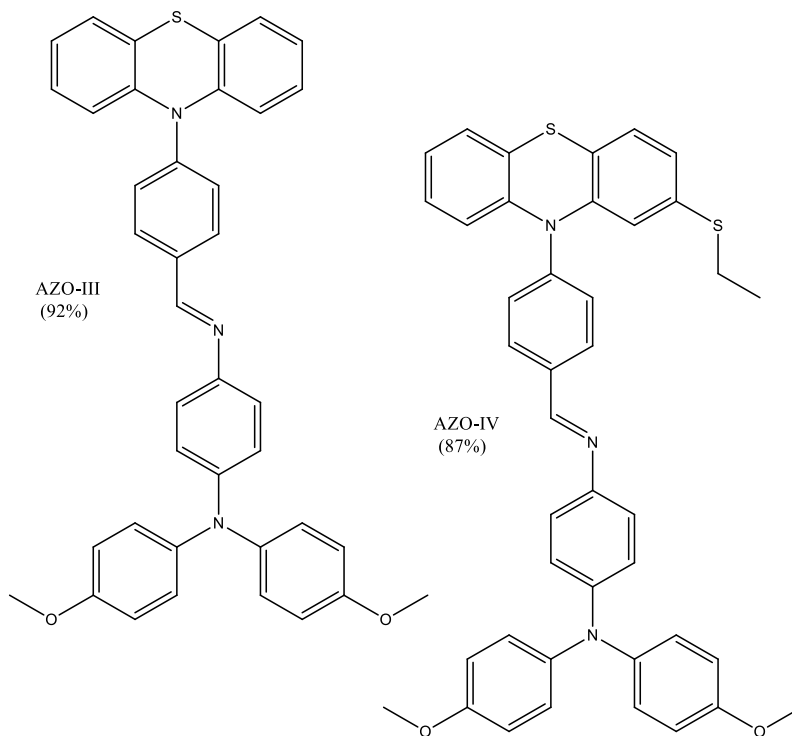


11 pav. Molekulines **4CzIPN**, **4CzIPN-MO** ir **4CzPhIPN-MO** struktūros

Nustatyta, kad susintetinto **4CzPhIPN-MO** struktūra užtikrina mažą skylių injekcinį barjerą, slopina neradiacinį skilimą ir padidina sluoksnio fotoluminescencijos kvantinį efektyvumą. **4CzPhIPN-MO** gryno sluoksnio  $\Phi_{PL}$  ( $\Phi_{PL}$  - fluorescencijos kvantinė išieiga) yra didesnis už legiruoto sluoksnio 4,4'-

di(9*H*-karbozol-9-il)-1,10-bifenilo (CBP) matricijoje. OLED, sudaryto iš **4CzPhIPN-MO** emisinio sluoksnio, rodo puikias elektroluminescencijos charakteristikas 45,1 cd A<sup>-1</sup>, 36,0 lm W<sup>-1</sup> ir 14,5 %. Dar svarbiau, kad išorinio kvantinio efektyvumo (*angl. External Quantum Efficiency - EQE*) sumažėjimo vertės yra labai mažos, 3,8 % ir 3,9 %, atitinkamai esant 100 cd m<sup>-2</sup> ir 1000 cd m<sup>-2</sup> šviesiui. Tai yra vienas iš geriausių EQE rezultatų iš nelegiruotų TADF OLEDų. Palyginimui prietaiso, pagaminto iš **4CzIPN-MO** legiruoto CBP matricijoje, elektroluminescencijos charakteristikos buvo gautos panašios (rodo 44,2 cd A<sup>-1</sup>, 16,9 lm W<sup>-1</sup> ir 16,2 %), bet buvo fiksuojamas stiprus EQE sumažėjimas prie didesnių šviesio reikšmių. Galima daryti išvada, kad TADF ir AIE fenomenų derinimas molekulėse yra efektyvi strategija kuriant našius ir stabilius nelegiruotus OLED [46].

Daugumos didelio efektyvumo perovskitinių saulės elementų (*angl. Perovskite solar cells-PSC*) gamyboje yra naudojami toksiški chlorinti tirpikliai (pvz., *o*-dichlorobenzenas arba chlorobenzenas), skirti skylių pernašos medžiagų apdorojimui ir perovskitinio sluoksnio formavimui. Siekiant sumažinti su aplinka ir sveikata susijusius pavojus, labai pageidautina plėtoti HTM ir PSC gamybos procesus naudojant nehalogenintus tirpiklius. Siekiant išspręsti šią problemą buvo susintetinti du fenotiazino dariniai su azometino tilteliu **AZO-III** ir **AZO-IV** ir išbandytos kaip HTM medžiagos. Junginiai buvo gauti naudojant paprastą Schiffo bazių reakciją [40].



12 pav. AZO-III ir AZO-IV struktūros

Apdorojus šiuos HTM nehalogenintais tirpikliais, **AZO-IV** pagrindu padarytas prietaisas parodė našumą siekiantį 11,62 %. Tokia PSC pasižymėjo dideliu hidrofobiškumu (vanduo CA = 91,96°) ir labai maža gamybos kaina 9,03 \$/g. Kita vertus, elementas su **AZO-III** kaip HTM parodė puikų stabilumą, išlaikydamas 75 % savo pradinio našumo po 6 mėnesių saugojimo 30% santykinės drėgmės aplinkoje. Nepaisant mažesnio **AZO-III** ir **AZO-IV** pagrindu pagamintų PSC našumo (atitinkamai 9,77 ir 11,62 %), palyginti su Spiro-OMeTAD pagrindu pagamintu etaloniniu prietaisu (18,63 %), jos pasižymi žymiai mažesniais sąnaudomis, geru stabilumu, ekologiška sinteze bei gamyba, kas daro šias medžiagas gana konkurencingas HTM medžiagų rinkoje [40].

## 2. Tiriamoji dalis

### 2.1. Medžiagos ir metodai

#### 2.1.1. Medžiagos

- 2,8 Dibromoindeno[1,2-b] fluoren-6,12-dionas ( $C_{20}H_8BrO_2$ , 98 %, TCI);
- 2-Dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas ( $C_{33}H_{51}P$ ,  $\geq 97$  %, Fluorochem);
- 9-Fluorenonas ( $C_{13}H_8O$ , 98 %, Sigma-Aldrich);
- Deuterintas chloroformas ( $CDCl_3$ , 99,8 %, Sigma-Aldrich);
- Di(4-metoksifenil)aminas ( $C_{14}H_{15}NO_2$ , 99 %, Sigma-Aldrich);
- Dichlormetanas ( $CH_2Cl_2$ , 99 %, Eurochemicals);
- Difenilaminas ( $C_{12}H_{11}N$ , 99 %, Labochema);
- Etilacetatas ( $C_4H_8O_2$ , 99,9 %, Eurochemicals);
- Ferocenas ( $(C_5H_5)_2Fe$ , 98 %, Sigma-Aldrich);
- Heksanas ( $C_6H_{14}$ , 99,8 %, Eurochemicals);
- Natrio chloridas (NaCl, Eurochemicals);
- Natrio *tret*-butoksidas ( $C_4H_9NaO$ , 97 %, Sigma-Aldrich);
- *N*-Bromsukcinimidas ( $C_4H_4BrNO_2$ , 98 %, Fluorochem);
- Sieros rūgštis ( $H_2SO_4$ ,  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich);
- Tetrabutilamonio heksafluorfosfinas ( $C_{16}H_{36}F_6NP$ , 97 %, Fluorochem);
- Toluenas ( $C_7H_8$ , 99 %, Eurochemicals);
- Trietilaminas ( $(C_2H_5)_3N$ ,  $\geq 99$  %, Sigma-Aldrich);
- Trifluoracto rūgštis ( $CF_3COOH$ , 99 %, Sigma-Aldrich);
- Tris(dibenzilidenacetono)dipaladis ( $C_{51}H_{42}O_3Pd_2$ , 97 %, Sigma-Aldrich);

Tirpikliai esant poreikiui buvo gryninami bei džiovinami naudojant standartinius aprašytus literatūroje metodus <sup>[17]</sup>.

#### 2.1.2. Aparatūra

##### Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrai gauti naudojantis *Waters ZQ 2000* masės spektrometru. Spektrai užrašyti atmosferos slėgyje cheminės jonizacijos būdu APCI+, bandinių paėmimo konuso įtampa 20 V.

##### Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

$^1\text{H}$  BMR ir  $^{13}\text{C}$  BMR spektrai užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz,  $^1\text{H}$  ir 101 MHz,  $^{13}\text{C}$ ) spektrometru, kaip tirpiklį naudojant deuterintą chloroformą ( $\text{CDCl}_3$ ). Bandiniuose vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis. Matavimus atliko organinės sintezės katedros tyrėja dr. Greta Račkauskienė.

### **Termogravimetrinė analizė (TGA)**

Junginių bandinio masės nuostolio priklausomybė nuo temperatūros buvo registruota naudojant *Mettler Toledo TGA/SDTA 8G1<sup>e</sup>* įrangą. Matavimai atlikti azoto aplinkoje, kaitinimo greitis – 20 °C/min. Tyrimą atliko polimerų chemijos katedros tyrėjai dr. J. Simokaitienė ir dr. Eigirdas Skuodis.

### **Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)**

Junginių DSK kreivės užrašytos *Q100 TA DSC* aparatu. Bandiniai buvo kaitinami registruojant lydymosi signalą, atšaldomi, bei vėl kaitinami. Kaitinimo greitis – 10 °C/min. Tyrimą atliko polimerų chemijos katedros tyrėjas dr. Eigirdas Skuodis.

### **Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV)**

Bandinių praskiestų tirpalų ( $10^{-5}$  M) absorbcijos spektrai regimojoje ir ultravioletinėje srityje užrašyti *Perkin Elmer Lambda 25* spektrometru. Matavimuose kaip tirpiklis buvo naudotas dichlormetanas.

### **Ciklinė voltamperometrija (CV)**

Matavimai atlikti naudojant *Autolab PGSTA20* įrangą su trijų elektrodų cele, kurią sudarė standartinis platinos, darbinis anglies, bei lyginamasis  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  elektrodai. Eksperimentai vykdyti sauso dichlormetano tirpale kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio heksafluorfosfiną (0,1 M). Tyrimas buvo atliktas inertinėje argono aplinkoje, kambario temperatūroje, matavimai kalibruoti naudojant standartinę ferocenas/ferocenas<sup>+</sup> ( $\text{Fc}/\text{Fc}^+$ ) redokso sistemą.

### **Elektronų fotoemisijos ore metodas**

Jonizacijos potencialui nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu naudojant užgarintus organinių junginių sluoksnius. Matavimus atliko polimerų chemijos katedros tyrėjas dr. D. Volyniuk.

### **Kompiuterinės chemijos skaičiavimai**

Kvantinės chemijos skaičiavimai atlikti naudojant *Gaussian 16* programinį paketą. Skaičiavimai buvo vykdyti pasitelkus tankio funkcionalo teoriją (DFT) ir nestacionariąją tankio funkcionalo teoriją (TD-DFT) su hibridiniu funkcionalu B3LYP.

### **Krūvininkų dreifinis judris**

Krūvininkų dreifinis judris nustatytas lėkio trukmės metodu (TOF). Daugiasluoksnis ITO/tiriamasis junginys/Al bandinys buvo gautas sluoksnius užgarinus. Krūvininkui generavimui naudojamas lazerio *Nd:YAG* impulsas (impulso trukmė – 25ps, bangos ilgis – 355 nm). Prijungus įtampą ir trumpu šviesos impulsu fotogeneravus krūvininkus, stebimas srovės impulsas, iš kurio nustatomas krūvininkų judris. Matavimus atliko polimerų chemijos katedros tyrėjas dr. D. Volyniuk.

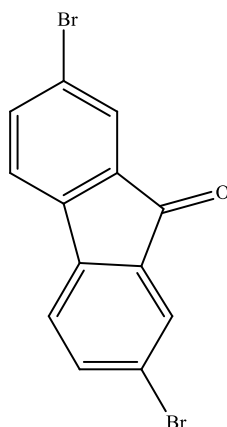
## Elektronų paramagnetinis rezonansas (EPR)

Elektronų paramagnetinio rezonanso tyrimas buvo atliktas naudojant spektrometrą ELEXSYS 560 (Bruker). Prietaiso darbo režimas tolydžiosios bangos (CW). Temperatūros sritis: 3,8 – 300 K; Programuojamas vienos ašies goniometras, kurio valdymo preciziškumas 1/8 deg. Tarptautinis jautrio standartas: S/N 2500:1. Absoliutusias jautris:  $1,2 \times 10^9$  spin/G. Moduliavimo dažnio intervalas: 80 – 200 000 Hz. Amplitudės skyra: 27 bit pavieniam praėjimui. Matavimus atlikto Vilniaus universiteto Fizikos fakulteto Bendrosios fizikos ir spektroskopijos katedros tyrėjas Doc. Dr. Arūnas Maršalka.

### 2.1.3. Eksperimentų aprašymas

#### 2,7-Dibrom-9-fluorenonas

Šio junginio sintezė atlikta pagal literatūros sąrašė įvardintą metodiką [7]



#### 2,7-Bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenonas (VC1)

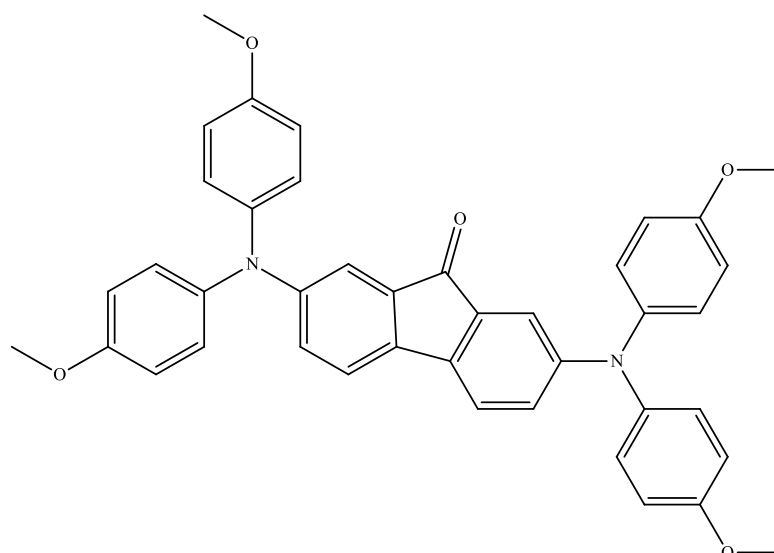
2,7-Dibrom-9fluorenonas (0,30 g, 0,89 mmol), dimetoksifenilaminas (0,50 g, 2,2 mmol) ir natrio *tret*-butoksidas (0,31 g, 3,2 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,06 g, 0,07 mmol) ir *Xphos* (0,12 g, 0,26 mmol) sudedami į kolbą. Tuomet sulašinama 15 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys pakartotinai degazuojamas ir pripildomas argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 1 val. Reakcijos pabaiga fiksuojama naudojant plonasluoksne chromatografiją. Reakcijos mišinys supilamas į 200 ml vandens ir ekstrahuojamas naudojant dichlormetaną. Tirpikliai pašalinami naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas gryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:8. Produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano ir heksano mišinį. Junginio **VC1** gauta 0,32 g (išeiga 57 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,09 (s, 2H), 7,06 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 6,95 (d, *J* = 8,6 Hz, 8H), 6,86 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,75 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H), 3,72 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 194,15, 156,12, 148,89, 140,43, 136,66, 135,62, 126,62, 125,51, 119,93, 116,70, 114,88, 77,35, 77,04, 76,72, 55,53.

MS (APCI+, 20 V); 634,45 ([M]<sup>+</sup>, 100 %).





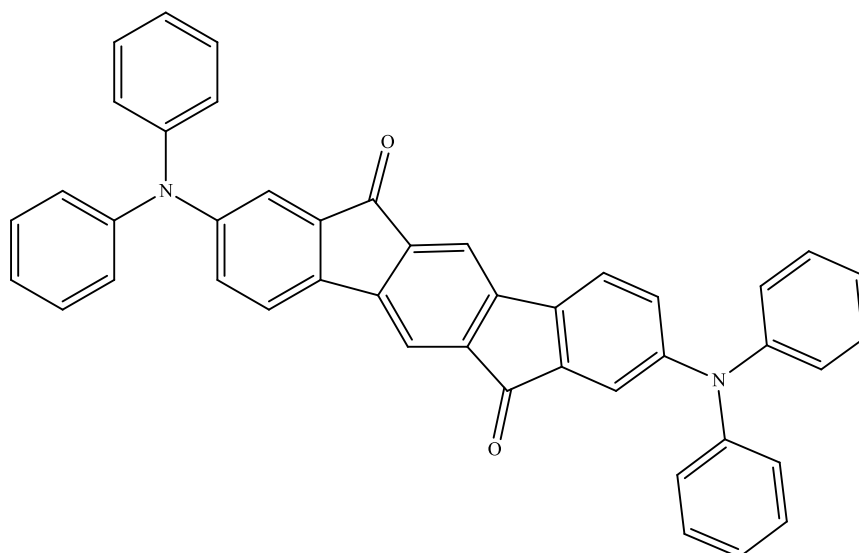
### 2,8-Bis(fenilamino)indeno[1,2-b]fluoreno-6,12-dione VC3

2,8-Dibromoindeno[1,2-b]fluorenas (0,30 g, 0,69 mmol), difenilaminas (0,24 g, 1,4 mmol), natrio *tret*-butoksidas (0,26 g, 2,7 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,05 g, 0,05 mmol) ir *Xphos* (0,10 g, 0,22 mmol) sudedami į kolbą. Tuomet sulašinama 15 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys pakartotinai degazuojamas ir papildomas argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 1 val. Reakcijos pabaiga fiksuojama naudojant plonasluoksne chromatografiją. Reakcijos mišinys supilamas į 200 ml vandens ir ekstrahuojamas naudojant dichlormetaną. Tirpikliai pašalinami naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas gryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:8. Produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano ir heksano mišinį. Junginio **VC3** gauta 0,22 g (išeiiga 52 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,62 (s, 2H), 7,37–7,33 (m, 3H), 7,33–7,25 (m, 9H), 7,19–7,13 (m, 2H), 7,13–7,06 (m, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 193,03, 193,03, 149,48, 146,91, 145,19, 139,58, 136,47, 135,40, 129,62, 128,07, 125,04, 123,97, 121,24, 118,70, 115,25.

