



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Diana Sipavičiūtė**

**NAUJŲ FENOKSAZINO FRAGMENTUS TURINČIŲ  
PUSLAIDININKIŲ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS  
ORGANINIUOSE ŠVIESTUKUOSE**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Saulius Grigalevičius

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**NAUJŲ FENOKSAZINO FRAGMENTUS TURINČIŲ  
PUSLAIDININKŲ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS  
ORGANINIUOSE ŠVIESTUKUOSE**

Baigiamasis magistro projektas  
Chemijos inžinerija (kodas 621H81004)

**Vadovas**

(parašas) Prof. dr. Saulius Grigalevičius

(data)

**Recenzentas**

(parašas) Prof. dr. Gintaras Buika

(data)

**Projektą atliko**

(parašas) Diana Sipavičiūtė

(data)

**KAUNAS, 2017**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**  
**POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA**

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
Prof. E.Valatka

Dekano įsakymas Nr. SNr. ST18-F-02-1  
2017 m. gegužės mėn. 2 d.

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedros  
vedėjas prof. habil. dr. J. V. Gražulevičius

2017 m. gegužės mėn. 2d.

**Mokslinio-tiriamąjo pobūdžio**

**MAGISTRO BAIGIAMOJO PROJEKTO UŽDUOTIS**

Išduota studentei: Dianai Sipavičiūtei

Projekto tema: Naujų fenoksazino fragmentus turinčių puslaidininkų sintezė ir panaudojimas organiniuose šviestukuose

Darbo tikslas ir uždaviniai.

Darbo tikslas: Susintetinti arilsubstituotus fenoksazino darinius ir ištirti jų termines ir optoelektronines savybes, kurios parodo medžiagų panaudojimo organiniuose šviestukuose galimybę.

Darbo uždaviniai: Susintetinti naujus vieną ir du feniletetilfragmentus turinčius fenoksazino darinius, kaip potencialias krūvininkus transportuojančias medžiagas, susintetinti naujus aril-substituoto fenoksazino monomerus ir atlikti jų polimerizaciją. Ištirti gautų junginių termines ir optoelektronines savybes, bei panaudojimo organiniuose šviestukuose galimybes. Sudaryti aril-substituoto fenoksazino monomerų gamybos technologinę schemą, išanalizuoti darbų saugą, dirbant su sintezėje naudotomis medžiagomis

Projekto sudėtinės dalys:

Įžanga, literatūros apžvalga, aparatūra, naudotos medžiagos, eksperimentų aprašymai, tyrimų rezultatai ir jų aptarimas, rekomendacijos, darbuotojų sauga ir sveikata, išvados, literatūros sąrašas.

Užduoties išdavimo data 2017 m. vasario mėn. 1 d.

Užbaigto projekto pateikimo terminas 2017 m. birželio 2 d.

Vadovas: prof. dr. S. Grigalevičius 2017-02-01

Užduotį gavau: Diana Sipavičiūtė 2017-02-01



## KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

Cheminės technologijos

(Fakultetas)

Diana Sipavičiūtė

(Studento vardas, pavardė)

Chemijos inžinerija, 621H81004

(Studijų programos pavadinimas, kodas)

„Naujų fenoksazino fragmentus turinčių puslaidininkių sintezė ir panaudojimas organiniuose šviestukuose“

### AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

20 17 m. birželio 1 d.  
Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Dianos Sipavičiūtės**, baigiamasis projektas tema „Naujų fenoksazino fragmentus turinčių puslaidininkių sintezė ir panaudojimas organiniuose šviestukuose“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

\_\_\_\_\_  
(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

## Santrumpos

Alq <sub>3</sub>	- Tri(8-chinolinolato)aliuminis(III)
Ar	- aromatika
d	- dubletas
dd	- dvigubas dubletas
DMSO – d <sub>6</sub>	- deuteriuotas dimetilsulfoksidas
DMF	- dimetilformamidas
DSK	- diferencinė skanuojamoji kalorimetrija
<sup>1</sup> H BMR	- vandenilio branduolių magnetinis rezonansas
ITO	- indžio – alavo oksidas
I <sub>p</sub>	- jonizacijos potencialas
m	- multipletas
MS	- masių spektroskopija
Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	- natrio sulfatas
NPB	- N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas
OLED	- organiniai šviesos diodai
PBD	- 2-(bifenil-4-il)-5-(4-tret-butilfenil)-1,3,4-oksadiazolas
PdCl <sub>2</sub> (P <sub>2</sub> h <sub>6</sub> )	- bis(trifenilfosfino)platinos (II)dichloridas
POCl <sub>3</sub>	- fosforo oksichloridas
s	- singletas
t	- tripletas
THF	- tetrahidrofuranas
TPD	- N,N'-difenil-N,N'-bis(3-metilfenil)-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas
HOMO	- aukščiausia užimta orbitalė
LUMO	- žemiausia užimta orbitalė
TGA	- termogravimetrinė analizė
THF	- tetrahidrofuranas
T <sub>des</sub>	- destrukcijos temperatūra
T <sub>kr</sub>	- kristalizacijos temperatūra
T <sub>l</sub>	- lydymosi temperatūra
T <sub>s</sub>	- stiklėjimo temperatūra

# Turinys

SANTRAUKA	7
SUMMARY	8
1. Įžanga	9
2. Literatūros apžvalga	10
2.1 Medžiagos organiniams šviestukams	10
2.2 OLED prietaisų struktūros	11
2.3 Skyles transportuojančios medžiagos	12
2.4 Elektronus transportuojančios medžiagos	19
2.5 Fluorescuojančios medžiagos OLED prietaisų emiteriams	21
3. Tiriamoji dalis	24
3.1 Medžiagos ir metodai	24
3.1.1 Aparatūra	24
3.1.2 Naudotos medžiagos	25
3.1.3 Eksperimentų aprašymas	26
3.2 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	35
3.2.1 Feniletenil fragmentą turinčių fenoksazino darinių sintezė ir charakterizavimas	35
3.2.2 Du feniletenilfragmentus turinčių fenoksazino darinių sintezė ir charakterizavimas	38
3.2.3 Aril-substituoto fenoksazino monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas	44
4. Rekomendacijos	49
4.1 Aril-substituotų fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema	49
5. Darbuotojų sauga ir sveikata	52
Išvados	59
Literatūros sąrašas	60

Sipavičiūtė, Diana. NAUJŲ FENOKSAZINO FRAGMENTUS TURINČIŲ PUSLAIDININKIŲ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS ORGANINIUOSE ŠVIESTUKUOSE. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. Saulius Grigalevičius; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Technologijos mokslai T000, Chemijos inžinerija 05T

Reikšminiai žodžiai: organinis šviestukas, jonizacijos potencialas, amorfinis sluoksnis, stiklėjimo temperatūra

Kaunas, 2017. 63 p.

## SANTRAUKA

Šiame tiriamajame darbe aprašyta elektroaktyvių fenoksazinių darinių sintezė. Buvo susintetinti ir identifikuoti vieną ir du feniletetilfragmentus turintys nauji fenoksazino dariniai. Diferencinės skanuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais nustatytos gautų junginių terminės savybės. Nustatyta, kad keletas iš susintetintų medžiagų tinkamos teigiamus krūvius transportuojantiems sluoksniams. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatyti šių medžiagų sluoksnių jonizacijos potencialai išsidėsto intervale nuo 4,94 eV iki 5,31 eV. Du feniletetilfragmentus turintys fenoksazino dariniai buvo pritaikyti skylės transportuojantiems sluoksniams formuoti organiniuose šviestukuose. Prietaisai parodė įsijungimo įtampas intervale 3,5-7,2 V, fotometriniis efektyvumas siekė 1,52- 2,95 cd/A esant maksimaliam skaičiui nuo 140 cd/m<sup>2</sup> iki 2100 cd/m<sup>2</sup>.

Taip pat buvo susintetinti ir ištirti aril-substituoto fenoksazino monomerai. Katijoninės polimerizacijos būdu buvo gauti polimerizacijos produktai. Polimerų stiklėjimo temperatūros viršijo 100 °C, o jų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialų vertės buvo artimos 5,2 eV. Polimerai taip pat buvo išbandyti kaip skylės pernešantys sluoksniai organiniuose šviestukuose.

Projektinio darbo metu sudaryta aril-substituoto fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema, aprašyta darbų sauga, dirbant su sintezėje naudotomis medžiagomis.

Sipavičiūtė, Diana. SYNTHESIS AND APPLICATION IN ORGANIC LIGHT EMITTING DIODES OF NEW SEMICONDUCTORS HAVING PHENOXAZINE FRAGMENTS: *Master's thesis in Chemical Engineering / supervisor assoc. prof. Saulius Grigalevičius. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.*

Research area and field: Technology Sciences T000, Chemical Engineering 05T

Key words: organic light emitting diode, ionization potential, amorphous layer, glass transition temperature

Kaunas, 2017. 63 p.

## SUMMARY

This research work presents the synthesis of electroactive phenoxazine derivatives. New phenoxazine derivatives containing one or two phenylethenyl fragments were synthesized and identified. The thermal properties of the obtained compounds were established by applying the techniques of differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis. It was determined that some of synthesized derivatives are suitable for the formation of hole transporting layers. The ionization potentials of layers of the materials, which were established by using the method of electron photoemission in air, ranged from 4.94 eV to 5.31 eV.

Phenoxazine derivatives containing two phenylethenyl fragments were adapted to form hole-transporting layers in organic light emitting diodes. The devices indicated the turn-on voltages in the range of 3.5-7.2 V, photometric efficiency reached 1.52- 2.95 cd/A at the maximum brightness of 140- 2100 cd/m<sup>2</sup>.

In addition, aryl substituted phenoxazine monomers were synthesized and characterized. Polymerization products were obtained from the monomers by cationic polymerization. The glass transition temperatures of polymers exceeded 100 °C and values of the ionization potentials of their amorphous layers were about 5.2 eV. Polymers were also tested as hole-transporting layers in organic light emitting diodes.

A technological scheme was developed for the production of aryl substituted phenoxazine monomers and occupational safety was described for the materials, which were used in the research work.



## 1. Įžanga

Šiuo metu elektrofotografiniams fotoreceptoriams, organiniams šviestukams, lauko tranzistoriams gaminti naudojami beveik tik organiniai fotopulsaidininkiai, kurie tampa pranašesni už neorganinės kilmės medžiagas. Organinių medžiagų sintezės ir savybių tyrimų dėka pavyko sukurti labai efektyvias organines, tarp jų polimerines krūvių pernašos medžiagas.

Sparčiai tobulėjantys organinės optoelektronikos ir elektronikos prietaisai kelia vis didesnius reikalavimus organiniams puslaidininkiams. Šiuolaikiniai dideliu efektyvumu pasižymintys optoelektroniniai prietaisai dažniausiai yra daugiasluoksnės sistemos. Vietoj garinimo vakuume šviestukus galima gaminti liejant iš tirpalų. Elektroaktyvių organinių puslaidininkių sluoksniai dažniausiai formuojami sukamojo liejimo iš tirpalų būdu.

Dauguma organinių šviestukų optimizavimui naudojamų stambiamolekulių ir mažamolekulių organinių puslaidininkių yra p- tipo puslaidininkiai. Prietaisai, kuriuose naudojami skyles pernešantys sluoksniai išlieti sukamojo liejimo būdu, dažniausiai pasižymi didesniu srovės tankiu ir mažesniu efektyvumu, lyginant su tokiais pačiais prietaisais, kuriuose sluoksniai formuojami vakuuminio garinimo metu. Organinės teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos turi pasižymėti aukštu krūvininkų judriu, turėti tinkamą jonizacijos potencialą, geras plėvėdaros savybes ir būti termiškai, morfologiškai bei elektrochemiškai stabilios.

Šio darbo tikslas yra:

Susintetinti arilsubstituotus fenoksazino darinius ir ištirti jų termines ir optoelektronines savybes, kurios parodo medžiagų panaudojimo organiniuose šviestukuose galimybę.

Darbo tikslui pasiekti yra iškelti tokie uždaviniai:

1. Susintetinti naujus vieną ir du feniletetilfragmentus turinčius fenoksazino darinius, kaip potencialias krūvininkus transportuojančias medžiagas;
2. Susintetinti naujus aril-substituoto fenoksazino monomerus ir atlikti jų polimerizaciją;
3. Ištirti gautų junginių termines ir optoelektronines savybes, bei panaudojimo organiniuose šviestukuose galimybes.
4. Sudaryti aril-substituoto fenoksazino monomerų gamybos technologinę schemą.

## 2. Literatūros apžvalga

### 2.1 Medžiagos organiniams šviestukams

Organinių puslaidininkių sluoksnius sudaro molekulių agregatai, kurie turi amorfinę sandarą - jie yra kieti kūnai, bet nėra kristaliniai. Organinių šviesos diodų gamyboje naudojamos krūvininkus transportuojančios medžiagos, kurioms keliami šie reikalavimai:

1. reikalingos amorfinius sluoksnius sudarančios;
2. tinkamą jonizacijos potencialą turinčios;
3. dideliu krūvininkų judrių jų sluoksniuose pasižyminčios medžiagos.

Amorfiniai plėvelės ant pagrindo sudarantys junginiai yra skirstomi į polimerus ir mažos molekulinės masės darinius. Tiek polimerai, tiek molekuliniai stiklai turi savo privalumų ir trūkumų. Polimerai pasižymi geromis plėvėdaros ir mechaninėmis savybėmis ir gali būti naudojami gaminant lanksčius prietaisus. Tvirtos polimerų dangos gali būti formuojamos naudojant paprastą techniką, t.y. plėvelių suformavimas sukamojo liejimo būdu ar liejimas iš tirpalų. Polimerų trūkumas - jų išgryninimas yra gana sudėtingas procesas, nes netinka adsorbcinės chromatografijos metodas. Mažamolekuliniai junginiai turi savų pranašumų, t.y. nesudėtingi sintezės bei gryninimo metodai. Jie gali būti išgryninti įprastiniais organinės chemijos metodais: adsorbcine chromatografija, kristalizacija ar sublimacija. Bet to, mažamolekulinių darinių lydalų klampa yra žymiai mažesnė negu polimerų lydalų, todėl tiesiogiai iš jų galima gaminti plėveles ant pagrindo, o prietaisai pasižymi didesniu efektyvumu. Tačiau minėtų medžiagų praktinį pritaikymą riboja jų sluoksnių morfologinis nestabilumas. Kitas molekulių stiklų trūkumas, lyginant su polimerais, yra prastesnės jų sluoksnių mechaninės savybės [1, 2, 3].

Organiniuose šviesos dioduose (OLED) krūvininkus transportuojančios medžiagos gali būti kelių tipų: **p-tipo** (skyles transportuojantys), **n-tipo** (elektronus transportuojantys) ir **bipoliniai** (galintys transportuoti ir skyles, ir elektronus). Skyles pernešančios molekulės yra linkusios sudaryti katijoninius radikalus. Elektriniame lauke neutralios molekulės perduoda elektronus katijonradikalui ir taip vyksta teigiamų krūvių pernaša. Kad tai įvyktų, molekulės fragmentai turi būti elektronų donoriais. Vykstant n-tipo laidumui, anijonradikalai perduoda elektronus neutralioms molekulėms, kurios turi akceptorinius fragmentus [4].