MS (APCI+, 20 V); 616,28 ([M]<sup>+</sup>, 100 %).



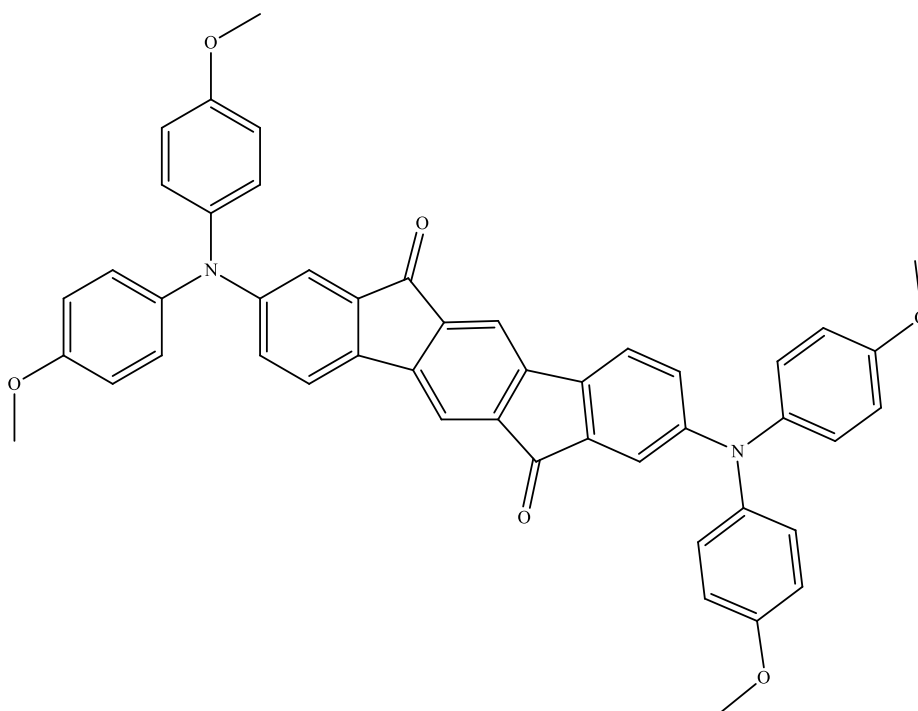
## 2,8-Bis(bis(4-metoksifenil)amino)indeno[1,2-b]fluoreno-6,12-dione VC5

2,8-Dibromoindeno[1,2-b]fluorenas (0,30 g, 0,69 mmol), dimetoksifenilaminas (0,32 g, 1,4 mmol), natrio *tert*-butoksidas (0,26 g, 2,7 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,05 g, 0,05 mmol) ir *Xphos* (0,10 g, 0,22 mmol) sudedami į kolbą. Tuomet sulašinama 15 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys pakartotinai degazuojamas ir pripildomas argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 1 val. Reakcijos pabaiga fiksuojama naudojant plonasluoksne chromatografiją. Reakcijos mišinys supilamas į 200 ml vandens ir ekstrahuojamas naudojant dichlormetaną. Tirpikliai pašalinami naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas gryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant etilacetato ir heksano mišinį santykiu 1:8. Produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano ir heksano mišinį. Produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano ir heksano mišinį. Junginio VC5 gauta 0,37 g (išeiga 56 %).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 7,48 (s, 2H), 7,16 (dd, *J* = 16,2, 8,0 Hz, 4H), 6,99 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H), 6,91 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 6,78 (d, *J* = 8,8 Hz, 8H), 3,74 (s, 12H).

<sup>13</sup>C NMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ: 156,55, 150,25, 139,91, 127,08, 124,69, 121,00, 115,76, 115,01, 114,90, 55,54.

MS (APCI+, 20 V); 736,49 ([M]<sup>+</sup>, 100 %).



## 2,7-Bis(difenilamino)-9-fluorenonas (VC6)

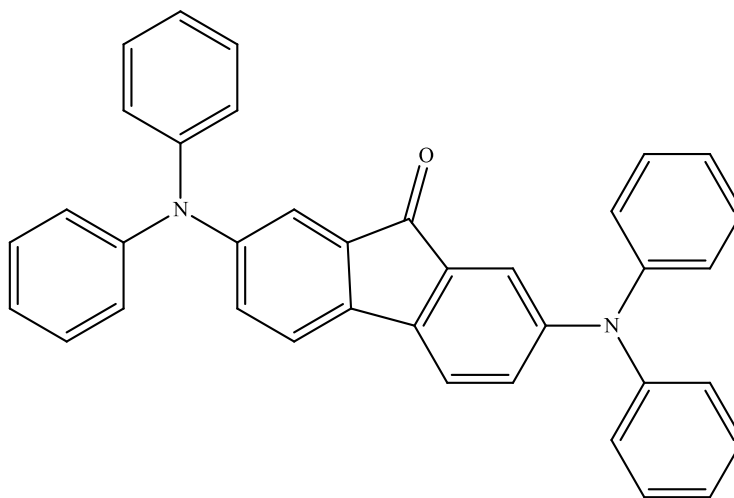
2,7-Dibrom-9fluorenonas (0,30 g, 0,89 mmol), difenilaminas (0,37 g, 2,2 mmol), natrio *tert*-butoksidas (0,34 g, 3,6 mmol), Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,07 g, 0,07 mmol) ir *Xphos* (0,13 g, 0,28 mmol). sudedami į kolbą. Tuomet sulašinama 15 ml bevandenio tolueno. Reakcijos mišinys pakartotinai degazuojamas ir pripildomas argono dujų. Reakcija vykdoma 90 °C temperatūroje 1 val. Reakcijos pabaiga fiksuojama naudojant plonasluoksne chromatografiją. Reakcijos mišinys supilamas į 200 ml vandens ir ekstrahuojamas naudojant dichlormetaną. Tirpikliai pašalinami naudojant vakuuminę distiliavimo įrangą. Produktas gryninamas skysčių chromatografijos metodu kaip eliuentą naudojant etilacetato ir

heksano mišinį santykiu 1:8. Produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano ir heksano mišinį. Junginio **VC6** gauta 0,19 g (išeiga 53 %).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 7,25 (s, 2H), 7,21 (s, 2H), 7,20–7,16 (m, 8H), 7,05 (d,  $J = 4,6$  Hz, 2H), 6,99 (dd,  $J = 17,8, 7,7$  Hz, 12H).

$^{13}\text{C}$  NMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$ : 193,51, 148,31, 147,19, 138,13, 135,82, 129,49, 129,36, 128,68, 124,61, 123,47, 120,42, 119,51.

MS (APCI+, 20 V); 514,31 ( $[\text{M}]^+$ , 100 %).



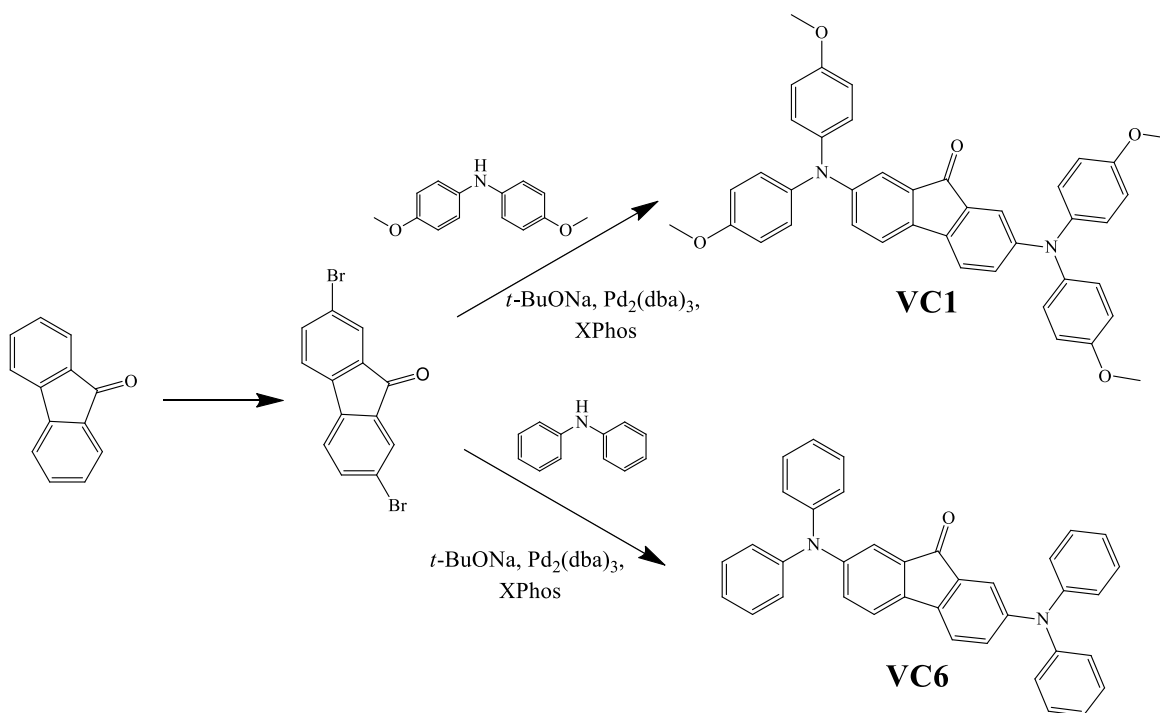
## 2.2. Rezultatai ir jų aptarimas

### 2.2.1. Fluorenono darinių sintezė

Paladis yra plačiai naudojamas pereinamasis metalas katalitinėse reakcijose tiek laboratorijose, tiek ir pramonėje. Tą lėmė didelė organinių reakcijų įvairovė bei nesudėtingos sintezės sąlygos. Organinių puslaidininkų sintezėje yra dažnai naudojama Buchvald-Hartwig reakcija, kurios metu gaunamas C-N ryšys <sup>[8][3]</sup>. Naudojant paladžio katalizatorių, reakcija vyksta tarp arilhalogenidų ir pirminių ar antrinių arilaminų. Dažnai tokiu metodu akceptoriniai (A) arilhalogenidų fragmentai yra prijungiami prie donorinių (D) arilaminų. Gauti elektroaktyvūs junginiai naudojami prietaisuose kaip spinduoliai, krūvininkus pernešančios medžiagos arba matricos.

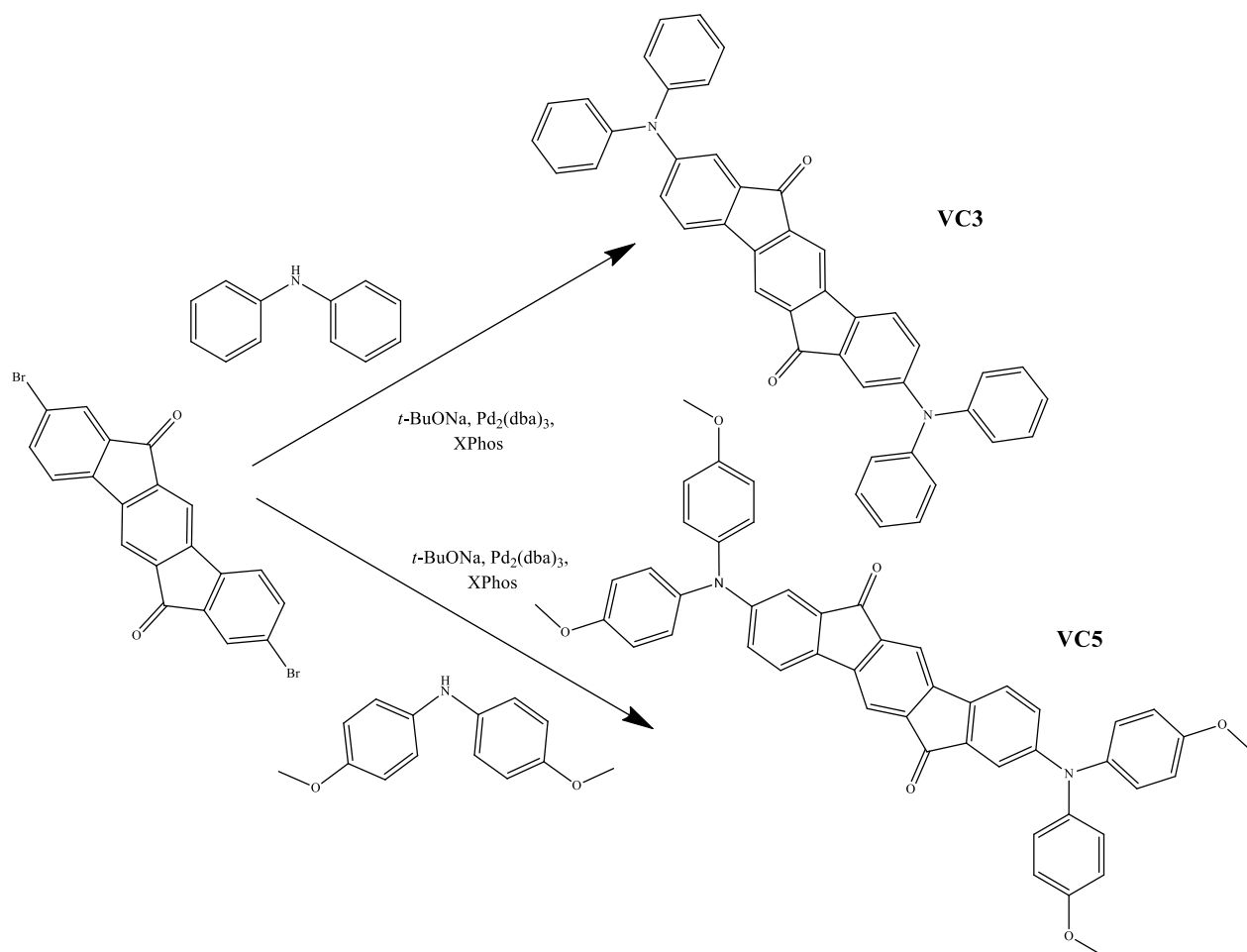
Tiksliniai produktai, turintys akceptorinį 2,7-dibrom-9fluorenono ir donorinius dimetoksifenilamino **VC1** ir difenilamino **VC6** fragmentus, buvo susintetinti atlikus dviejų pakopų sintezę **13 pav.**

Akceptorinis fragmentas 2,7-dibrom-9fluorenonas susintetintas pirmos pakopos metu. 9-Fluorenonas ištirpinamas koncentruotoje sieros rūgštyje 0 °C laipsnių temperatūroje. Į tirpalą porcijomis sudedamas *N*-bromosukcinimidas. Po 3 val. plonasluoksne chromatografija nustačius reakcijos pabaigą, reakcijos mišinys supilamas į vandenį su ledu. Gautos geltonos spalvos nuosėdos nufiltruojamos, praplaunamos acetonu ir išdžiovinamos. Antros stadijos metu vykdoma Buchwald-Hartwig kryžminio kopuliavimo reakcija, naudojant paladžio  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  katalizatorių ir *Xphos* ligandą. Jos metu prie akceptorinio 2,7-dibrom-9fluorenono fragmento buvo prijungtos donorinės grupės ir gauti galutiniai junginiai: **VC1** ir **VC6**. Junginių struktūros patvirtinamos  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR bei MS metodais. Junginių **VC1** ir **VC6** sintezės schema pateikta **13 pav.**



13 pav. VC1 ir VC6 junginių sintezės schema

VC3 ir VC5 junginių sintezė buvo vykdoma naudojant komercinį junginį – 2,8-dibromoindeno[1,2-b]fluoreną. Junginiai buvo gauti analogišku metodu kaip ir VC1 ir VC6. Reakcija vykdoma pagal Buchwald-Hartwig kryžminio kopuliavimo metodiką, naudojant paladžio katalizatorių ir *Xphos* ligandą. Junginių VC3 ir VC5 sintezės schema pateikta 14 pav.