Tam, kad polimerai ar molekuliniai stiklai būtų fotolaidūs, jie turi tenkinti šias tris pagrindines sąlygas:

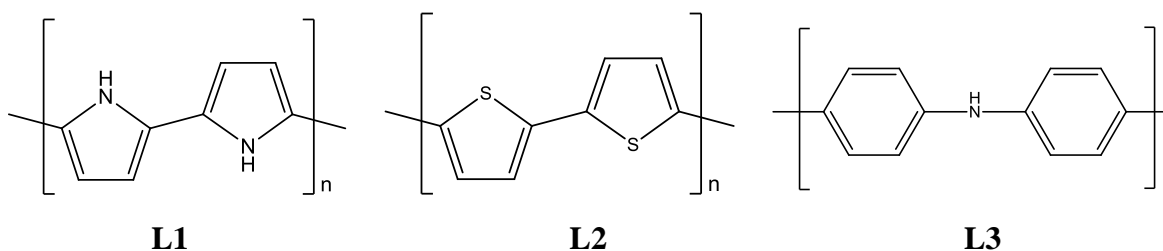
1. Tamsoje turi būti geri izoliatoriai ir išlikti stabilūs stipriame elektriniame lauke.

2. Turi absorbuoti šviesą, kad galėtų fotosužadinti pagrindinėje būsenoje esančius elektronus.
3. Elektriniame lauke medžiagoje turi vykti fotosužadintų elektronų, skylių ar jų abiejų migracija link atitinkamų elektrodų [5].

## 2.2 OLED prietaisų struktūros

Paprasčiausia OLED sandara yra tokia: skaidri ir laidus anodo medžiaga - indžio alavo oksidas (ITO), tada vienas ar keli organiniai sluoksniai ir ant jų užgarintas plonas metalo sluoksnis, kuris yra katodas. Tarp anodo ir katodo prijungus įtampą, į organinius sluoksnius injektuojami krūvininkai: skylės iš anodo ir elektronai iš katodo.

Polimeriniuose OLED prietaisuose sluoksniams formuoti dažnai naudojami chemiškai legiruoti konjuguoti polimerai [6, 7], tokie kaip polipirolas **L1**, politiofenas **L2** arba polianilinas **L3** [8, 9, 10].



Šie polimeriniai dariniai ne tik išlygina netolygų anodo (ITO) sluoksnio paviršių, bet ir dėl didelės išlaisvinimo energijos palengvina skylių injekciją, kas lemia prietaiso efektyvumą ir ilgaamžiškumą.

Vienasluoksniuose organiniuose šviestukuose reikalingas ir skylės, ir elektronų transportuojantis organinis sluoksnis, kuris gali būti gaunamas sumaišant skylės ir elektronų transportuojančius darinius. Samuel su kolegomis paskelbė labai efektyvų vieno sluoksnio OLED prietaisą, kuriame emisinis sluoksnis formuotas iš mažamolekulinių junginių. Iridžio kompleksas chloroforme buvo sumaišytas su 4,4'-bis(N-karbazolil)bifenilo (CBP) ir 1,3,5-tris(2-N-fenilbenzimidazolil)benzeno (TPBI) mišiniu. Prietaisas buvo suformuotas sukamojo liejimo iš tirpalo būdu sluoksnį liejant ant ITO anodo, po to vakuuminio garinimo metu formuojamas katodas. Šviestukas, esant 8,1 V įjungimo įtampai ir 550 cd/m<sup>2</sup> maksimaliam skaisčiui, pademonstravo maksimalų 12,8 lm/W energetinį efektyvumą [11].

Siekiant užtikrinti aukštą prietaisų efektyvumą, svarbu subalansuoti skylių ir elektronų injekciją į emisinį sluoksnį ir jame izoliuoti eksitonus. Tai pasiekama prietaisų struktūroje

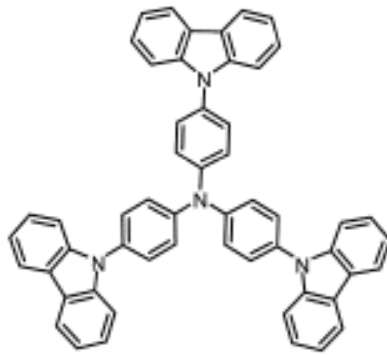
naudojant kelis skirtingus sluoksnius: krūvininkus transportuojančius, krūvininkus blokuojančius, taip pat šviesą emituojančius. Patogiausias būdas yra iš tirpalo išlieti emiterio sluoksnį (EML), po to vakuume išgarinti elektronus transportuojantį sluoksnį (ETL) ir galiausiai suformuoti elektronus injektuojantį sluoksnį (EIL). Šis būdas dažniausiai taikomas gaminant fosforesuojančius OLED su tripletiniais šviesą generuojančiais eksitonais.

Elschner ir kiti pagamino trijų sluoksnių OLED tris kartus naudodami sukamąjį liejimą. Pirmiausiai šiuo būdu buvo suformuotas PEDOT:PSS skylių injekcijos sluoksnis. Skyles pernešantis sluoksnis (HTL) iš metoksipakeisto 1,3,5-tris[4-(difenilamino)fenil]benzeno (TDAPB) buvo išlietas sukamojo liejimo būdu kaip tirpiklį naudojant tetrahidrofuraną (THF). Galio komplekso emituojantis sluoksnis buvo suformuotas ant PEDOT-PSS/TDAPB sluoksnių sukamojo liejimo būdu jį išliejant iš metanolio tirpalo [12]. Meerholz su kolegomis paskelbė apie netirpų skyles pernešantį sluoksnį. Jie konvertavo tirpų prepolimerą į netirpią polimero plėvelę, kurioje visos makromolekulės sujungtos skersiniais ryšiais. Triarilamino chromoforą turintys skyles transportuojantys prepolimerai su reakcingomis oksetano grupėmis sluoksniuose buvo sujungti skersiniais ryšiais fotoinicijuotosios katijoninės polimerizacijos metu [13, 14].

### 2.3 Skyles transportuojančios medžiagos

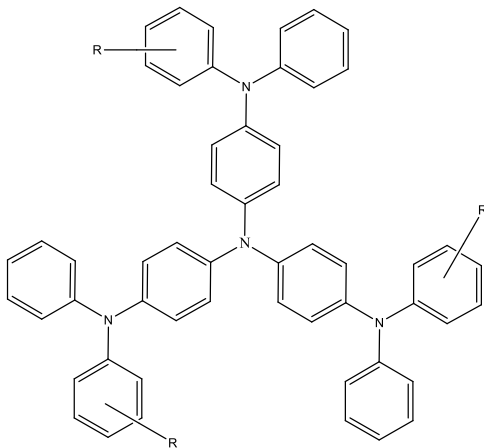
Skylių pernašos (**p-tipas**) medžiagos arba skyles transportuojančios šviestukų matricos paprastai turi savo molekulinėse struktūrose elektrononorinius fragmentus, tokius kaip triarilaminas, difenilaminas, karbazolas, ir pasižymi dominuojančia skylių pernaša jų sluoksniuose. Šios medžiagos turi pasižymėti tinkamu jonizacijos potencialu, dideliu skylių dreifiniu judriu sluoksnyje ir aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ ), taip pat suformuoti ant pagrindo termiškai ir morfologiškai stabilias plonas plėveles.

Literatūroje plačiai yra aprašytas 4,4',4''-tris(N-karbazolil)trifenilaminas **L4**- junginys su aukšta tripletine energija ( $E_T=2,76$  eV) ir HUMO/LUMO vertėmis 5,7/2,4 eV [15, 16, 17]. Junginio **L4** stiklėjimo temperatūros vertė siekė net 151 °C dėl šios medžiagos žvaigždės formos struktūros [18]. Ši medžiaga yra tipinė skyles pernešanti matrica, labai plačiai naudojama elektrofosforesuojančiuose prietaisuose, kuriuose matricos medžiaga maišoma su tripletiniais emiteriais [19, 20, 21].



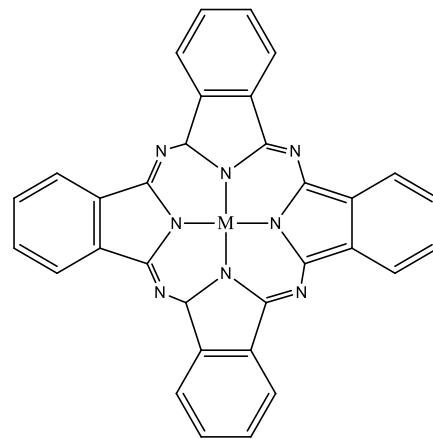
**L4**

Plačiai naudojamos skyles pernešančios medžiagos, turinčios žemus jonizacijos potencialus, yra 4,4',4''-tris(N-metildifenilamino)trifenilamino dariniai **L5** ir **L6** [22, 23], ftalocianino dariniai **L7** [24] ir laidus elektrai - poli[3,4-etilendioksitiofenas]/poli[4-stirensulfonatas] (PEDOT:PSS) [25].



**L5** : R= m-CH<sub>3</sub>

**L6** : R=H

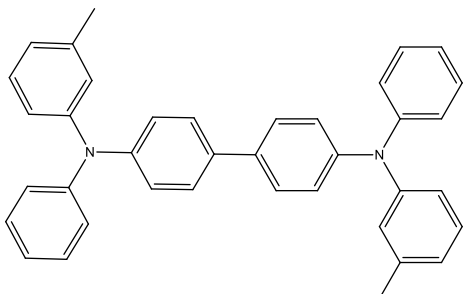


**L7** : M=Cu

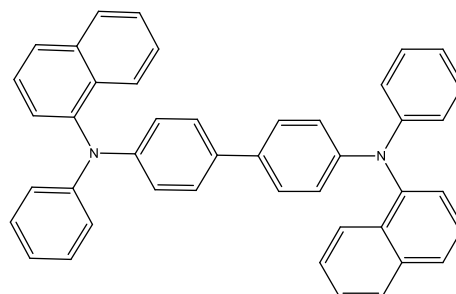
Pažymėtina, kad dėl nepakankamai aukštos išlaisvinimo energijos, kuri siekia 5,0- 5,2 eV, PEDOT:PSS nėra itin gera medžiaga skylių injekcijai. Be to, ji yra formuojama iš suspensijos, kuri yra stipriai rūgštinė (pH= 1,6). Tokia terpė gali paveikti ITO anodą, tuomet indis ir alavas migruotų į emisinį sluoksnį prietaiso veikimo metu [26, 27].

Dėl aukštų krūvininkų dreifinių judrių verčių ir gero tirpumo organiniuose tirpikliuose didelio mokslininkų dėmesio susilaukė junginiai turintys fenilamino grupes. Tačiau, kai kurios iš šių medžiagų yra morfologiškai nestabilios dėl mažos jų stiklėjimo temperatūros. N,N'-di(3-metilfenil) -N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4-diaminas (TPD) **L8** [28] ir N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bifenil)-4,4'-diaminas (NPB) **L9** [29] buvo plačiai naudojami kaip skyles

transportuojantys junginiai, kadangi skylių judris jų sluoksniuose viršijo  $10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$ , esant stipriam elektros laukui. TPD ir NPB stiklėjimo temperatūros siekė, atitinkamai,  $65^\circ\text{C}$  ir  $96^\circ\text{C}$ . Nors šios medžiagos turėjo polinkį kristalizacijai, tačiau jų sluoksniai buvo suformuojami sukamojo liejimo būdu [30].

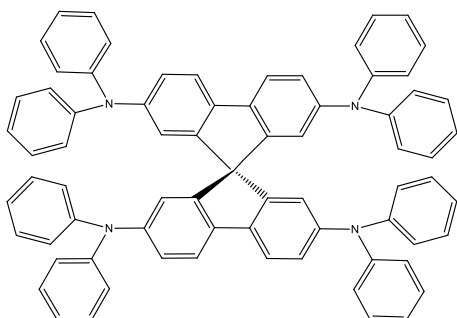


**L8**

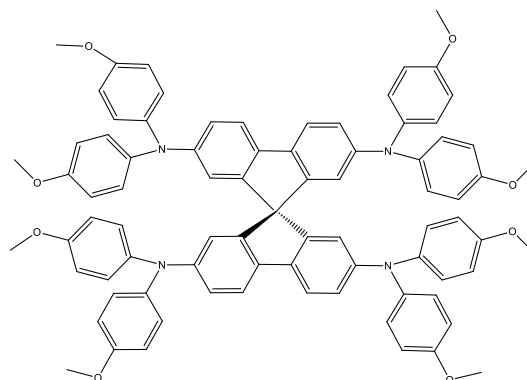


**L9**

Salbeck ir kiti susintetino spiro-jungtį turinčias struktūras, panašias į TPD: spiro-TAD (**L10**, spiro-MeOTAD) (**L11**). Šios medžiagos pasižymėjo gerokai didesnėmis stiklėjimo temperatūromis ir geresniu morfologiniu stabilumu negu TPD [31].

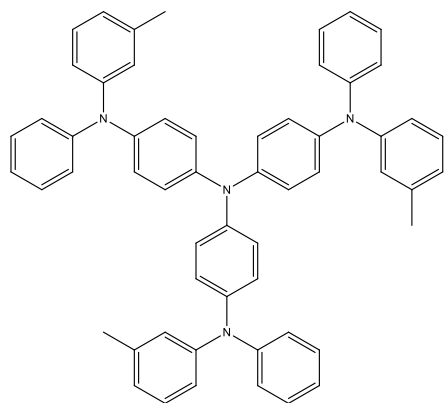


**L10**

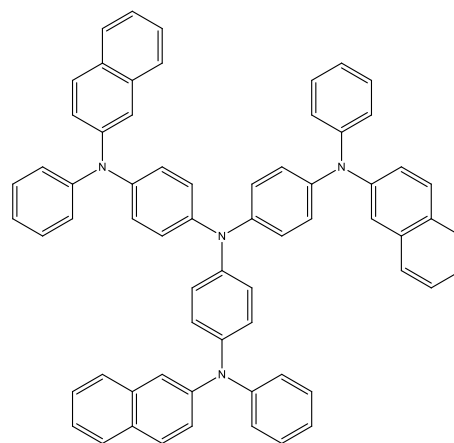


**L11**

Taip pat buvo publikuoti termiškai stabilūs, žvaigždės formos skyles transportuojantys TDATA ir TDAPB šeimos junginiai, sudarantys homogeniškus amorfinius sluoksnius. Nustatyta, kad 4,4',4'''-tris[3-metilfenil(fenil)amino]trifenilaminas (**L12**) ir 4',4'''-tris[2-naftil(fenil)amino]trifenilaminas (**L13**) yra efektyvios teigiamus krūvininkus pernešančios medžiagos, kurių sluoksniai pasižymi žemomis jonizacijos potencialų vertėmis: 5,0 eV (**L12**) ir 5,1 eV (**L13**).



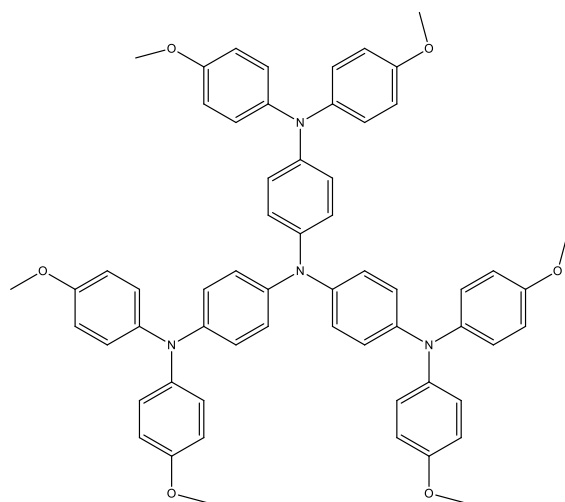
**L12**



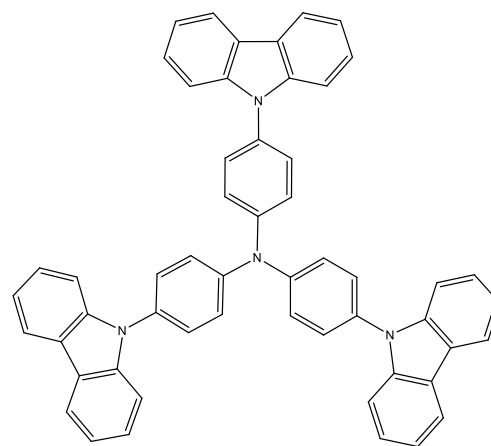
**L13**

Publikuotas metoksisubstituoto trifenilamino darinys **L14** dėl aukštos stiklėjimo temperatūros ( $T_s = 112^\circ \text{C}$ ) ir centre esančių fenilgrupių pasižymėjo aukštu morfologiniu stabilumu. Elschner su kolegomis panaudojo junginį **L14** kaip teigiamus krūvininkus pernešantį sluoksnį prietaisuose, kurių struktūra ITO/PEDOT: PSS /**L14**/Alq<sub>3</sub> /Mg:Ag [32]. Buvo palyginti dvisluoksniai (be **L14** medžiagos sluoksnio) ir trisluoksniai prietaisai. Pastarieji pasižymėjo didesniu efektyvumu ir ilgaamžiskumu, taip pat žemesne darbine įtampa.