14 pav. VC3 ir VC5 junginių sintezės schema

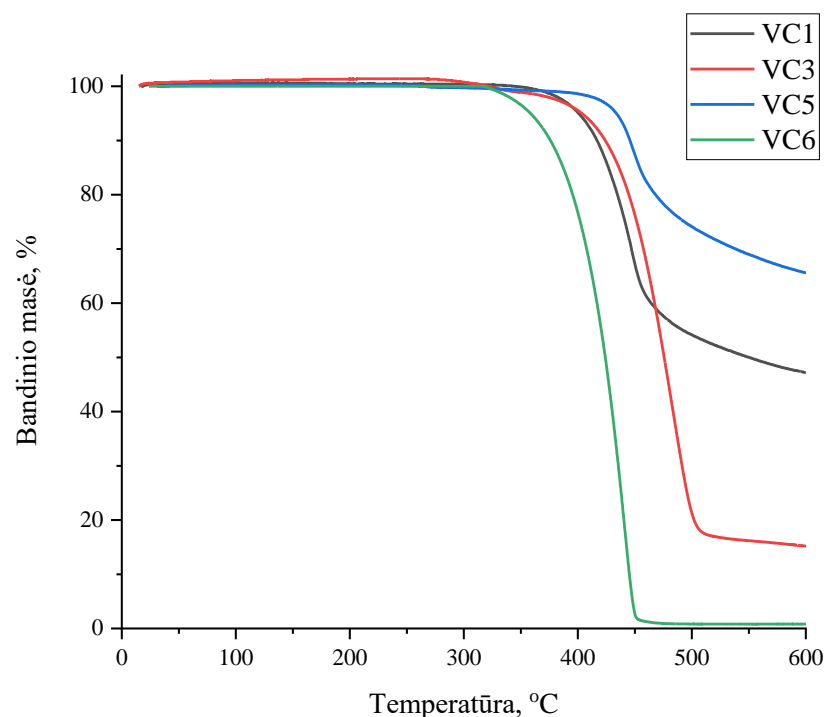
Susintetintų junginių VC1, VC3, VC5 ir VC6 struktūros buvo patvirtintos  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR spektroskopijos ir bei MS spektrometrijos metodais.

### 2.2.2. Terminės savybės

Susintetintų junginių VC1, VC3, VC5 ir VC6 temperatūros poveikio sukelti morfologiniai ir faziniai virsmai tirti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (*angl. Differential scanning calorimetry - DSK*) metodu. Termogravimetrinės analizės (*angl. Thermal gravimetric analysis - TGA*) metodu buvo nustatyti junginių 5 % masės nuostoliai. Junginių 5 % masės nuostoliai ir fazinių bei morfologinių virsmų temperatūros pateiktos 1 lentelėje.

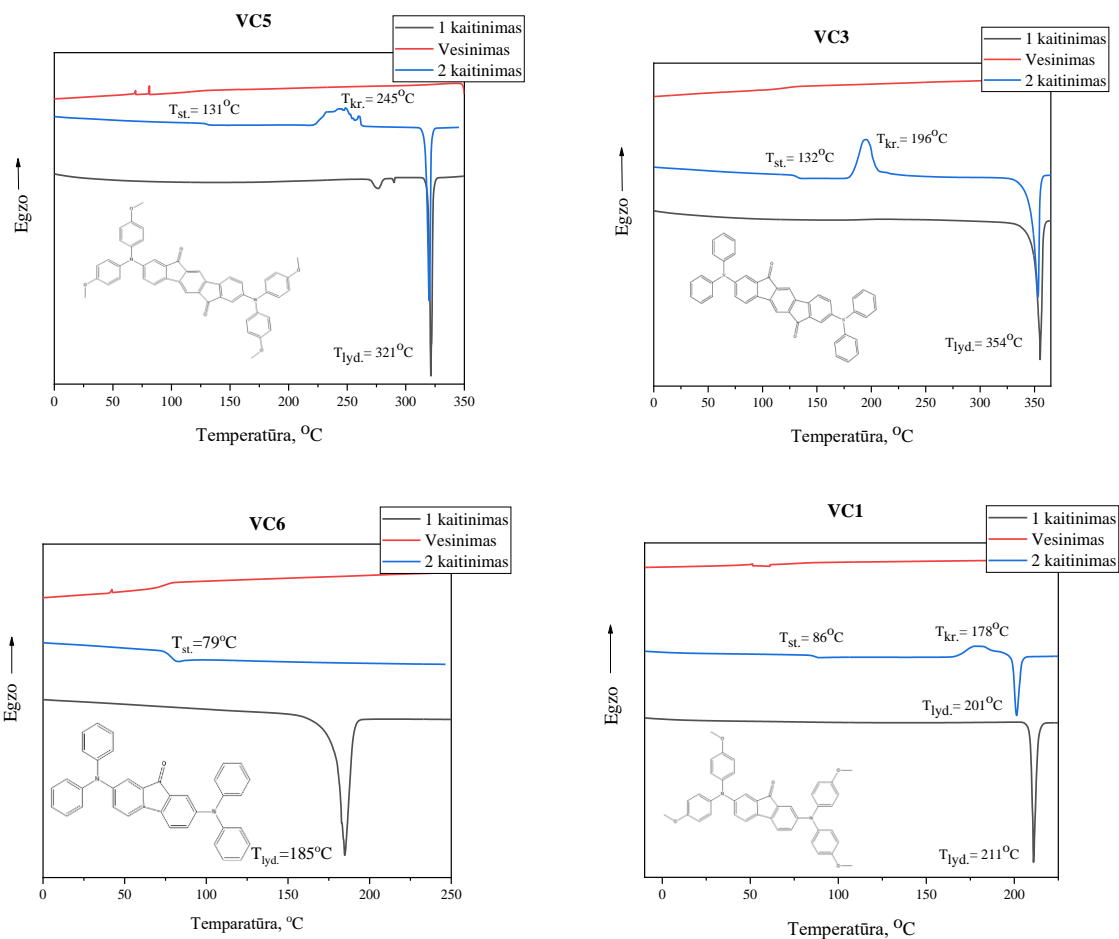
1 lentelė. Terminės charakteristikos

Junginys	$T_{\text{lyd}}$ , °C	$T_{\text{kr}}$ , °C	$T_{\text{st}}$ , °C	$T_{\text{D-5\%}}$ , °C
VC1	201/211	178	86	401
VC6	185	-	79	357
VC5	321	245	131	434
VC3	354	196	132	403



**15 pav.** Junginių TGA kreivės

Analizuojant gautas termogravimetrines kreives, buvo vertintos junginių 5 % bandinio masės nuostolio temperatūros ( $T_{D-5\%}$ ). Nustatyta, kad visi susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų 5 % masės nuostolių temperatūros yra intervale nuo 357 °C iki 434 °C. Junginiai **VC1** ir **VC5**, turintys savo struktūroje metoksigrupes, pasižymi aukštesniu terminiu stabilumu nei jų analogai **VC3** ir **VC6**, neturintys metoksigrupių. **VC1** ir **VC5** junginių didesnis terminis stabilumas gali būti paaiškinamas tuo, kad metoksigrupės geba formuoti tarpmolekulinius vandenilinius ryšius. Vandenilis ryšys yra silpna sąveika, tačiau jai nutraukti reikia papildomos energijos, t.y. aukštesnės temperatūros. Junginio **VC6** termogravimetrinė kreivėje stebimas bandinio masės sumažėjimas iki nulio, todėl galima daryti prielaidą, jog vyko **VC6** sublimacija, o ne destrukcija.

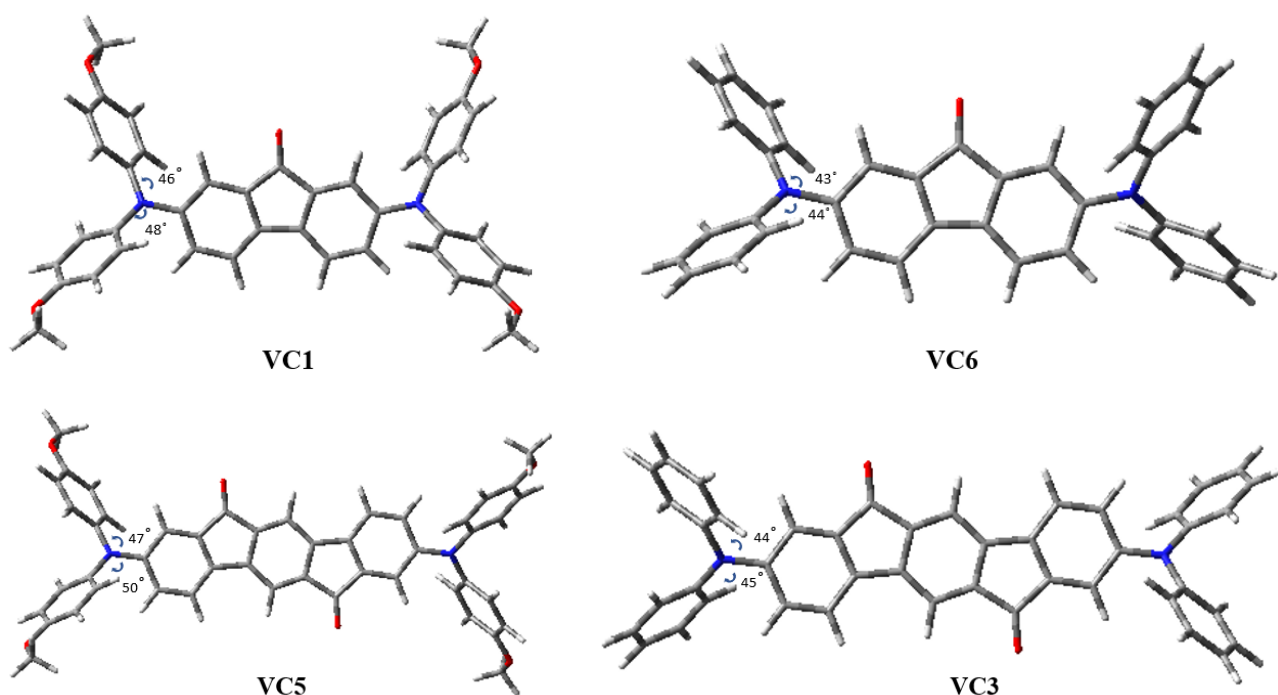


16 pav. Junginių DSK kreivės

Visi susintetinti junginiai **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** buvo išgryninti kaip kristalinės medžiagos. Pirmojo kaitinimo metu junginys **VC1** išsilydė esant  $211^{\circ}\text{C}$  temperatūrai, šaldant lydalą sudarė stiklą. Antrojo kaitinimo metu buvo fiksuojamas virsmas stiklas-skystis. Tuomet keliant temperatūrą **VC1** išsikristalino ir išsilydė esant  $201^{\circ}\text{C}$ . Skirtingas junginio **VC1** lydymosi temperatūras ( $T_{lyd}$ ) galima paaiškinti susidariusiomis skirtingomis kristalo modifikacijomis. Junginio **VC6** atveju, pirmo kaitinimo metu buvo stebimas lydymasis, o šaldant ir antro kaitinimo metu buvo fiksuojama tik stiklėjimo temperatūra ( $T_{st}$ ). Pastebėta, kad junginio **VC1**, turinčio metoksigrupes,  $T_{lyd}$  ir  $T_{st}$  yra aukštesnės nei jo analogo **VC6**. Abu junginiai **VC3** ir **VC5** DSK eksperimento metu parodė tuos pačius fazinius ir morfologinius virsmus. Pirmo kaitinimo metu junginiai išsilydė **VC3** ir **VC5**, atitinkamai ties  $354^{\circ}\text{C}$  ir  $321^{\circ}\text{C}$  temperatūra. Šaldant jų lydalai suformavo stiklą. Antro kaitinimo metu buvo stebima kristalizacija su kristalizacijos temperatūromis ( $T_{kr}$ )  $196^{\circ}\text{C}$  ir  $245^{\circ}\text{C}$ , atitinkamai **VC3** ir **VC5**. Tęsiant matavimą ir keliant temperatūrą abiejų junginių kristalai išsilydė. Nustatyta, kad didesnės molekulinės masės junginių **VC3** ir **VC5** lydymosi, stiklėjimo ir kristalizacijos temperatūros yra aukštesnės nei junginių **VC1** ir **VC6**. Visi susintetinti junginiai parodė, kad šaldant jų lydalus geba formuoti stiklą. Ši savybė turi didelį potencialą tolimesniame junginių pritaikyme prietaisuose, kadangi organiniai puslaidininkiai turi sudaryti stabilus amorfinius sluoksnius.

### 2.2.3. Geometrinės struktūros ir molekulinės orbitalės

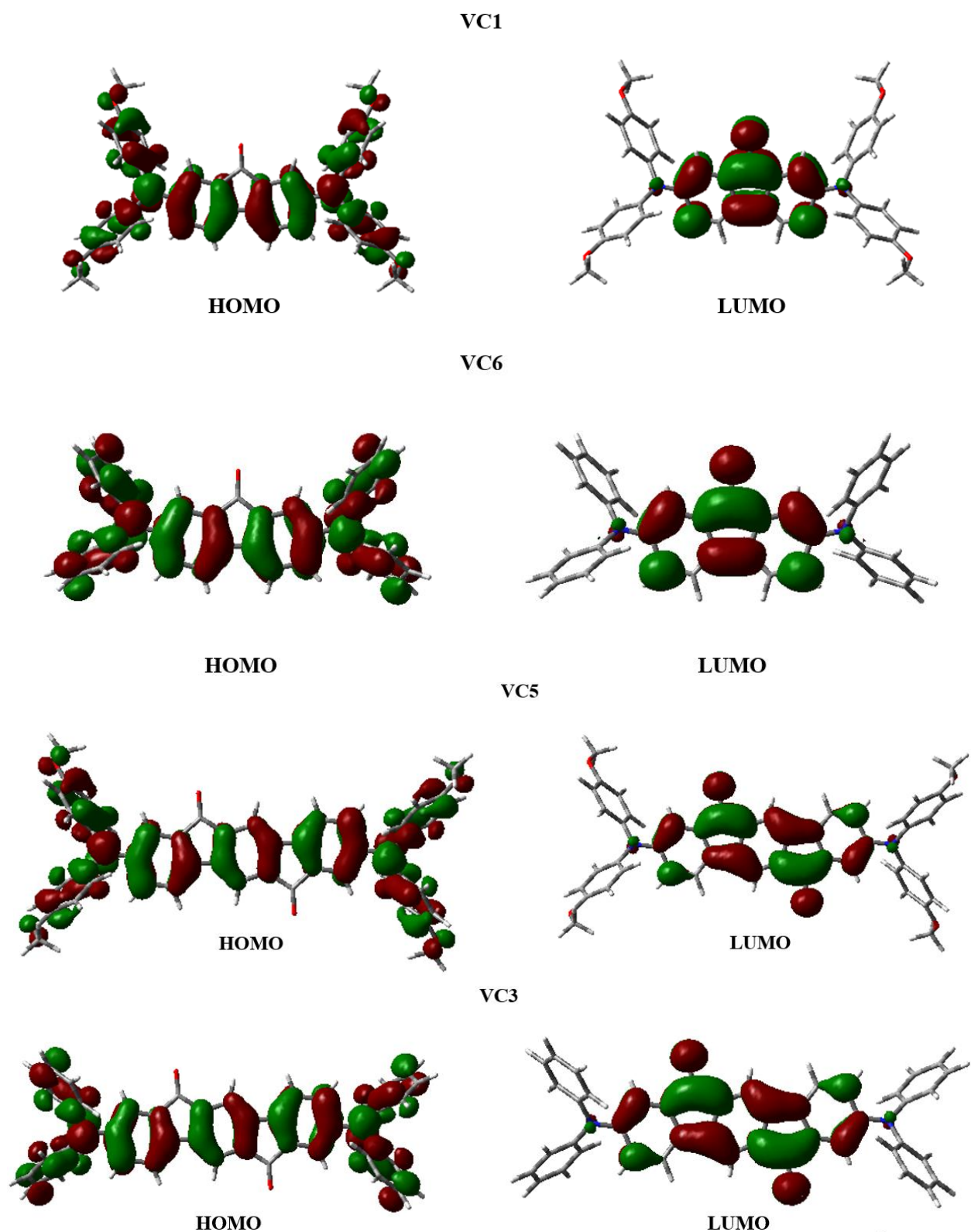
Susintetintų junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** teorinės geometrijos, elektronų pasiskirstymas molekulėse bei molekulių orbitalių energijos buvo paskaičiuotos taikant kompiuterinės chemijos metodus. Teoriniai skaičiavimai buvo atlikti pasitelkiant tankio funkcionalo teoriją (*angl. Density Functionl Theory* - DFT), hibridinį funkcionalą B3LYP ir bazinį rinkinį 6-31G(d,p). Nustatyta, kad akceptoriniai fluorenono ir indeno[1,2-b]fluoreno-6,12-diono fragmentai yra plokšti. Apskaičiuoti donorinių difenilamino ir di(4-metoksifenil)amino fragmentų dvisieniai kampai tarp fenilo žiedo plokštumų ir C-N-C ryšio išsidėsto intervale 43° - 50°. Nustatyta, kad kompiuterinių skaičiavimų būdu gauti dvisieniai kampai yra panašūs į eksperimentinius trifenilamino kampus [38]. Metoksigrupės, prikabintos prie fenilo fragmento, neturi įtakos analizuojamo kampo dydžiui.