Know su kolegomis nustatė, kad 4,4',4'''-tris(*N*-karbazolil)trifenilaminas **L15** pasižymi geru tirpumu ir geromis plėvėdaros savybėmis [33]. Plėveles iš **L15** galima gauti ir sukamojo liejimo būdu, ir medžiagą garinant vakuume.

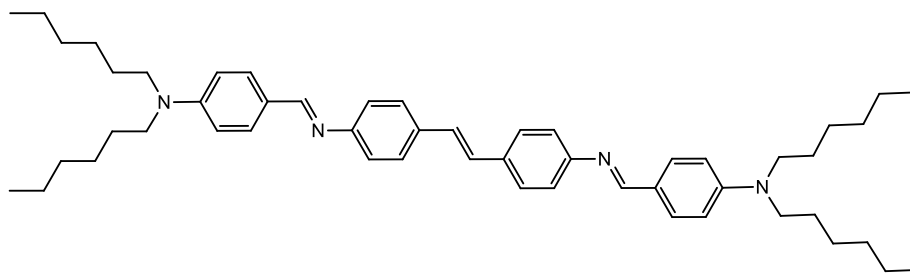


**L14**

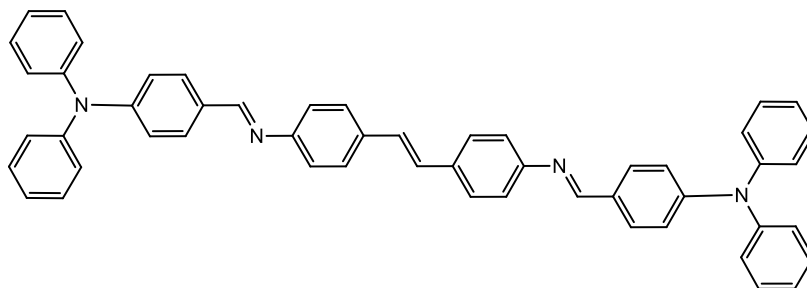


**L15**

Mishra aprašė du skylių pernašai suprojektuotus neflorescuojančius junginius 4,4'-[bis - ((4-di-*N*-heksilamino)benzilidenamino)] stilbeną (DHABS) **L16** ir 4,4'-[bis-((4-difenilamino)benzilidenamino)] stilbeną (DPABS) **L17**.



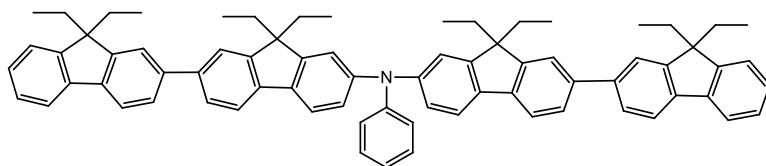
**L16**



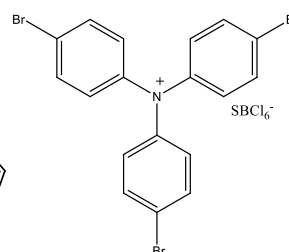
**L17**

Medžiagos buvo panaudotos OLED prietaisuose liejant skylių pernašos sluoksnius sukamojo liejimo būdu ant ITO anodo. Šių junginių HOMO energijų vertės buvo panašios į plačiai naudojamo TPD [34], tačiau prietaisų su DHABS ir DPABS sluoksniais efektyvumai buvo mažesni, lyginant su standartiniais, turinčiais TPD skyles transportuojančius sluoksnius, prietaisais.

Kido grupė termiškai stabilių arilamino oligomerą N,N-bis(9,9,9',9'-tetra-etil-2,2'-difluorenil-7-il)-N-fenilaminą **L18** sumaišė su Lewis rūgštimi **L19** dichlorethane ir sukamojo liejimo būdu iš tirpalo suformavo OLED skyles pernešanti sluoksnį [35]. Suformuotas prietaisas, kuriame naudotas Alq<sub>3</sub> emiteris, pademonstravo didesnę efektyvumą, lyginant su prietaisais, kuriuose nenaudotas skyles pernešantis sluoksnis.



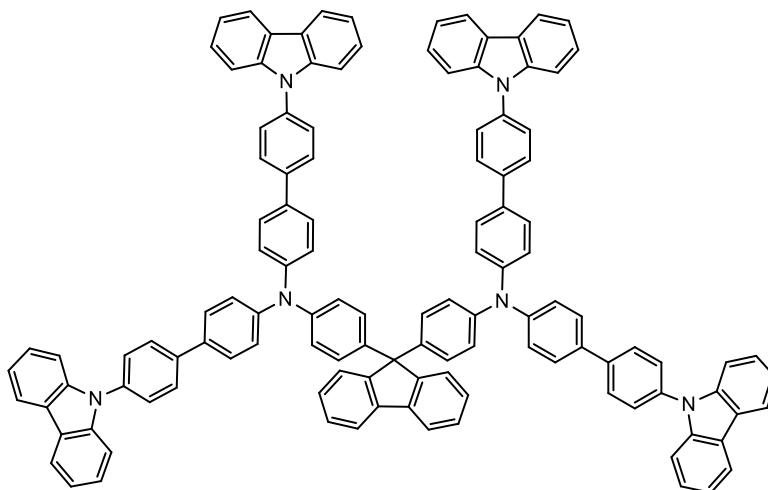
**L18**



**L19**

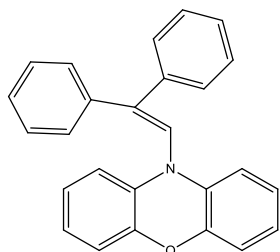
Ueda ir jo mokslinė grupė paskelbė termiškai stabilių skyles transportuojanti amorfinį junginį: 9,9-bis (4-[bis(4-karbazol-9-il-bifenil-4-il)-amino]-fenil)fluoreną **L20**, turintį labai aukštą stiklėjimo temperatūrą ( $T_s=250^\circ\text{C}$ ) [36]. Prietaisas su **L20** junginio skyles transportuojančiu sluoksniu ir Alq<sub>3</sub> emiteriu turėjo 11 V įsijungimo įtampą ir spinduliavo maksimalų 10300 cd/m<sup>2</sup> skaisčių.



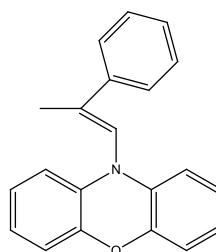


**L20**

Fenoksazinas yra heterociklis junginys, kurio dariniai pasižymi tinkamomis skylių pernašos sluoksniams optoelektroninėmis savybėmis [37, 38]. Literatūroje aprašytos elektroaktyvios medžiagos, turinčios feniletetilpakeistus fenoksazino fragmentus- N-(2,2-difeniletetil)fenoksazinas (**L21**) ir N-(2-fenil-2-metiletetil)fenoksazinas (**L22**) [39]. Nors junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jų stiklėjimo temperatūros 31 °C (**L21**) ir 33 °C (**L22**) parodė, kad jie geba sudaryti molekulinis stiklus.