17 pav. **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** junginių teorinės geometrinės struktūros (DFT B3LYP/6-31G(d,p))

**VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** junginiuose HOMO orbitalėse elektronų tankis pasiskirsto po visą molekulės struktūrą. Junginiuose **VC1** ir **VC5** elektronai lokalizuojasi ant metoksigrupių deguonies atomo. Pastebėta, kad visuose junginiuose HOMO lygmenyje nėra elektronų tankio ant fluorenono bei indeno[1,2-b]fluoreno-6,12-diono deguonies atomų. **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** junginiuose LUMO orbitalėse elektronai lokalizuojasi fluorenono bei indeno[1,2-b]fluoreno-6,12-diono fragmentuose ir maža dalimi ant donorinių fragmentų azoto atomų.

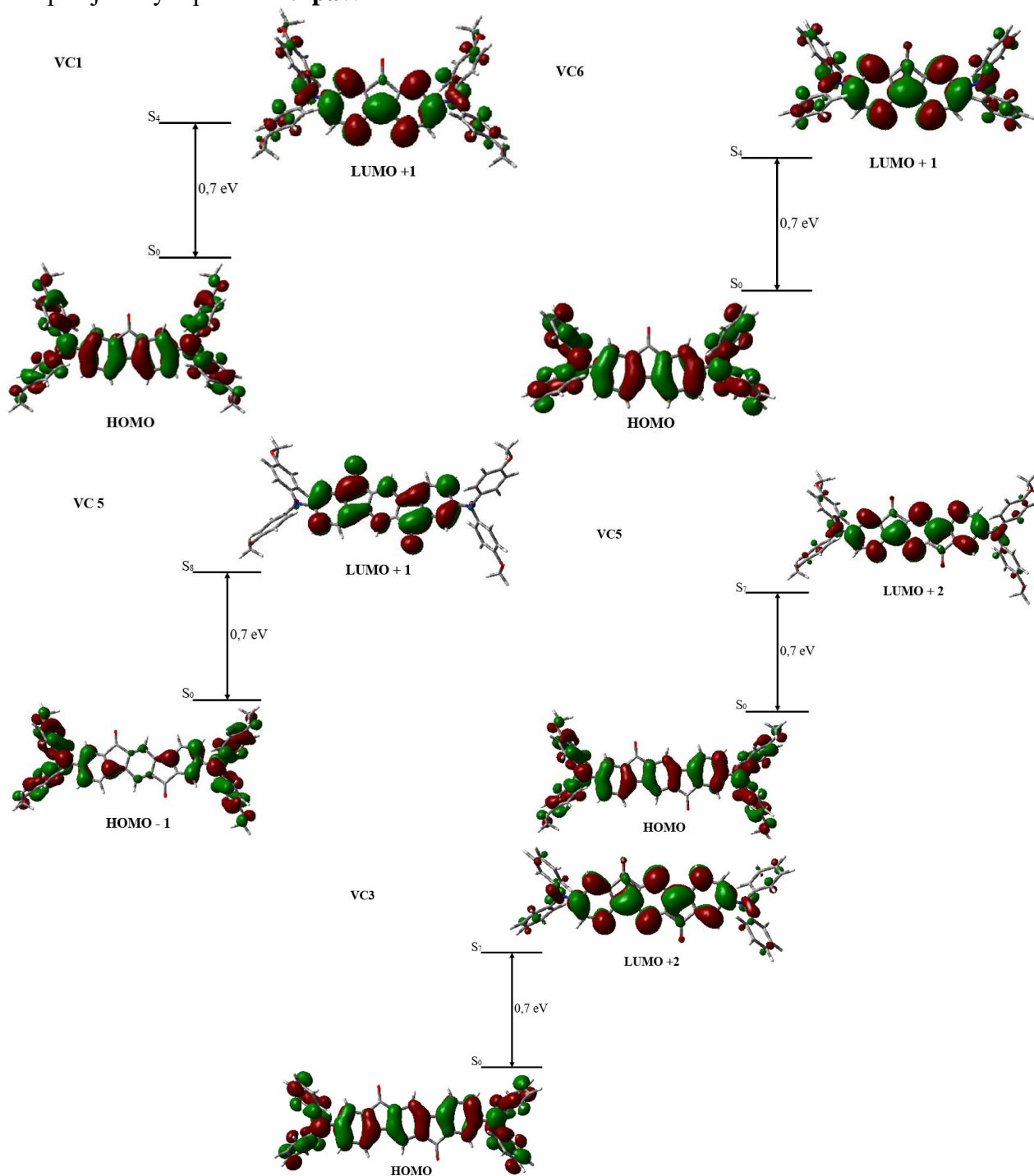




18 pav. VC1, VC3, VC5 ir VC6 junginių HOMO ir LUMO pagrindinėje būsenoje (DFT B3LYP/6-31G(d,p))

Taip pat buvo vizualizuojamas elektronų tankio pasiskirstymas molekulinėse orbitalėse. Susintetintiems junginiams VC1, VC3, VC5 ir VC6 absorbavus šviesos kvantą, vyksta elektronų šuolis iš pagrindinės  $S_0$  į sužadintas būsenas. Šie elektronų šuoliai padeda identifikuoti junginių absorbcijos spektrus, kurie bus aptarti dalyje 2.2.5. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės.  $S_0 \rightarrow S_1$  perėjimui yra būdinga krūvio pernaša tarp donorinių ir akceptorinių molekulės fragmentų (HOMO  $\rightarrow$  LUMO). Junginiuose VC1 ir VC6 elektronų šuolis iš pagrindinės  $S_0$  į ketvirtą sužadintą

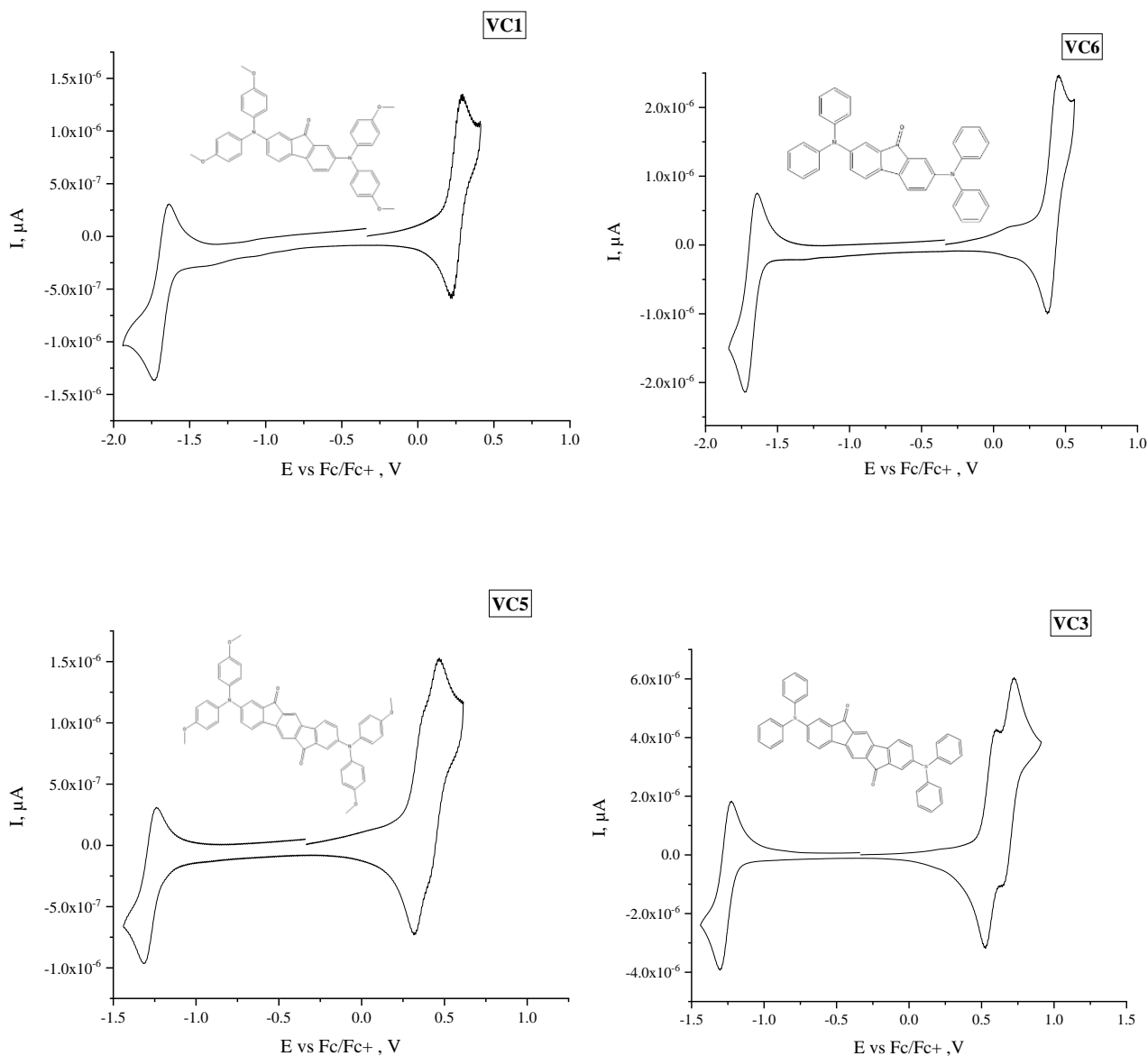
būseną  $S_4$  yra būdingas elektronų šuolis iš HOMO į LUMO+1. Junginyje **VC3** vyksta elektronų perėjimas iš pagrindinės  $S_0$  į septintą sužadintą būseną  $S_7$ , kuriam yra būdingas elektronų šuolis iš HOMO į LUMO+2. Junginyje **VC5** vyksta elektronų perėjimas iš pagrindinės  $S_0$  į septintą sužadintą būseną  $S_7$ , kuriam yra būdingas elektronų šuolis iš HOMO į LUMO+2, bei elektronų perėjimas iš pagrindinės  $S_0$  į aštuntą sužadintą būseną  $S_8$ , kuriam yra būdingas elektronų šuolis iš HOMO-1 į LUMO+1. Pastebėta, kad junginyje **VC5** vyksta perėjimai kai elektronų šuolis dalinai vyksta tarp skirtingų molekules fragmentų. Junginiuose **VC1**, **VC3**, ir **VC6** vyksta perėjimai kai elektronų šuolis vyksta tame pačiame molekules fragmente ir krūvio pernaša tarp skirtingų fragmentų nedominuoja. Šie perėjimai yra pateikti **19 pav.**



**19 pav.** VC1, VC3, VC5 ir VC6 junginių molekulinės orbitalės (DFT B3LYP/6-31G(d,p))

## 2.2.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Susintetintiems junginiams **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** buvo atlikti ciklinės voltamperometrijos (*angl. Cycle voltammetry – CV*) matavimai, taip ištyriant junginių elektrochemines savybes. Matavimuose kaip elektrolitas naudojamas tetrabutilamonio heksafluorfosfinas (0,1 M) ištirpintas dichlormetane. Matuojama inertinėje argono aplinkoje, kambario temperatūroje. Gautos kreivės kalibruojamos naudojant ferocena kaip standartą. Junginių voltamperogramos pavaizduotos 18 pav. Pagal gautus junginių oksidacijos ir redukcijos potencialus ir standarto feroceno potencialo vertes apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialo (*angl. Ionization potential –  $IP_{CV}$* ) ir elektroninio giminingumo (*angl. Electron affinity –  $EACV$* ) vertės (2 lentelė) [10,39].



20 pav. Susintetintų junginių voltamperogramos

Analizuojant voltamperogramas nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymi grįžtama oksidacija bei redukcija. Junginių  $IP_{CV}$  ir  $EACV$  reikšmės, apskaičiuotos pagal ferocena, atitinkami išsidėsto intervaluose 5,06 – 5,42 eV ir 3,12 – 3,54 eV.

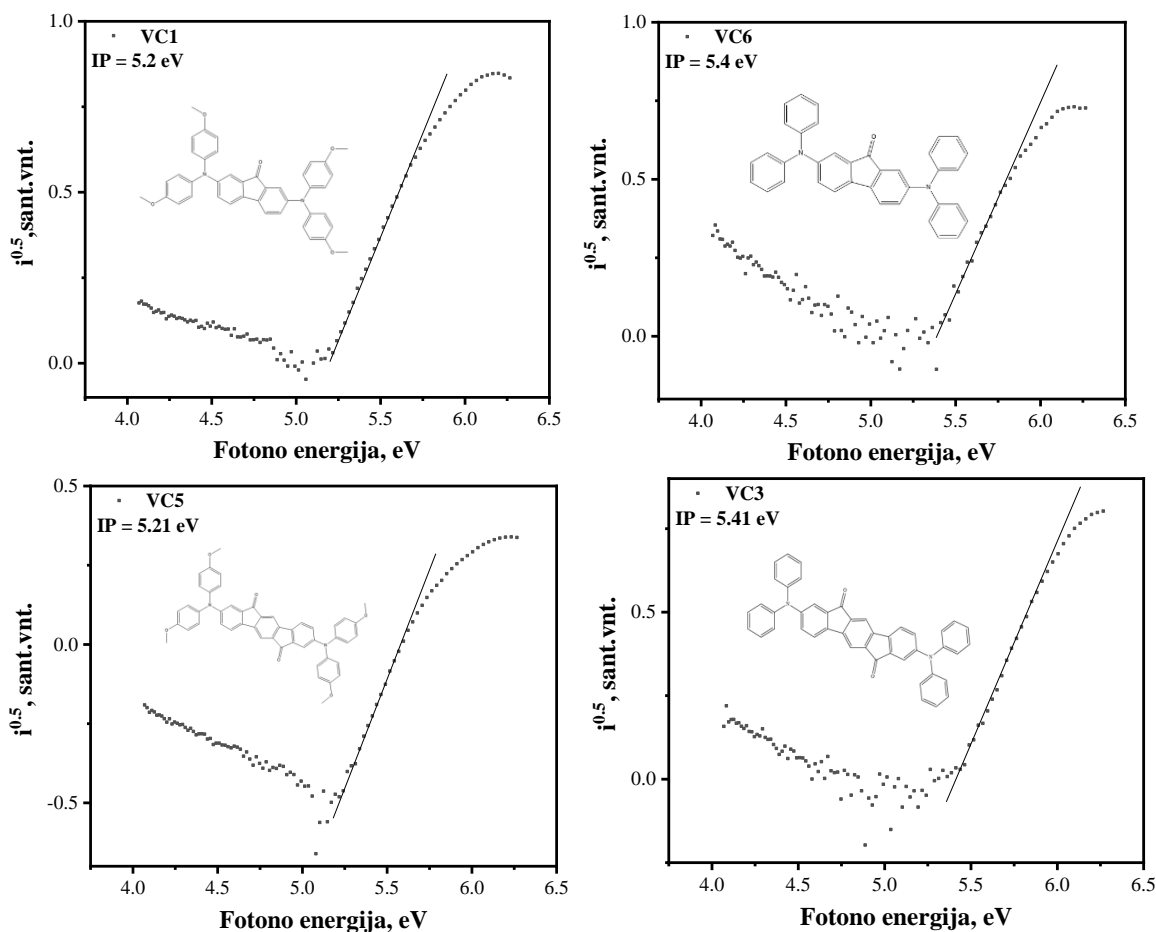
**2 lentelė.** Junginių elektroninio giminingumo, HOMO/LUMO energijų ir jonizacijos potencialų vertės

Junginio pavadinimas	Ciklinė voltametrometrija			Teoriniai skaičiavimai			Elektronų fotoemisija
	IP <sub>CV</sub> , eV	EA <sub>CV</sub> , eV	E <sub>gap</sub> <sup>CV</sup>	HOMO, eV	LUMO, eV	E <sub>gap</sub>	IP <sub>PE</sub> , eV
VC1	5,06	3,12	1,94	-4,43	-1,91	2,51	5,20
VC6	5,22	3,12	2,10	-4,80	-2,11	2,69	5,40
VC5	5,19	3,52	1,67	-4,61	-2,54	2,07	5,21
VC3	5,42	3,54	1,89	-4,94	-2,71	2,23	5,41

$$EA^{CV} = 4,8 - (E_{\text{oks}}^{\text{Fer}^{1/2}} - E_{\text{red}}^{1/2}), IP^{CV} = 4,8 + (E_{\text{oks}}^{1/2} - E_{\text{oks}}^{\text{Fer}^{1/2}}) \text{ ir } E_g^{CV} = IP^{CV} - EA^{CV}. E_{\text{oks}}^{\text{Fer}^{1/2}} = 0,34 \text{ V.}$$

Apskaičiuotos IP<sub>CV</sub> ir EA<sub>CV</sub> reikšmės buvo palygintos su HOMO ir LUMO reikšmėmis, gautomis teorinių skaičiavimų metu. Nustatyta, kad eksperimentinės ir teorinės reikšmės skiriasi. Ciklinės voltametrometrijos metu molekules veikia tirpiklis, dujos, temperatūra, o teoriniai skaičiavimai atlikti vakuume - molekules yra izoliuotos nuo pašalinio poveikio. Tačiau pastebima tendencija, kad junginių VC1 ir VC5, turinčių metoksigrupes, IP<sub>CV</sub> ir HOMO reikšmės yra mažesnės nei junginių VC3 ir VC6, neturinčių savo struktūroje metoksigrupių. Taip yra dėl metoksigrupės deguonies atomo π donorinių savybių. Taip pat nustatyta, kad metoksigrupių prijungimas prie molekules, mažina teorines ir eksperimentines draustinės juostos pločio vertes (atitinkamai E<sub>gap</sub> ir E<sub>gap</sub><sup>CV</sup>).