**L21**

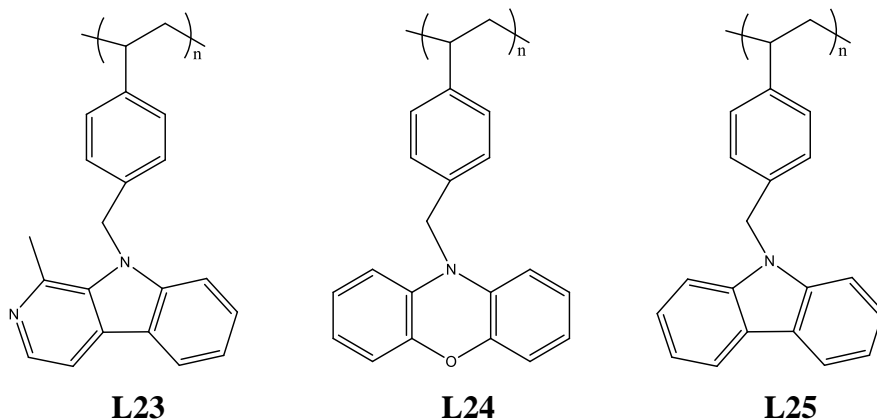


**L22**

Išmatuoti junginių **L21** ir **L22** sluoksnių jonizacijos potencialai atitinkamai yra lygūs 5.42 eV ir 5.48, ir yra panašūs į populiarus ITO anodo sluoksnių  $I_p$  vertę [40]. Taip pat šios skyles transportuojančios medžiagos yra tinkamos elektrofotografiniams receptoriams formuoti, kadangi jų  $I_p$  vertės yra artimos gerai žinomų krūvininkus generuojančių medžiagų – titanilftalocianinų [41, 42], perileno [43] ir bisazopigmentų [44]  $I_p$  vertėms, kurios išsidėsto intervale 5,1 – 5,6 eV.

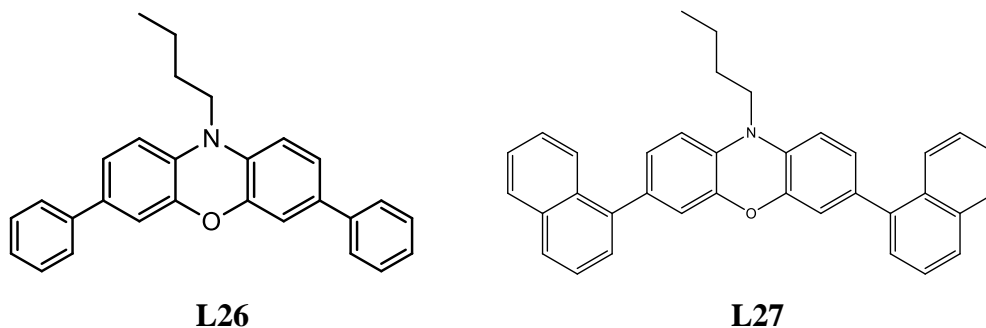
Taip pat buvo susintetinti ir aprašyti elektroaktyvūs savo sudėtyje turintys fenoksazino, harmano arba karbazolo heterociklus polimerai [45]. Poli{1-metil-9-(4-vinilbenzil)pirido[3,4-b]indolas} **L23**, poli[10-(4-vinilbenzil)fenoksazinas] **L24** ir poli[9-(4-vinilbenzil)karbazolas]

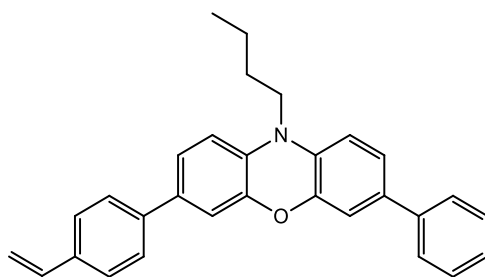
**L25** pasirodė morfologiškai stabilios medžiagos dėl aukštų  $T_s$ , kurios buvo 179 °C (**L23**), 165 °C (**L24**) ir 139 °C (**L25**).



Polimerai buvo panaudoti kaip skyles transportuojančios matricos fosforescuojančiuose žalios šviesos organiniuose šviestukuose. Geriausią efektyvumą pademonstravo prietaisas turintis polimerą su fenoksazino fragmentais emiterio sluoksnyje. Prietaisas su **L24** junginio matrica turėjo mažą, 2,8 V įsijungimo įtampą, maksimalus fotometrinius efektyvumas siekė 17 cd/A ir spinduliavo maksimalų 2920 cd/m<sup>2</sup> skaitį.

Neseniai literatūroje aprašyti arilsubstituoti 10-butilfenoksazino dariniai, kurie buvo išbandyti elektroluminescuojančiuose prietaisuose su Alq<sub>3</sub> emiteriu. Šiems junginiams priklauso 10-butil-3,7-difenilfenoksazinas (**L26**), 10-butil-3,7-di(1-naftil)fenoksazinas (**L27**), 10-butil-3-(4-vinilfenil)-7-fenilfenoksazinas (**L28**) [46, 47]. Junginių **L26-L28** terminės savybės buvo nustatytos pagal DSK ir TGA rezultatus. TGA parodė junginių terminį stabilumą. Junginiai suskyla, fiksuojant 5% masės nuostolius, 280- 350 °C temperatūrų diapazone. Naftil- substitutas junginys **L27** pasižymėjo didesniu terminiu stabilumu nei fenil-substituoti junginiai **L26** ir **L28**.





**L28**

Junginiai **L26-L28** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jų DSK tyrimai parodė, kad, aušinant lydalus, jie geba sudaryti ir stabilias amorfinėje būsenoje medžiagas, kurių  $T_s$  buvo 53 °C (**L26**), 65 °C (**L27**) ir 31 °C (**L28**). Elektronų fotoemisijos būdu nustatyti jonizacijos potencialai visų junginių sluoksniuose buvo labai panašūs ir atitinkamai siekė 5,15 eV, 5,15 eV ir 5,1 eV. Skylių pernašos sluoksnių plėvelės buvo suformuotos sukamojo liejimo iš chloroformo tirpalo būdu ir naudojamos žalios šviesos organiuose švietukuose su Alq<sub>3</sub> emiteriu. Prietaisas su medžiagos **L27** skylių pernašos sluoksniu demonstravo geriausią bendrą efektyvumą, esant žemai 3,6 V įjungimo įtampai, maksimalus srovės efektyvumas siekė 2,0 cd/A, o maksimalus skaitis buvo 7420 cd/m<sup>2</sup> [48].

Apžvelgiant medžiagas skyles transportuojantiems sluoksniams, galima pastebėti, kad OLED eksploatacinės savybes, skylių injekcija nuo elektrodų į skylių pernašos sluoksnius priklauso ne tik nuo medžiagos rūšies, bet ir nuo plonų sluoksnių formavimo metodų. Prietaisai, kuriuose naudojami skyles pernešantys sluoksniai išlieti sukamojo liejimo būdu, dažniausiai pasižymi didesniu srovės tankiu ir mažesniu efektyvumu, lyginant su tokiais pačiais prietaisais, kuriuose sluoksniai formuojami vakuuminio garinimo metu.