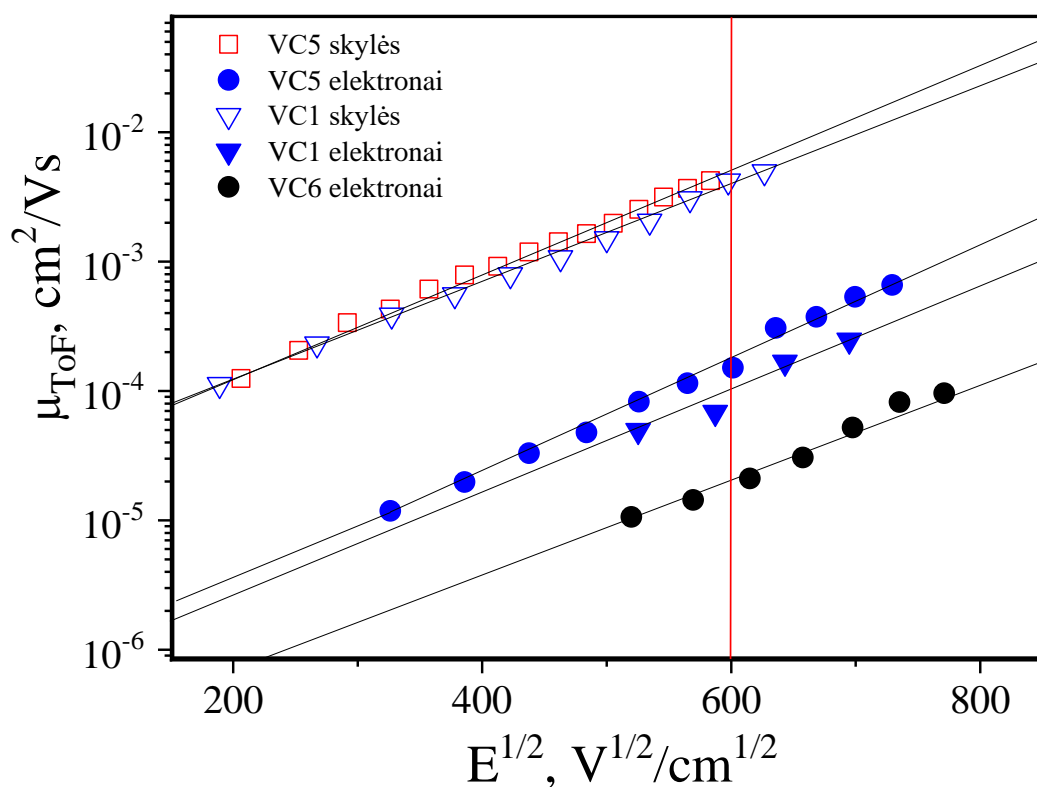
Optoelektronikos prietaisuose yra formuojami elektroaktyvių junginių sluoksniai, todėl yra svarbu žinoti sluoksnio jonizacijos potencialą (IP<sub>EF</sub>). Junginių VC1, VC3, VC5 ir VC6 kietos būsenos sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai pateikti 21 pav. Gautos IP<sub>PE</sub> reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,20 eV iki 5,41 eV. Gauti rezultatai rodo, tą pačią IP<sub>PE</sub> reikšmių tendenciją kaip ir ciklinės voltametrometrijos bei teorinių skaičiavimų atvejais. Junginių VC1 ir VC5, su metoksigrupėmis, IP<sub>PE</sub> reikšmės yra mažesnės nei darinių VC3 ir VC6, neturinčių savo struktūroje metoksigrupių.



**21 pav.** Junginių VC1, VC3, VC5 ir VC6 elektronų fotoemisijos spektrai

Nustačius, kad junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** kietų sluoksnių jonizacijos potencialai yra 5,06 – 5,42 eV intervale, galima teigti kad šie junginiai gali būti naudojami kaip HTM medžiaga saulės elementuose ir OLED. Mokslinėje literatūroje nurodoma, kad siekiant užtikrinti nenutrūkstamą krūvininkų pernašą iš ITO anodo, skyles pernešančios medžiagos jonizacijos potencialas privalo būti 4,8–5,4 eV intervale [14,26].

Aukštas elektroaktyvių junginių krūvininkų judris pagerina optoelektronikos prietaisų efektyvumą [4,24]. Nustatyta, kad HTM medžiaga užtikrins aukštą saulės elementų efektyvumą, kuomet skylių dreifinis judris viršija  $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  intervale [44]. Siekiant gauti didelio našumo OLED ir užtikrinti efektyvią elektroluminescenciją, būtina naudoti matricas pasižyminčias aukštu abiejų krūvininkų t.y. skylių ir elektronų, dreifiniu judriu [9]. Norint patikrinti, ar susintetintus junginius galima pritaikyti efektyvių optoelektronikos prietaisų gamyboje, junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** kietų sluoksnių krūvininkų pernašos savybės buvo iširtos TOF metodu. Junginių sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio kreivės pateiktos **22 pav.**

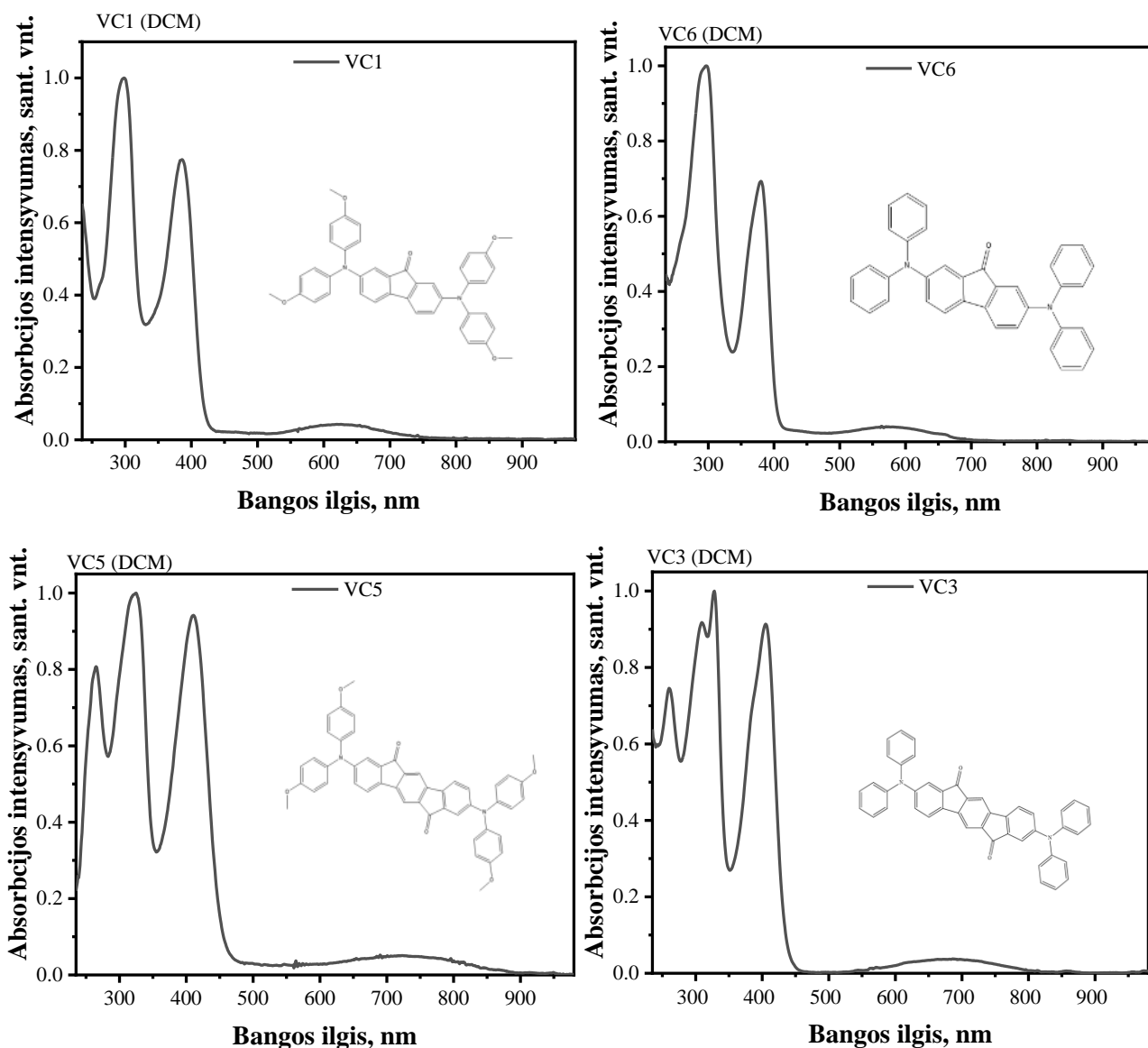


**22 pav.** Junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** sluoksnių krūvininkų dreifinių judrių priklausomybės nuo elektros lauko stiprio

Dariniai **VC1** ir **VC5** pasižymi panašiomis bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Jų skylių dreifinis judris viršija  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , o elektronų -  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , esant elektros lauko stipriui  $3.6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ . Junginio **VC6** sluoksnyje buvo užfiksuotas tik elektronų dreifinis judris, kuris artėja prie  $10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ , esant stipriam elektros lauko stipriui. Junginio **VC3** sluoksnyje krūvininkų dreifinių judrių užfiksuoti nepavyko. Remiantis gautais rezultatais galima teigti, kad metoksigrupių prijungimas prie molekulės pagerina medžiagų krūvininkų pernašos savybes. **VC6**, neturintis metoksigrupių, pademonstravo viena skaičių eile mažesnę elektronų judrį nei jo analogas **VC1**, turintis metoksigrupes. Taip pat nustatyta, kad metoksigrupės užtikrina bipolinę krūvininkų pernašą analizuojamuose junginiuose. Tik junginiuose **VC1** ir **VC5**, su metoksigrupėmis, buvo užfiksuoti elektronų ir skylių judriai.

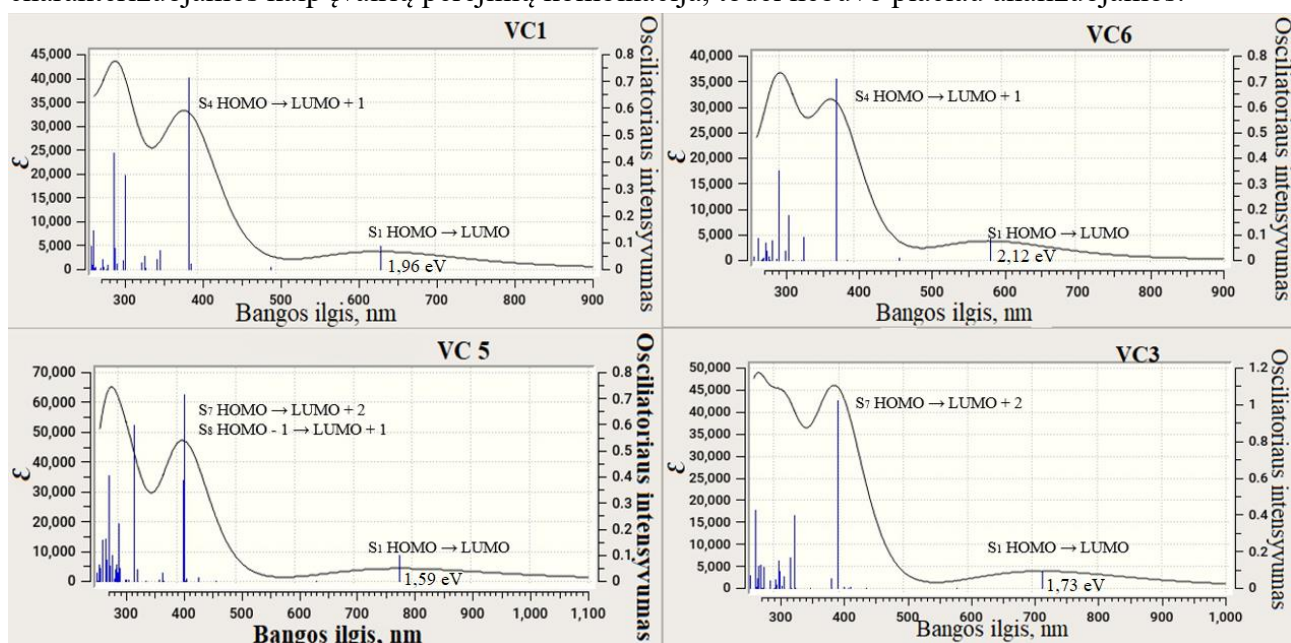
### 2.2.5. Fotofizikinės savybės

Junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** absorbcijos spektrai buvo užrašyti regimojoje ir ultravioletinėje srityje yra pateikti **21 pav.** ir palyginti su teoriniais junginių absorbcijos spektrais (**23 pav.**). Teoriniai absorbcijos spektrai buvo apskaičiuoti pasitelkiant nestacionarią tankio funkcionalo teoriją (*angl. Time Dependent Density Functional Theory*, TDDFT). Gauti junginių teoriniai absorbcijos spektrai yra artimi eksperimentiniams. Kiekviena spektro smailė charakterizuoja tam tikrą elektronų perėjimą iš vienos molekulinės orbitalės į kitą. Analizuojant eksperimentinius spektrus nustatyta, kad junginiai **VC1** ir **VC6** atitinkamai absorbuoja šviesą iki 750 nm ir 700 nm bangos ilgio. Junginių **VC5** ir **VC3**, su dibromoindeno[1,2-b]fluoren-6,12-diono fragmentu, absorbcija atitinkamai fiksuojama ties 850 nm ir 800 nm. Žemiausios absorbcijos juostos (*angl. Lowest energy band - LEB*) poslinkis apie 50 nm užfiksuotas **VC1** ir **VC5** junginiuose, lyginant su jų analogais **VC6** ir **VC3**, gali būti paašškintas metoksigrupės buvimu molekulėse. Kaip rodo teoriniai absorbcijos spektrai (24 pav.), junginiai **VC1** ir **VC5** pasižymi žemesnėmis sužadintos singletinės būsenos energijomis (**VC1** = 1,96 eV ir **VC5** = 1,59 eV) nei **VC6** ir **VC3** (**VC6** = 2,12 eV ir **VC3** = 1,73 eV).



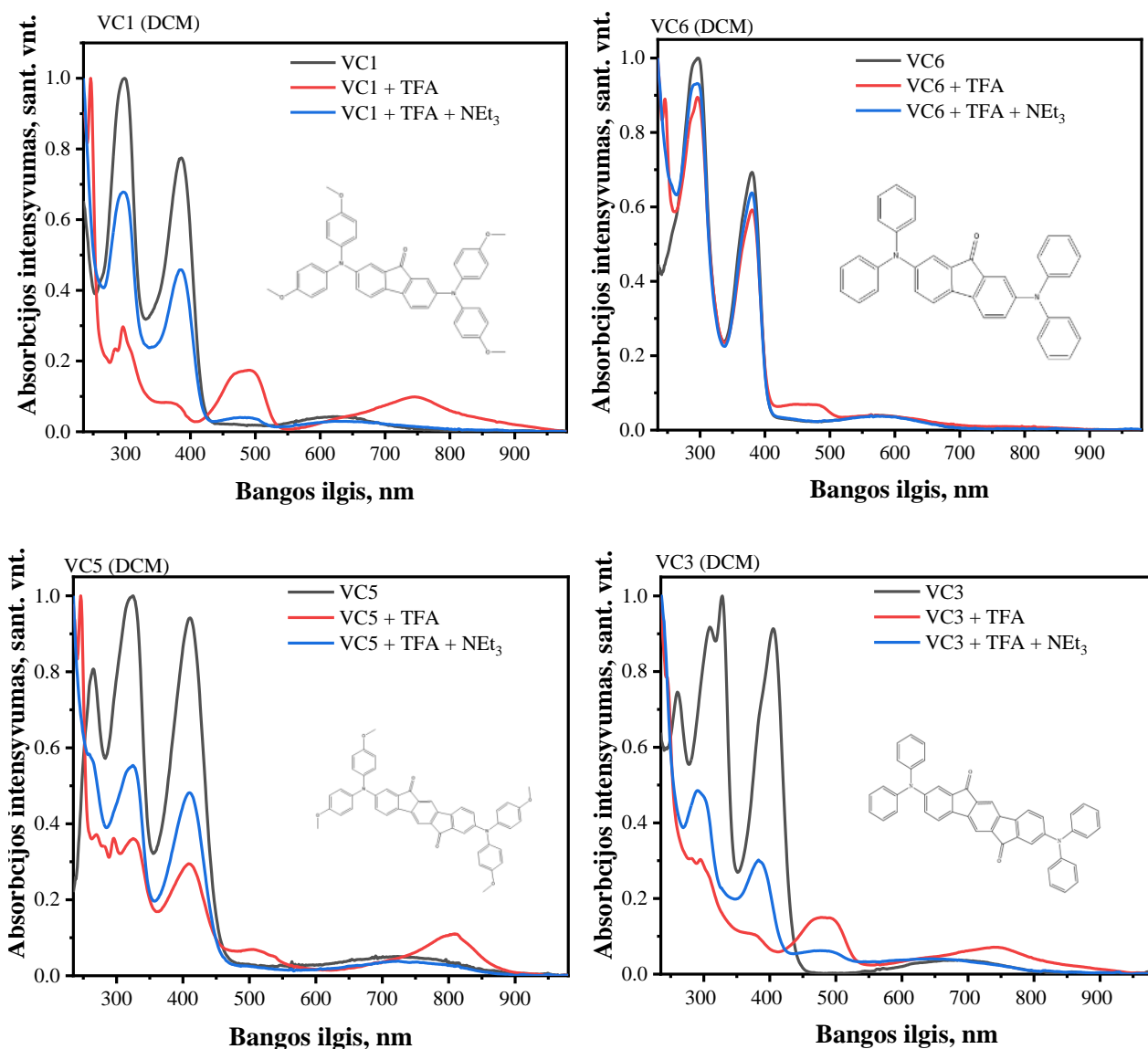
**23 pav.** Susintetintu junginių sugerties spektrai, išmatuoti kaip tirpiklį naudojant DCM

Pasitelkiant teorinius absorbcijos skaičiavimo rezultatus, galima identifikuoti junginių absorbcijos smailes. Susintetintų junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** mažiausio intensyvumo LEB charakterizuoja  $S_{0-1}$  perėjimą, kuriam būdingas elektronų šuolis iš HOMO į LUMO lygmenį (**17 pav.** ir **24 pav.**). Šio perėjimo oscilatorius, o tuo pačiu ir LEB, yra mažo intensyvumo. Kadangi  $S_{0-1}$  perėjimui yra būdinga krūvio pernaša tarp donorinių ir akceptorinių molekulių fragmentų. Susintetintų junginių **VC1** ir **VC6** absorbcijos spektrų smaile ties 380 nm gali būti charakterizuojamos kaip elektronų perėjimas iš  $S_0$  į  $S_4$ . Šią smaile apibūdina elektronų šuolis iš HOMO į LUMO+1. Junginių **VC3** ir **VC5** atveju analogiškos smaile ties 400 nm gali būti priskirtos perėjimams iš  $S_0$  į  $S_7$  arba  $S_8$ . Šių absorbcijos smaile oscilatoriaus intensyvumas viršija 0,7, tai rodo, kad elektronų šuolis vyksta tame pačiame molekulių fragmente ir krūvio pernaša tarp skirtingų fragmentų nedominoja. (**19 pav.** ir **24 pav.**). Susintetintų junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** absorbcijos smaile ties 300 nm gali būti charakterizuojamos kaip įvairių perėjimų kombinacija, todėl nebuvo plačiau analizuojamos.



**24 pav.** Susintetintų junginių teoriniai sugerties spektrai (TD-DFT B3LYP/6-31G(d,p))

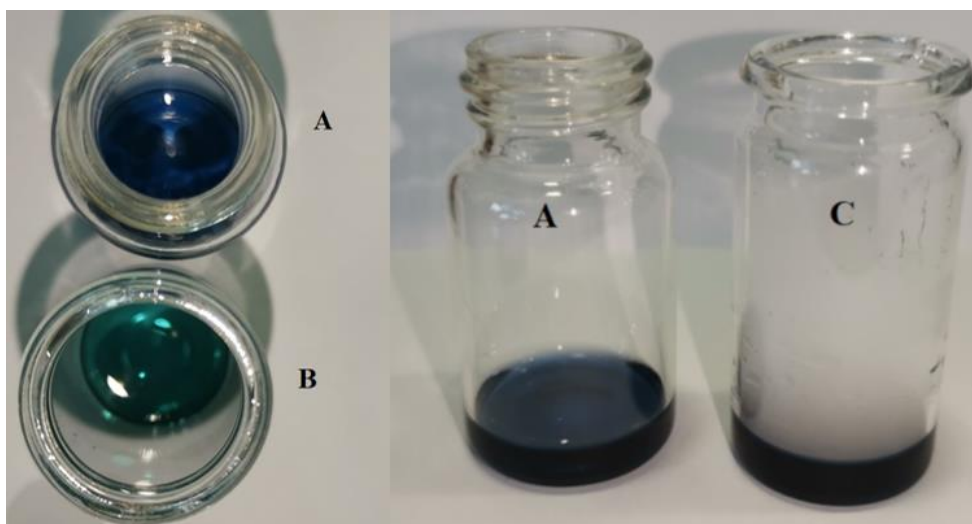
Sekančiame etape buvo tiriamas susintetintų junginių jautrumas vandenilio jonų koncentracijai. Junginių **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** tirpalai dichlormetane buvo paveikti trifluoroacto rūgštimi (TFA). Atlikus matavimus, pastebėtas pokytis absorbcijos spektruose tarp junginių tirpalų ir šių tirpalų su TFA (**25 pav.**). **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** su TFA absorbcijos smaile intensyvumas iki 400 nm sumažėjo, o intervale nuo 400 nm iki 900 nm padidėjo. Šiuos tirpalus paveikus trietilamino baze ( $NEt_3$ ), junginių absorbcijos spektrų pobūdis tapo panašus į gryną junginių dichlormetane spektrą.



**25 pav.** Susintetintų junginių sugerties spektrai, išmatuoti paveikiant junginius TFA ir NEt<sub>3</sub>

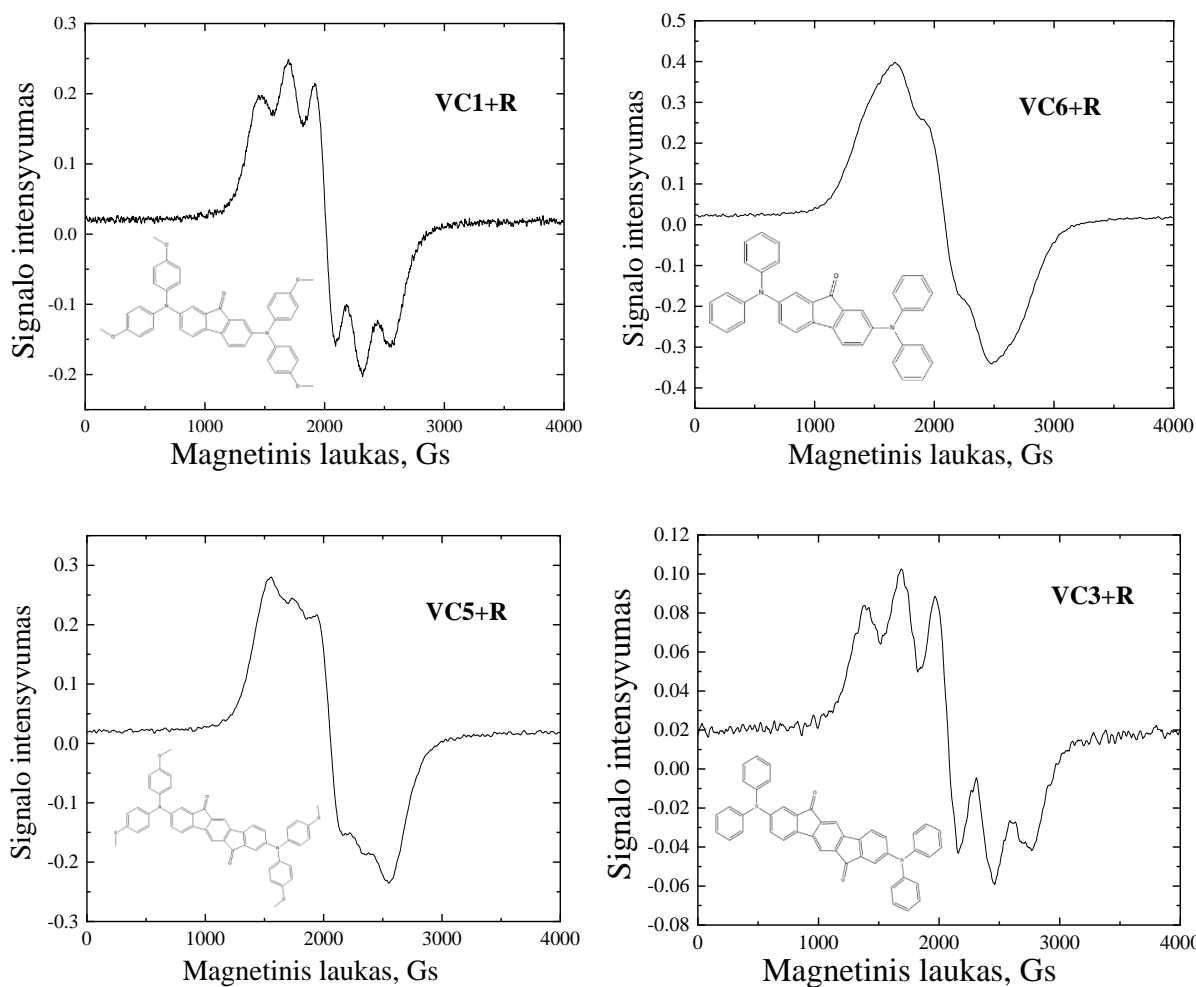
Manoma, kad rūgšties poveikyje junginiai netenka elektrono ir tampa katijonradikalais, o įdėjus bazės katijonradikalai prisijungia elektroną ir tampa neutraliomis molekulėmis. Daroma prielaida, kad susintetinti junginiai pasižymi grįžtamu elektronų perdavimu. Šis reiškinys yra aprašytas **1.1.3 skyriuje**. Dėl šios savybės junginiai **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** yra potencialūs kandidatai optinių pH jutiklių gamybai, nes pakitus vandenilio jonų koncentracijai fiksuojamas junginių tirpalų spalvos pokytis. Paveikslėlyje **26 A** matome ištirpinta dichlormetane junginį **VC1**, kurio tirpalo spalva yra mėlyna. Į tirpalą įlašinus kelis lašai TFA, tirpalo spalva akimirksniu pakito iš mėlynos į žalią (pav. **26 B**), įvyko elektronų perdavimas. Į tirpalą **B** įlašinus NEt<sub>3</sub>, įvyko grįžtamas elektronų perdavimas, tirpalo spalva pakito į pradinę spalvą - mėlyną (pav. **26 C**).





**26 pav.** Junginys VC1: **A:** ištirpintas dichlormetane; **B:** paveiktas TFA; **C:** paveiktas  $\text{NET}_3$ ;

Siekiant patvirtinti prielaidą, kad junginiuose VC1, VC3, VC5 ir VC6 paveikiant rūgštimi susidaro katjonradikalai, buvo atliktas elektronų paramagnetinio rezonanso tyrimas **27 pav.** EPR metodo tyrimo objektai yra nesuporuotų elektronų turintys junginiai.



**27 pav.** Susintetintų junginių elektronų paramagnetinio rezonanso spektrai, išmatuoti paveikiant junginius rūgštimi

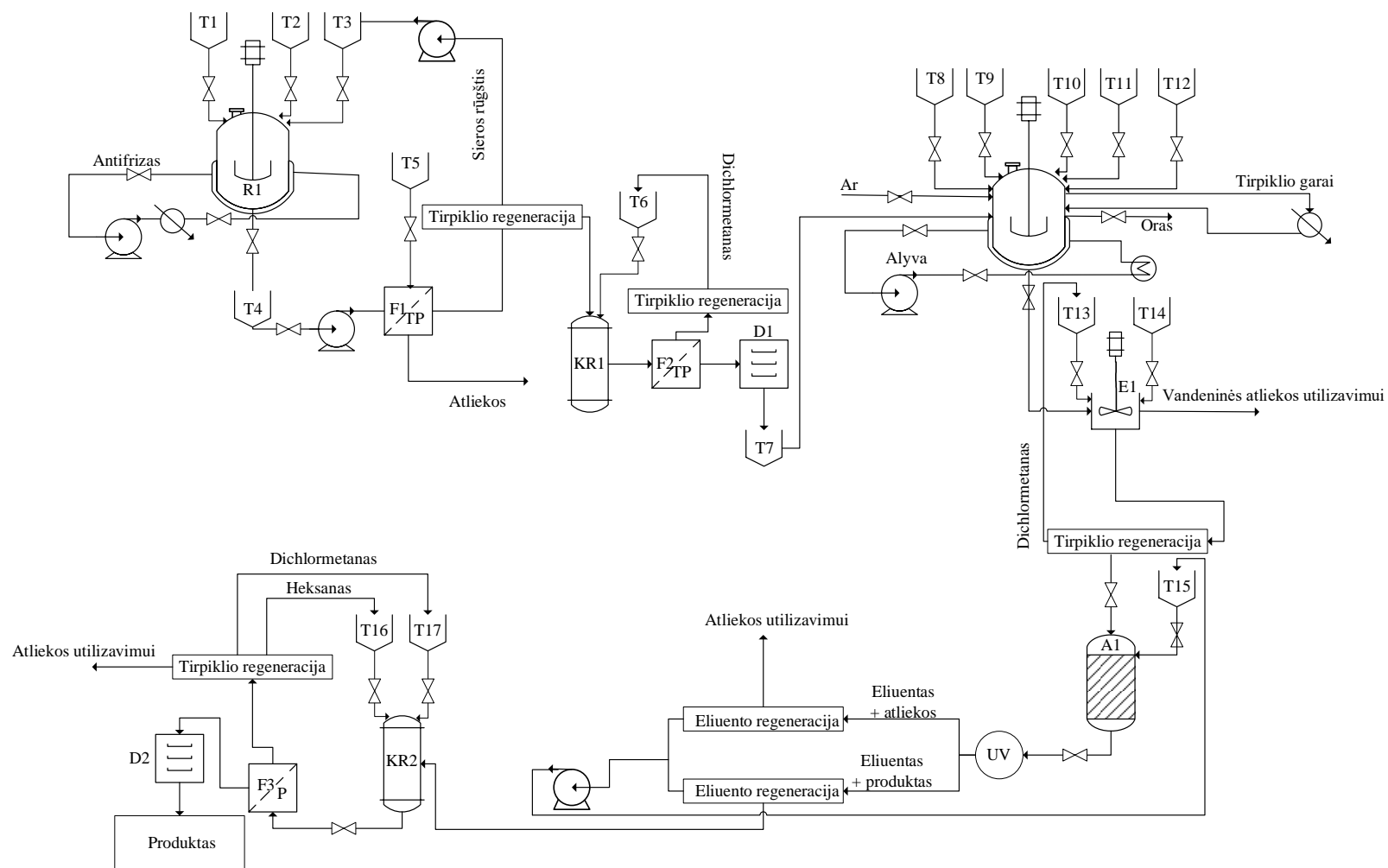
Analizuojant spektrus nustatyta, kad veikiant tiriamus junginius aukšto dažnio magnetiniu lauku, nesuporintas elektronas iš būsenos, kuriai būdinga mažesnė energija, pereina į didesnės energijos būseną. Spektre fiksuojami multiplėtai, todėl iš gautų elektronų paramagnetinio rezonanso spektrų galima teigti, kad junginiai **VC1**, **VC3**, **VC5** ir **VC6** rūgštis poveikyje netenka elektrono ir tampa katjonradikalais.

### 3. Rekomendacijos

28 paveiksle pavaizduota principinė 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono) gamybos technologinė schema. Gamyba vyksta dvejomis pakopomis, vykdam tarpinio junginio 2,7-dibrom-9-fluorenono ir galutinio produkto 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono) sintezę. Sintezei reikalingos medžiagos į talpas pakraunamos rankinių būdų, procesas yra periodinis. Suprojektuotą gamybos schemą galima pritaikyti visų susintetintų fluorenono darinių gamybai, pakeičiant žaliavą ar jos kieki.