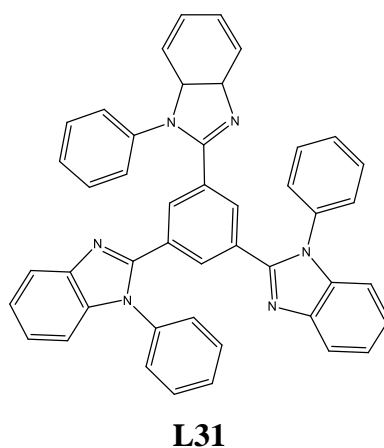
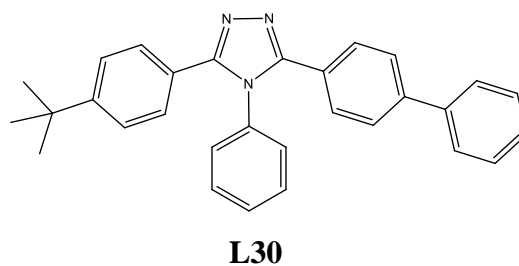
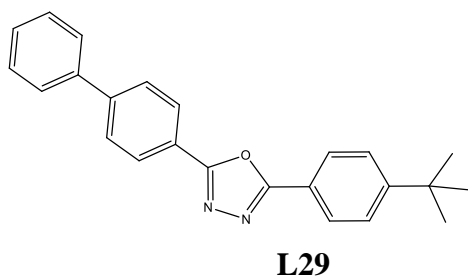
## 2.4 Elektronus transportuojančios medžiagos

Elektronų pernašos (**n-tipas**) medžiagos savo molekulinėse struktūrose turi elektronakceptorines grupes. Jos palengvina elektronų injekciją iš katodo į organinį sluoksnį, transportuoja elektronus į emisinį sluoksnį ir pasižymi skyles blokuojančiomis savybėmis. Palyginus su skyles pernešančiomis medžiagomis, elektronus transportuojančių junginių yra kur kas mažiau.

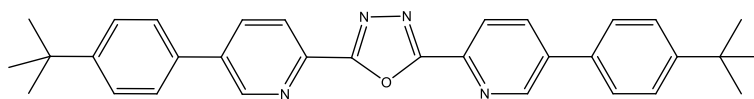
Literatūroje kaip medžiagos elektronų pernašai yra aprašyti oksadiazolo dariniai. Pavyzdžiui, 2-(bifenil-4-il)-5-(4-tret-butilfenil)-1,3,4-oksadiazolas (PBD) **L29**, kuris buvo plačiai naudotas kaip elektronus pernešantis sluoksnis OLED prietaisuose. Tačiau PBD turi savų trūkumų, ji yra kristalinė medžiaga ir linkusi kristalizuotis suformuotame sluoksnyje dar kambario temperatūroje.

So ir kiti pagamino vieno sluoksnio prietaisą su tris[2-(p-tolil)piridino]iridžio(III), Ir(mppy)<sub>3</sub>, tripletiniu spinduoliu, kuriam kaip matricą panaudojo PBD (**L29**). Katodo sluoksnis buvo sudarytas iš cezio fluorida ir aliuminio (CsF/Al). Toks viensluoksnis prietaisas pademonstravo didelį srovės efektyvumą, kurio vertė siekė 55 cd/A [49].

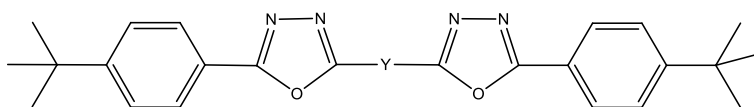
Gerai žinomos kitos elektronus pernešančių junginių klasės, kurios panašios į oksadiazolo junginius, yra triazolo ir benzimidazolo dariniai. Triazolo junginys 3-(bifenil-4-il)-4-fenil-5-(4-tret-butilfenil)-1,2,4-triazolas (TAZ) **L30** yra plačiai naudojamas mėlynos spalvos fosforescuojančiuose šviestukuose kaip efektyvi elektronų pernašos ir skyles blokuojanti medžiaga dėl savo aukštos tripletinės energijos ir gerų elektronų pernašos savybių [50]. Nomura su kolegomis pristatė naują amorfinę elektronus transportuojančią medžiagą 1,3,5-tris(1-fenilbenzimidazol-2-il)benzeną (TPBI) **L31**. Junginys pasižymėjo aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_g=110^\circ\text{C}$ ) ir geru tirpumu įvairiuose organiniuose tirpikliuose [51]. Dvisluoksniame mėlynos šviesos prietaise, kurio sandara: ITO/**L20**/**L31** su 10 sv.% DPA/LiF/Al, nustatytas skaistis siekė 350 cd/m<sup>2</sup>. Šiuo atveju **L31** medžiaga buvo matrica 9,10-difenilantraceno (DPA) emiteriui.



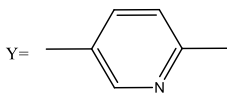
Piridinas yra heterociklis aromatinis fragmentas, kurio dariniai **L32** - **L36** buvo efektyvūs prietaisuose dėl gerų elektronų pernašos sluoksniuose savybių ir didelių tripletinės energijos verčių.



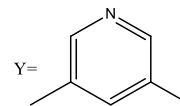
**L32**



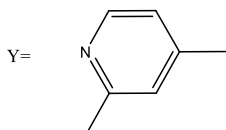
**L33 PDPyDP**



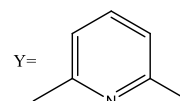
**L35 PDPy-3,5**



**L34 PDPyDP**



**L36 PDPy-2,6**



Bryce mokslinė grupė susintetino ir tyrinėjo paminėtus piridino ir oksadiazolo darinius **L32-L36**. Suformuotas vienasluoksnis prietaisas, kurio emisinis sluoksnis buvo sudarytas iš 20 sv. % 1,3,4-oksadiazol-piridino darinio **L32** ir oranžinę spalvą emituojančio polimero. Šio prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas buvo ženkliai didesnis už prietaiso, kuriame emiteriu naudotas tik polimeras [52]. Galima pažymėti, kad vienas iš piridino darinių, 1,3,5-tris(3-piridinilfenil)benzenas yra žinomas kaip didžiausią elektronų dreifinio judrio vertę,  $7.8 \times 10^{-3} \text{cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ , turintis amorfinis junginys [53].

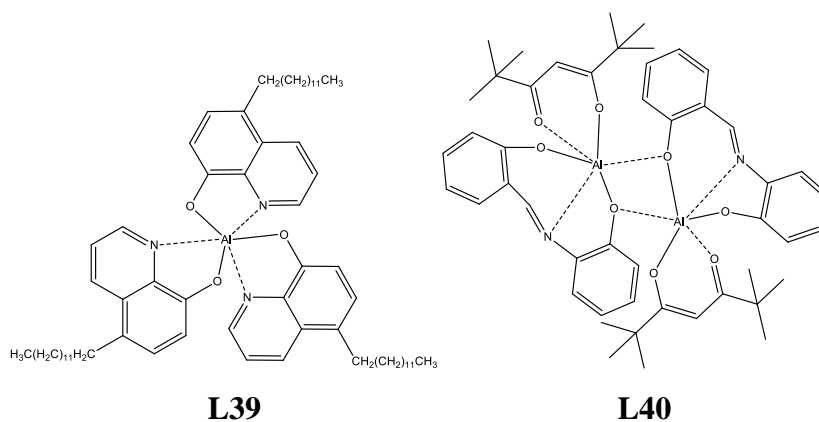
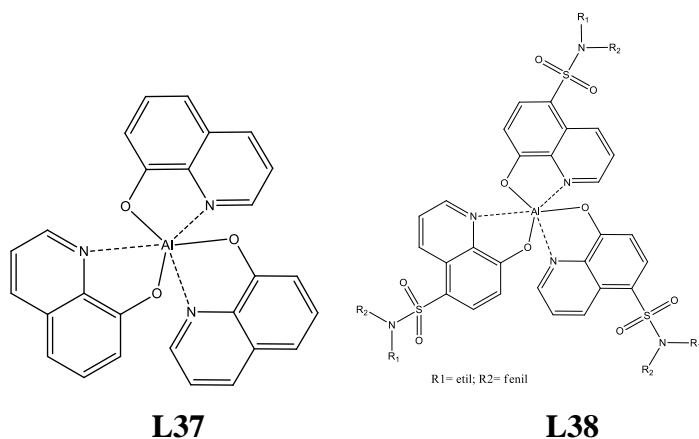
## 2.5 Fluorescuojančios medžiagos OLED prietaisų emiteriams

Tri(8-chinolinolato)aliuminis(III) ( $\text{Alq}_3$ ) **L37** plačiai naudojamas OLED prietaisuose kaip elektronus transportuojanti ir žalios spalvos šviesą emituojanti medžiaga dar nuo 1987m., kai pirmą kartą buvo aprašytas Tang ir Van Slyke grupės mokslininkų [54]. Kim ir kiti pagamino iš tirpalų suformuotą daugiasluoksnį šviestuką iš mažamolekulinių junginių, kurio struktūra atrodo taip: ITO/PEDOT:PSS/NPB/ $\text{Alq}_3$ /LiF/Al [55]. PEDOT-PSS ir NPB sluoksniai gali būti suformuoti sukamojo liejimo būdu ant ITO pagrindo atskirai po vieną sluoksnį.  $\text{Alq}_3$  sluoksnis sukamojo liejimo būdu iš chloroformo buvo suformuotas ant polimerinio pagrindo, išdžiovinamas ir perkeliamas į formuojamą prietaisą ant NPB sluoksnio. Prietaiso skaitis siekė iki 90%, lyginant su atitinkamu OLED, kuris buvo suformuotas vakuuminio garinimo būdu.