Tarpinio junginio reakcija vykdoma į reaktorių R1 tiekiant 9-fluorenoną iš talpyklos T1 ir pilant koncentruotą sieros rūgštį iš talpyklos T3. Mišinys maišomas ir šaldomas iki 0 °C. Šaldymas vykdomas antifrizui cirkuliuojant reaktoriaus apvaskale. Ištirpus 9-fluorenonui bei reakcijos mišiniui atšalus 0 °C, porcijomis yra beriamas *N*-bromsukcinimidas iš talpyklos T2. Reakcija vykdoma 3 valandas, pro reaktoriaus angą imami mėginiai ir reakcijos mišinys tiriamas plonasluoksnės chromatografijos metodu reakcijos pabaigai užfiksuoti. Reakcijai pasibaigus tarpinis produktas, 2,7-dibrom-9-fluorenonas, supilamas į talpa T4 su dideliu kiekiu vandens bei ledo. Tirpale susidariusios nuosėdos tiekiamos siurbliu per filtrą F1, kuriame yra surenkamos ir plaunamos vandeniui iš talpyklos T5. Gautos nuosėdos kristalizuojamos kristalizatoriuje KR1 naudojant dichlormetaną, kuris yra tiekiamas iš talpyklos T6. Gautas 2,7-dibrom-9-fluorenonas filtruojamas filtre F2 ir džiovinamas džiovinimo įrenginyje D1 ir išdžiūvęs kraunama į talpyklą T7.

Tikslinio junginio 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono) sintezė vykdoma reaktoriuje R2. Oras iš reaktoriaus pašalinamas ir reaktorius yra pripildomas argono dujomis. Tuomet į reaktorių yra tiekiami reagentai: tarpinis junginys 2,7-dibrom-9-fluorenonas iš talpos T7, dimetoksifenilaminas iš talpos T8, natrio *tert*-butoksidas iš talpos T9, tris(dibenzilidenacetono)dipaladižio iš talpos T10 ir 2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas iš talpos T11. Reagentų mišinys maišomas bei pripildomas argono dujų. Reakcijos temperatūra keliama iki 110 °C, alyvai cirkuliuojant reaktoriaus apvaskale. Temperatūrai palaikyti naudojama elektra. Tuomet supilamas bevandenis toluenas iš talpos T12. Reaktoriuje esantis reakcijos mišinys maišomas bei šildomas alyva cirkuliuojančia reaktoriaus apvaskale. Pro reaktoriaus angą imami mėginiai ir reakcijos mišinys tiriamas plonasluoksnės chromatografijos metodu reakcijos pabaigai užfiksuoti. Reakcijai įvykus reakcijos mišinys yra išleidžiamas į ekstraktorių E1. Į ekstraktorių tiekiamas dichlormetanas iš talpos T13 ir sotus natrio chlorido vandeninis tirpalas, siekiant užtikrinti geresnį sluoksnių atsiskyrimą, iš talpos T14. Tirpalas su organinėmis medžiagomis paduodamas į silikageliu pakrautą adsorberį A1, o vandeninės atliekos keliauja vamzdynu utilizavimui. Į adsorberi iš talpos T15 tiekiamas etilacetato ir heksano eliuentas. Srautas iš adsorberio leidžiamas pro UV celę, siekiant atskirti eliuentą su atliekomis nuo eliuento su tiksliniu produktu. Eliuentas regeneruojamas bei tiekiamas atgal į talpyklą T15. Atliekos utilizuojamos. Tikslinis produktas 7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenonas) tiekiamas kristalizavimui į kristalizatorių KR2, kristalinimui naudojamas heksano iš talpos T16 ir dichlormetano iš talpos T17 mišinys. Iš kristalizatoriaus srautas tiekiamas į filtrą F3, iš kurio tirpikliai regeneruojami ir gražinami į talpas, o tikslinis produktas tiekiamas džiovinimo įrenginį D2.



**28 pav.** Principinė 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono) gamybos technologinė schema. A – adsorberis, E – ekstraktorių, D – džiovykla, F – filtras, R – reaktorių, T – talpykla, TP – tarpinis produktas, P – produktas, KR – kristalizatorių.

#### **4. Darbuotojų sauga ir sveikata**

Darbuotojų sauga ir sveikata yra pateikta Lietuvos respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatyme (dokumento Nr. IX-1672). Darbuotojų sauga bei reikalavimai dirbant su pavojingomis cheminėmis medžiagomis ir preparatais pateikiami šio įstatymo 18 straipsnyje:

„1. Įmonės, kurių veikla susijusi su pavojingų cheminių medžiagų bei jų preparatų ir biologinių medžiagų naudojimu (naudoja, gamina, pakuoja, ženklina, sandėliuoja, transportuoja, tiekia kitiems naudotojams, tvarko jų atliekas), numato ir įgyvendina priemones, apsaugančias darbuotojus nuo tokių medžiagų poveikio. Darbdaviui atstovaujantis asmuo ar jo pavedimu darbdavio įgaliotas asmuo, siekdamas apsaugoti darbuotojus nuo pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų poveikio:

1) imasi priemonių pakeisti pavojingas chemines medžiagas ir preparatus nepavojingomis ar mažiau pavojingomis;

2) imasi visų reikiamų priemonių darbuotojų apsaugai nuo pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų poveikio;

3) organizuoja darbus taip, kad kuo mažiau darbuotojų patirtų pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų poveikį;

4) naudoja darbo priemones, technologinius procesus, organizuoja darbą taip, kad pavojingos cheminės medžiagos bei preparatai ir biologinės medžiagos nepakenktų darbuotojų sveikatai;

5) sudaro prevencinių priemonių ir gelbėjimo darbų planus galimoms avarijoms, kurių metu darbuotojai, kiti asmenys ir aplinka gali būti paveikti pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų veiksmų ir biologinių medžiagų.

2. Naudojant pavojingas chemines medžiagas bei preparatus ir biologines medžiagas, neturi būti viršijamos jų koncentracijos ribinės vertės (dydžiai) darbo aplinkos ore. Pavojingų cheminių medžiagų ir preparatų koncentracijų ribines vertes (dydžius) darbo aplinkos ore nustato sveikatos apsaugos ministras ir socialinės apsaugos ir darbo ministras.

3. Įmonių, kurių veikla susijusi su pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų naudojimu, darbuotojai privalo būti supažindinti su įmonėje naudojamų konkrečių pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų poveikiu sveikatai. Darbuotojai, kurių bet kokia veikla (darbas) susijusi su pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei preparatais ir biologinėmis medžiagomis, privalo būti instruktuoti ir apmokyti saugiai dirbti su konkrečiomis pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei preparatais ir biologinėmis medžiagomis.

4. Įmonių patalpos, kuriose vykdoma bet kokia veikla, susijusi su pavojingomis cheminėmis medžiagomis bei preparatais ir biologinėmis medžiagomis, privalo būti pažymėtos specialiais įspėjamaisiais ir (ar) įpareigojančiais ženklais. Naudojant pavojingą cheminę medžiagą, privaloma vadovautis informacija ir reikalavimais, nurodytais saugos duomenų lape. Jį gamintojas pateikia kartu su realizuojama pavojinga chemine medžiaga, preparatu ar biologine medžiaga.

5. Įmonės padaliniuose ir (ar) darbo vietose, kur naudojamos pavojingos cheminės medžiagos bei preparatai ir biologinės medžiagos, privalo būti įrengtos kolektyvinės apsaugos priemonės. Įmonės padaliniuose ir (ar) darbo vietose, kuriose yra degių, sprogių ar galinčių sukelti gaisrą, pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų, privalo būti įrengtos specialios sistemos, skirtos tokių pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų kiekiui darbo aplinkoje registruoti, darbuotojams apie kilusį pavojų saugai ir sveikatai įspėti.

6. Tais atvejais, kai kolektyvinės apsaugos priemonės neužtikrina darbuotojų apsaugos nuo cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų galimo poveikio, darbuotojai, dirbantys su







cheminėmis medžiagomis bei preparatais ir biologinėmis medžiagomis, privalo būti aprūpinami atitinkamomis asmeninės apsaugos priemonėmis.










7. Darbdaviams atstovaujantys asmenys, darbdavių įgalioti asmenys, įmonės darbuotojų saugos ir sveikatos tarnybos darbuotojai, darbuotojų atstovai, darbuotojai turi žinoti ir mokėti taikyti specialias pirmosios medicinos pagalbos priemones pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų sukeltų ūmių sveikatos sutrikimų atveju. Tokių pirmosios medicinos pagalbos priemonių sąrašą nustato sveikatos apsaugos ministras.









8. Darbuotojų apsaugos nuo cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų poveikio reikalavimus nustato socialinės apsaugos ir darbo ministro ir sveikatos apsaugos ministro patvirtinti atitinkami darbuotojų saugos ir sveikatos norminiai teisės aktai.

9. Šiame straipsnyje nustatyti darbuotojų apsaugos nuo pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių veiksnių rizikos bendrieji reikalavimai taikomi bet kuriai veiklai, susijusiai su pavojingų cheminių medžiagų bei preparatų ir biologinių medžiagų atliekų tvarkymu<sup>[60]</sup>.

**3 lentelė.** Pavojingų cheminių medžiagų pavojingumo, atsargumo frazės, ženklavimas, pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės



Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Heksanas	   	Labai degus skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus). Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus .	Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių apsaugos priemones. Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai. Patekus ant odos arba plaukų, nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu. Įkvėpus, išnešti nukentėjusį į gryną orą. Nedelsiant kreiptis į gydytoją .	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Etilacetatas	 	Labai degus skystis ir garai, sukelia smarkų akių dirginimą, gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Naudoti asmenines apsaugos priemones. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti. Imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą. Kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
2,8 Dibromoindeno[1,2-b]fluoreno-6,12-dionas		Sukelia odos dirginimą. Sukelia rimtą akių dirginimą. Specifinis tikslinis toksiškumas organams. Kvėpavimo takų dirginimas.	Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.	
Difenilaminas	  	Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Neįkvėpti dulkių. Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu. Esant sąlyčiui arba pasijutus blogai: Skambinti į apsinuodijimų kontrolės ir informacijos biurą arba kreiptis į gydytoją.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.
Dichlormetanas	 	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad sukelia vėžį.	Stengtis neįkvėpti rūko/garų/aerozolio. Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas. . Negesinti tiesiogine vandens srove.
Toluenas	  	Labai degus skystis ir garai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus gali būti mirtina. Dirgina odą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam vaikui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus).	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti. Mūvėti apsaugines pirštines, naudoti akių apsaugos priemones. Patekus ant odos plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens. Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją. Neskatinti vėmimo.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas. Negesinti tiesiogine vandens srove.

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
9-fluorenonas	 	Sukelia smarkų akių dirginimą. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Įkvėpus nukentėjusį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvepuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis kruopščiai, plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją. Prarijus asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.
Sieros rūgštis	 	Gali ėsdinti metalus. Laikyti tik originalioje pakuotėje. Absorbuoti išsiliejusią medžiagą, siekiant išvengti materialinės žalos. Nusivilkti užterštus drabužius. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis	Įkvėpus įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos. Patekus ant odos nuplauti vandens čiuurkšle. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos. Patekus į akis atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Prarijus išskalauti burną.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas. Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.
N-bromsukcinimidas	   	Gali padidinti gaisrą, oksidatorius. Gali ėsdinti metalus. Dirgina odą. Gali sukelti alerginę odos reakciją. Sukelia smarkų akių dirginimą. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių. Nerūkyti. Saugoti, kad nepatektų į aplinką. Mūvėti apsaugines pirštines, dėvėti apsauginius drabužius, naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu. Patekus į akis atsargiai plauti vandeniu kelias minutes.	Tinkamos gesinimo priemonės: alkoholiui atsparios putos, sausi gesinimo milteliai, BC-milteliai, anglies dioksidas. Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.




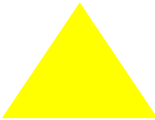
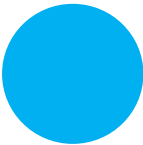



Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Natrio <i>tret</i> -butoksidas	 	<p>Degi kietoji medžiaga. Savaime kaistančios, gali užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. Laikyti vėsioje vietoje. Neįkvėpti dulkių ar rūko. P280 Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemonės/ naudoti klausos apsaugos priemonės.</p>	<p>Pirmąją pagalbą teikiantis asmuo privalo pats save apsaugoti. Įkvėpus: išveskite į gryną orą. Iškvieskite gydytoją. Patekus ant odos: nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/ čiuirkšle. Nedelsiant iškviesti gydytoją. Po kontakto su akimis: nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iš karto iškviesskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius. Prarijus: duokite nukentėjusiajam išgerti vandens (daugiausiai dvi stiklines), nesukelkite vėmimo (pradūrimo pavojus). Nedelsiant iškviesti gydytoją. Nebandykite neutralizuoti.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: cementas, sausi milteliai, smėlis. Netinkamos gesinimo priemonės: putos, vanduo.</p>
Tris(dibenzilidenacetono)dipaladis	 	<p>Gali sukelti alerginę odos reakciją. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Stengtis neįkvėpti dulkių/ dūmų/ dujų/ rūko/ garų/ aerosolio. Užterštų darbo drabužių negalima išnešti iš darbo vietos. Mūvėti apsaugines pirštines. Patekus ant odos plauti dideliu vandens kiekiu. Jeigu sudirginama oda arba ją išberia: kreiptis į gydytoją.</p>	
Silikagelis			<p>Patekus į akis atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos. Prarijus išskalauti burną. Pasijutus blogai skambinti į kreiptis į gydytoją.</p>	<p>Tinkamos gesinimo priemonės: vanduo, putos, sausi gesinimo milteliai, ABC-milteliai. Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p>

Medžiaga	Ženklavimo elementai	Pavojingumo frazės	Atsargumo frazės	Priešgaisrinės priemonės
Di(4-metoksifenil)aminas	 	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad sukelia vėžį.	Įkvėpus - jei kvėpuoja, nukentėjusįjį išnešti į tyrą orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją. Patekus į akis kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją. Prarijus asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu.	Tinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminę medžiagą arba anglies dvideginį.

Saugos ir sveikatos apsaugos ženklai, kurie naudojami darbovietėse, yra klasifikuojami pagal taikymo sritį, formą bei spalvų reikšmę [53].

4 lentelė. Apsaugos ženklų klasifikavimas

Spalva	Reikšmė arba tikslas	Nurodymai ir instrukcijos	Geometrinė forma
Raudona	Draudžiamieji ženklai	Pavojingas elgesys	
	Pavojus-aliarmas	Mygtukas ypatingiems atvejams (sustojimas/sustabdymas/įjungimas/išlaisvinimas)	
	Priešgaisrinės apsaugos medžiagos ir įrangą	Identifikavimas ir vieta	
Geltona/ Geltonai oranžinė	Įspėjamieji ženklai	Dėmesio-atsargiai Patikrinti	
Žydra	Įpareigojamieji ženklai	Specifinis elgesys ar veiksmas – būtina turėti asmeninę saugos priemonę	
Žalia	Gelbėjamieji arba pagalbos ženklai	Durys, išėjimai, maršrutai, medžiagos, išsidėstymas pozicijose - patalpose	

Darbuotojas prieš pradedamas darbą privalo:

- Apsirengti tinkamais darbo drabužiais, pasiimti reikalingas darbo metu asmenines saugos priemones;
- Patikrinti ar tvarkingi darbo įrankiai, aparatūra, kurie bus naudojami atliekant darbą. Apžiūrėti darbo vietą, pašalinti nereikalingus daiktus, kurie gali trukdyti darbo metu;
- Vizualiai patikrinti darbo vietos įrenginių būklę: ar jie įžeminti; ar uždengti elektros skydelio, įrenginio kontaktai, turintys elektros įtampą; ar tvarkingas elektros kabelio kištukas, kištukinis lizdas, į kuri jungiamas įrenginys; ar įrenginį jungiantys su elektros tinklu laidai nesiliečia prie karštų, drėgnų paviršių, kitų kabelių, aštrių briaunų; ar laidai apsaugoti nuo atsitiktinių mechaninių pažeidimų.

Darbuotojo veiksmai baigus darbą:

- Sutvarkyti darbo vietą, kurioje buvo dirbama.
- Pasibaigus darbui darbuotojas privalo patikrinti: ar nesijaučia patalpoje dujų, degėsių ir kitų nebūdingų specifinių kvapų; ar išjungti, kurie turi būti išjungiami, elektros įrenginiai; ar neužkrauti takai, skirti priėjimui prie gaisro gesinimo priemonių, evakuacinių išėjimų. Pastebėjus pažeidimus, juos pašalinti.
- Asmenines apsaugos priemones nunešti į jų laikymo vietą.
- Parsirengti darbo drabužius.

Asmens higienos reikalavimai darbo vietoje:

- Neliesti veido ir kitų kūno vietų nešvariomis rankomis;
- Darbo vietoje nelaikyti bei nevalgyti, negerti;
- Nelaikyti kartu asmeninių bei darbo drabužių;
- Prieš paliekant darbo vietą nusiplauti rankas vandeniu su muilu;

Pavojingi profesinės rizikos veiksniai:

- Elektros srovės poveikis;
- Netinkamas mikroklimatas (temperatūra, drėgmė ir t.t.);
- Mechanizmai su besisukančiomis dalimis;
- Triukšmas;
- Vibracija;
- Aštrūs įrankiai, darbas su stiklo indais;
- Cheminių medžiagų poveikis <sup>[58,59]</sup>.

## Išvados

1. Susintetinti keturi fluorenono dariniai, turintys akceptorinį 9-fluorenono arba indeno[1,2-b]fluoren-6,12-diono fragmentą ir donorinius di(4-metoksifenil)amino arba difenilamino pakaitus.
2. Tiksliniai junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų 5 % masės nuostolių temperatūros yra 357-434 °C intervale. Susintetinti junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos ir geba formuoti molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros išsidėsto nuo 79 °C iki 132 °C temperatūros. Nustatyta, kad darinių su indeno[1,2-b]fluoren-6,12-diono fragmentu 5 % masės nuostolių ir fazinių virsmų temperatūros yra aukštesnės nei analogiškų junginių su 9-fluorenono fragmentu.
3. Tiksliniai junginiai pasižymi grįžtamais oksidacijos ir redukcijos procesais. Junginių tirpalų dichlormetane jonizacijos potencialų vertės yra 5,06–5,42 eV, o jų kietų sluoksnių jonizacijos potencialų reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,20 eV iki 5,41 eV. Vertinant susintetintų junginių jonizacijos potencialų vertes, galima teigti, kad metoksigrupės deguonies atomo donorinės savybės lemia susintetintų darinių, su di(4-metoksifenil)amino pakaitu, jonizacijos potencialo sumažėjimą.
4. Fluorenono dariniai, turintys di(4-metoksifenil)amino fragmentus, pasižymi bipolinėmis krūvininkų pernašos savybėmis. Šių darinių skylių dreifinis judris viršija  $10^{-3} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ , o elektronų -  $10^{-4} \text{ cm}^2 / \text{Vs}$ , esant elektros lauko stipriui  $3,6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$ .
5. Susintetinti junginiai yra jautrūs vandenilio jonų koncentracijos pokyčiams tirpale, jie formuoja katjonradikalus. Nustatyta, kad šis procesas yra grįžtamas.
6. Suprojektuota principinė 2,7-bis(di(4-fenilmetoksi)amino-9-fluorenono gamybos technologinė schema. Aptartos darbo priemonės ir taisyklės reikalingos užtikrinti saugų gamybos procesą.

## Literatūros sąrašas

1. ALKAN, M. - YAVUZ, I. Intrinsic charge-mobility in benzothieno[3,2- b] [1]benzothiophene (BTBT) organic semiconductors is enhanced with long alkyl side-chains. In *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2018. Vol. 20, no. 23, p. 15970–15979.
2. ARJONA-ESTEBAN, A. et al. TADF Technology for Efficient Blue OLEDs: Status and Challenges from an Industrial Point of View. In *Luminescence - OLED Technology and Applications* [interaktyvus]. 2019. [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/chapters/68096>>.
3. ASTRIDGE, D.D. et al. Polymer Hole Transport Materials for Perovskite Solar Cells via Buchwald-Hartwig Amination. In *ACS Applied Polymer Materials* [interaktyvus]. 2021. Vol. 3, no. 11, p. 5578–5587. [žiūrėta 2022-05-15]. Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acspm.1c00891>>.
4. BARTELT, J.A. et al. Charge-Carrier Mobility Requirements for Bulk Heterojunction Solar Cells with High Fill Factor and External Quantum Efficiency >90%. In *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2015. Vol. 5, no. 15, p. 1500577. [žiūrėta 2022-04-26]. Prieiga per internetą: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201500577>>.
5. BAVELLONI, A. et al. Prohibitin 2: At a communications crossroads. In *IUBMB Life*. 2015. Vol. 67, no. 4, p. 239–254.
6. BHARDWAJ, V. et al. No-core fiber-based highly sensitive optical fiber pH sensor. In *Journal of Biomedical Optics*. 2017. Vol. 22, no. 5, p. 057001.
7. BILGILI, H. et al. Structure-Property Relationship on Aggregation-Induced Enhanced Emission of the Spirobifluorene Derivatives including Herringbone, T, and Helical Aggregation Mode in Solid-Phase: Synthesis, Crystallography, Density Functional Theory, Optical, and Thermal Properties. In *Journal of Physical Chemistry C*. 2021. Vol. 125, no. 8, p. 4893–4908. [žiūrėta 2022-04-20].
8. BOSIAK, M.J. et al. Buchwald–Hartwig Amination of Aryl Halides with Heterocyclic Amines in the Synthesis of Highly Fluorescent Benzodifuran-Based Star-Shaped Organic Semiconductors. In *Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2021. Vol. 86, no. 24, p. 17594–17605. [žiūrėta 2022-05-15]. Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.joc.1c01583>>.
9. BUCINSKAS, A. et al. Methoxycarbazolyl-disubstituted dibenzofuranes as holes- and electrons-transporting hosts for phosphorescent and TADF-based OLEDs. In *Dyes and Pigments*. 2020. Vol. 172. [žiūrėta 2022-04-26].
10. CARDONA, C.M. et al. Electrochemical considerations for determining absolute frontier orbital energy levels of conjugated polymers for solar cell applications. In *Advanced Materials*. 2011. Vol. 23, no. 20, p. 2367–2371. [žiūrėta 2022-04-01].
11. CHAPIN, D.M. et al. A new silicon p-n junction photocell for converting solar radiation into electrical power [3]. In *Journal of Applied Physics*. 1954. Vol. 25, no. 5, p. 676–677. [žiūrėta 2022-05-20].
12. CHEN, C. et al. Effect of BCP buffer layer on eliminating charge accumulation for high performance of inverted perovskite solar cells. In *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, no. 57, p. 35819–35826.
13. CRAWFORD, A.G. et al. Experimental and theoretical studies of the photophysical properties of 2- and 2,7-functionalized pyrene derivatives. In *Journal of the American Chemical Society*. 2011. Vol. 133, no. 34, p. 13349–13362. [žiūrėta 2022-05-16].
14. FAN, X. et al. PEDOT:PSS for Flexible and Stretchable Electronics: Modifications, Strategies, and Applications. In *Advanced Science*. 2019. Vol. 6, no. 19. [žiūrėta 2022-05-04].
15. GANESAN, P. et al. Methoxy substituents activated carbazole-based boron dimesityl TADF emitters. In *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8, no. 14, p. 4780–4788.
16. GRIGALEVIČIUS SAULIUS Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos. In *Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla* [interaktyvus]. 2008. [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <<https://www.ebooks.ktu.lt/eb/482/organines-elektronikos-medziagos-ir-technologijos/>>.
17. HARWOOD, L.M. - MOODY, C.J. Experimental organic chemistry: principles and practice. In 1990. p. 778. [žiūrėta 2022-03-15].

18. HE, Y. et al. Molecular phase engineering of organic semiconductors based on a [1]benzothieno[3,2-: b] [1]benzothiophene core. In *RSC Advances*. 2016. Vol. 6, no. 97, p. 95149–95155. [žiūrēta 2022-04-15].
19. HOLONYAK, N. - BEVACQUA, S.F. Coherent (visible) light emission from Ga(As<sub>1-x</sub>P<sub>x</sub>) junctions. In *Applied Physics Letters*. 1962. Vol. 1, no. 4, p. 82–83. [žiūrēta 2022-05-14].
20. HU, P. et al. [s.l.]: Blackwell Publishing Ltd, 2021.
21. HUGHES, G. - BRYCE, M.R. 2005.
22. YANG, Y. - BÖRJESSON, K. Electroactive covalent organic frameworks: a new choice for organic electronics. In *Trends in Chemistry*. 2022. Vol. 4, no. 1, p. 60–75. [žiūrēta 2022-04-20].
23. YAO, C. et al. Design and characterization of methoxy modified organic semiconductors based on phenyl[1]benzothieno[3,2-: B] [1]benzothiophene. In *RSC Advances*. 2017. Vol. 7, no. 9, p. 5514–5518.
24. YAO, C. et al. Larger V<sub>H</sub> (Hole Distribution Volume)/V<sub>M</sub> (Molecular Volume) Induced Higher Charge Mobility of Group IVA Element-Based Host Materials for Potentially Highly Efficient Blue OLEDs. In [interaktyvus]. 2018. [žiūrēta 2022-04-26]. Prieiga per internetą: <<https://pubs.acs.org/sharingguidelines>>.
25. YEH, N. - YEH, P. Organic solar cells: Their developments and potentials. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2013. Vol. 21, p. 421–431. [žiūrēta 2022-03-20].
26. JIANG, Y. et al. Recent Advances of Synthesis, Properties, Film Fabrication Methods, Modifications of Poly(3,4-ethylenedioxythiophene), and Applications in Solution-Processed Photovoltaics. In *Advanced Functional Materials*. 2020. [žiūrēta 2022-05-04].
27. KODEN, M. OLED Display and Lighting. In *OLED Display and Lighting*. 2016. p. 1–222. [žiūrēta 2022-04-16].
28. KWON, J.-H. - PODE, R. High Efficiency Red Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes with Simple Structure. In *Organic Light Emitting Diode - Material, Process and Devices* [interaktyvus]. 2011. [žiūrēta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <<https://www.intechopen.com/chapters/16961>>.
29. MA, R. Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs). In *Handbook of Visual Display Technology* [interaktyvus]. 2016. p. 1799–1820. [žiūrēta 2022-05-16]. Prieiga per internetą: <[https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-14346-0\\_79](https://link.springer.com/referenceworkentry/10.1007/978-3-319-14346-0_79)>.
30. MALI, S.S. - HONG, C.K. P-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: Synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. In *Nanoscale*. 2016. Vol. 8, no. 20, p. 10528–10540. [žiūrēta 2022-04-19].
31. MASIMUKKU, N. et al. Aryl-substituted acridanes as hosts for TADF-based OLEDs. In *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2020. Vol. 16, p. 989. [žiūrēta 2022-05-20]. Prieiga per internetą: </pmc/articles/PMC7237810/>.
32. MIMAITE, V. et al. Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights. In *Journal of Materials Chemistry C*. 2015. Vol. 3, no. 44, p. 11660–11674. [žiūrēta 2022-03-04].
33. NAKA, S. et al. High electron mobility in bathophenanthroline. In *Applied Physics Letters*. 2000. Vol. 76, no. 2, p. 197–199.
34. NEGI, S. et al. Impact of different layers on performance of OLED. In *Microsystem Technologies*. 2018. Vol. 24, no. 12, p. 4981–4989. [žiūrēta 2022-04-16].
35. PANDIT, P. et al. Acid/base-regulated reversible electron transfer disproportionation of N-N linked bicarbazole and biacridine derivatives. In *Chemical Science*. 2015. Vol. 6, no. 7, p. 4160–4173.
36. PFEIFFER, M. et al. Doped organic semiconductors: Physics and application in light emitting diodes. In *Organic Electronics*. 2003. Vol. 4, no. 2–3, p. 89–103. [žiūrēta 2022-04-30].
37. PHAM, H.D. et al. Development of Dopant-Free Organic Hole Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. In *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. 2020. Vol. 10, no. 13,

- p. 1903326. [žiūrėta 2022-05-20]. Prieiga per internetą: <<https://onlinelibrary.wiley.com/doi/full/10.1002/aenm.201903326>>.
38. REVA, I. et al. Vibrational spectrum and molecular structure of triphenylamine monomer: A combined matrix-isolation FTIR and theoretical study. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-26]. Prieiga per internetą: <<http://www.rsc.org/suppdata/cp/b3/b306489a/>>.
39. RYBAKIEWICZ, R. et al. Electronic properties of semiconducting naphthalene bisimide derivatives - Ultraviolet photoelectron spectroscopy versus electrochemistry. In *Electrochimica Acta*. 2013. Vol. 96, p. 13–17. [žiūrėta 2022-05-01].
40. SALUNKE, J. et al. N-substituted phenothiazines as environmentally friendly hole-transporting materials for low-cost and highly stable halide perovskite solar cells. In *ACS Omega*. 2020. Vol. 5, no. 36, p. 23334–23342.
41. SAWICKA-CHUDY, P. et al. Review of the development of copper oxides with titanium dioxide thin-film solar cells. In *AIP Advances*. 2020. Vol. 10, no. 1. [žiūrėta 2022-05-19].
42. SHAHNAWAZ, S. et al. [s.l.]: Royal Society of Chemistry, 2019.
43. SHARMA, S.K. - ALI, K. Solar Cells From Materials to Device Technology. In. [žiūrėta 2022-05-19].
44. SHIEH, J.T. et al. The effect of carrier mobility in organic solar cells. In *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 2010. Vol. 107, no. 8, p. 084503. [žiūrėta 2022-05-26]. Prieiga per internetą: <<https://aip.scitation.org/doi/abs/10.1063/1.3327210>>.
45. STEINEGGER, A. et al. [s.l.]: American Chemical Society, 2020.
46. SUN, K. et al. Manipulation of the sterically hindering effect to realize AIE and TADF for high-performing nondoped solution-processed OLEDs with extremely low efficiency roll-off. In *Journal of Materials Chemistry C*. 2020. Vol. 8, no. 34, p. 11850–11859.
47. TANG, C.W. - VANSLYKE, S.A. Organic electroluminescent diodes. In *Applied Physics Letters*. 1987. Vol. 51, no. 12, p. 913–915. [žiūrėta 2022-05-14].
48. THEJO KALYANI, N. - DHOBLE, S.J. Organic light emitting diodes: Energy saving lighting technology - A review. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2012. Vol. 16, no. 5, p. 2696–2723. [žiūrėta 2022-04-16].
49. TONUI, P. et al. Perovskites photovoltaic solar cells: An overview of current status. In *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. 2018. Vol. 91, p. 1025–1044. [žiūrėta 2022-03-19].
50. WAN, L. et al. Inverting the Handedness of Circularly Polarized Luminescence from Light-Emitting Polymers Using Film Thickness. In *ACS Nano*. 2019. Vol. 13, no. 7, p. 8099–8105. [žiūrėta 2022-04-20].
51. WANG, R. et al. A Review of Perovskites Solar Cell Stability. In *Advanced Functional Materials*. 2019. Vol. 29, no. 47. [žiūrėta 2022-04-19].
52. WENCEL, D. et al. 2014.
53. 95 Dėl Saugos ir sveikatos apsaugos ženklų naudojimo darbovietėse nuostatų. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-04]. Prieiga per internetą: <<https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.91610/gJFuLbySWs>>.
54. Organic Electronic Market Size, Share | Industry Trends & Analysis 2027. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-20]. Prieiga per internetą: <<https://www.alliedmarketresearch.com/printed-organic-and-flexible-electronics-market>>.
55. Parodoje „ISE 2019“ – LG ekranų kriklys ir video rodantys langai | LG EXPERIENCE. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-03-20]. Prieiga per internetą: <<https://www.lg.com/lt/lg-experience/naujienos/parodoje-ise-2019-lg-ekranu-kriklys-ir-video-rodantys-langai>>.
56. Materials used for organic light-emitting diodes - Organic electroactive compounds. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-20]. Prieiga per internetą: <[https://www.researchgate.net/publication/285534903\\_Materials\\_used\\_for\\_organic\\_light-emitting\\_diodes\\_-\\_Organic\\_electroactive\\_compounds](https://www.researchgate.net/publication/285534903_Materials_used_for_organic_light-emitting_diodes_-_Organic_electroactive_compounds)>.
57. Organic Light Emitting Diodes for White Light Emission | Priyanka Tyagi - Academia.edu. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-16]. Prieiga per internetą:

<[https://www.academia.edu/31443800/Organic\\_Light\\_Emitting\\_Diodes\\_for\\_White\\_Light\\_Emission](https://www.academia.edu/31443800/Organic_Light_Emitting_Diodes_for_White_Light_Emission)>.

58. SAUGOS PROBLEMOS SAUGOS PROBLEMOS LABORATORIJOSE. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <[http://www.fbml.ff.vu.lt/sites/default/files/I\\_knyga\\_-\\_3\\_skyrius\\_-\\_Saugos\\_problemos\\_laboratorijose\\_0.pdf](http://www.fbml.ff.vu.lt/sites/default/files/I_knyga_-_3_skyrius_-_Saugos_problemos_laboratorijose_0.pdf)>.

59. STUDENTO, ATLIEKANČIO LABORATORINIUS DARBUS VU CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETO CHEMIJOS INSTITUTO MOKOMOSIOSE LABORATORIJOSE, SAUGOS IR SVEIKATOS INSTRUKCIJA. In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą:

<[https://www.chgf.vu.lt/files/doc/10.\\_studento\\_atliekancio\\_lab.\\_darbus\\_chgf\\_mokomosiose\\_laboratorijose\\_darbo\\_saugos\\_ir\\_sveikatos\\_instrukcija\\_2017.08.07\\_nr.\\_610000-dv-62.pdf](https://www.chgf.vu.lt/files/doc/10._studento_atliekancio_lab._darbus_chgf_mokomosiose_laboratorijose_darbo_saugos_ir_sveikatos_instrukcija_2017.08.07_nr._610000-dv-62.pdf)>.

60. XIV-551 Lietuvos Respublikos darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymo Nr. IX-1672 4, 15 straipsnių ir prie... In [interaktyvus]. [žiūrėta 2022-05-14]. Prieiga per internetą: <<https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/d96c7bd2227b11ecad9fbbf5f006237b>>.