Be  $\text{Alq}_3$  yra ir kitų aliuminio kompleksų, kurie buvo panaudoti kaip emiteriai OLED formavime. Vienas tokių yra chemiškai modifikuotas  $\text{Alq}_3$  turintis N,N-dietilaminosulfonamido pakaitus,  $\text{Al}(\text{Saq})_3$  **L38**. Chen grupės mokslininkai [56] suformavo mėlynos šviesos viensluoksnį prietaisą, kurio struktūra: ITO/PEDOT:PSS/ $\text{Al}(\text{Saq})_3$ /LiF/Al, bet jo efektyvumas buvo nedidelis.

Tačiau į  $\text{Al}(\text{Saq})_3$  įterpus 0,7 sv. % liuminescuojančio žalios spalvos 10-(2-benzotiazolil)-1,1,7,7-tetrametil-2,3,6,7-tetrahydro-1H,5H,11H-benzo[*l*]pirano[6,7,8ij]chinolizin-11-ono priedą, energija iš  $\text{Al}(\text{Saq})_3$  matricos perduodama spinduoliui ir efektyvumas ženkliai padidėja.

Mishra su kolegomis susintetino naujus  $\text{Alq}_3$  darinius, kurie pasižymėjo geresniu tirpumu organiniuose tirpikiuose ir turėjo geras spektrofotometrines ir liuminescencines savybes. Chinolino fragmentai turėjo alkilinių arba aromatinių grupių, prijungtų 5-oje padėtyje per oksimetilen- arba aminometilenjungtis. Šie dariniai buvo lengvai formuojami sukamojo liejimo būdu ant pagrindo. Šie aliuminio kompleksai, panašiai kaip ir  $\text{Alq}_3$ , prietaisuose skleidė žalios spalvos šviesą, kurios bangos ilgio maksimumas buvo intervale 527-540 nm [57, 58]. Park vadovaujama mokslininkų grupė [59] susintetino aliuminio chinolino darinį- tri(4-tridecil-8-chinolinolato) aliuminį (TDALQ) **L39**, kuris yra labai gerai tirpus daugelyje organinių tirpiklių. Nors jo fluorescencijos kvantinė išėiga buvo šiek tiek mažesnė lyginant su  $\text{Alq}_3$ , tačiau geras šios medžiagos tirpumas organiniuose tirpikliuose, homogeniški ir skaidrūs jo sluoksniai nulėmė jo panaudojimą emiteriu OLED prietaisuose.



Didelę praktinę vertę turėjo intensyviai liuminescuojantis darinys  $[\text{Al}(\text{saph})\text{DMP}]_2$  **L40**, aprašytas Qiu mokslinės grupės [60]. DMF tirpale šio junginio kvantinė emisija siekia 0,64 ir yra

5,5 karto didesnė už  $\text{Alq}_3$  emisiją. Buvo sukonstruoti dvisluoksniai prietaisai, kaip skyles transportuojančią medžiagą naudojant poli(N-vinilkarbazolo) ir TPD mišinį (1:1), o emituojantį sluoksnį formuojant iš  $[\text{Al}(\text{saph})\text{DPM}]_2$  arba  $[\text{Al}(\text{saph})\text{DPM}]_2$  su rubreno (1 sv. %) priedu. Pirmo prietaiso didžiausias skaistis siekė  $2810 \text{ cd/m}^2$ , esant 20 V įtampai, o srovės efektyvumas viršijo  $0,5 \text{ cd/A}$ . Prietaisas su rubeno priedu buvo efektyvesnis. Jo didžiausias skaistis viršijo  $2900 \text{ cd/m}^2$ , esant 14 V įtampai, o srovės efektyvumas pasiekė  $1,4 \text{ cd/A}$ .

### 3. Tiriamoji dalis

#### 3.1 Medžiagos ir metodai

##### 3.1.1 Aparatūra

**Masių spektrometrija.** Masių spektrai buvo užrašyti naudojant spektrometrą Waters ZQ 2000 (Waters, Milford, USA).

**Branduolių magnetinis rezonansas.** Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai buvo užrašyti su Varian Gelmini-2000 (300 MHz) spektroskopu. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuoto chloroformo arba deuteriuoto dimetilsulfoksido (DMSO- $d_6$ ) tirpaluose.

**Jonizacijos potencialai.** Junginių jonizacijos potencialai išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu. Plėvelės gautos paliejus medžiagos tirpalą THF ant laidžios aliuminio plokštelės su laidžiu adheziniu metilmetakrilato ir metakrilo rugšties kopolimero sluoksniu, kurio storis 11–13  $\mu\text{m}$ . Prijungus nuolatinę 300 V įtampą ir apšvitinus skirtingo bangos ilgio UV spinduliuote, išmatuotas fotosrovės stipris ir, ekstrapolijuojant į  $h\nu$  ašį, nustatytos  $I_p$  vertės. Jonizacijos potencialo vidutinė standartinė paklaida su 95 % patikimumu yra 0,04 eV. Matavimus atliko KTU vyr. mokslo darbuotojas dr. D. Volyniuk.

**Krūvininkų dreifiniai judriai.** Susintetintų medžiagų amorfiniuose sluoksniuose krūvių dreifiniai judriai buvo išmatuoti lėkio trukmės metodu, kuris aprašytas literatūroje [61]. Matavimus atliko KTU vyr. mokslo darbuotojas dr. D. Volyniuk.

**Termogravimetrijos (TGA) bei diferencinės skanuojamosios kalorimetrijos (DSK)** matavimai atlikti, atitinkamai, TGAQ50 ir Netzch STA 409 PC Luzz aparatais, medžiagas kaitinant 10 °C per minutę greičiu.

**Šviestukų gamyba.** Prietaisai buvo formuoti ant stiklo pagrindo, kuris padengtas anodu – indžio alavo oksidu. Susintetinti junginiai tarnauja kaip teigiamus krūvininkus pernešantys sluoksniai į  $\text{Alq}_3$  emitterį. Katodo sluoksnis sudarytas iš ličio fluorida ir aliuminio. Pagamintų prietaisų skaitis matuotas Minolta CS-100 skaisčio matuokliu. Kitoms prietaisų charakteristikoms matuoti naudota specializuota aparatūra Keithley 2400.



### 3.1.2 Naudotos medžiagos

- Fenoksazinas 97%,  $C_{12}H_9NO$  (Aldrich);
- 1-jodbutanas 99%,  $C_4H_9I$  (Aldrich);
- Kalio-tret-butoksidas 98%,  $(CH_3)_3COK$  (Aldrich);
- Dietilbenzilfosfonatas 99%,  $C_{11}H_{17}O_3P$  (Sigma - Aldrich);
- Dietil-4-metilbenzilfosfonatas 97%,  $C_{12}H_{19}O_3P$  (Sigma - Aldrich);
- Dietil-4- metoksibenzilfosfonatas 98%  $C_{12}H_{19}O_4P$  (Sigma - Aldrich);
- N-bromsukcinimidas 99%,  $C_4H_4BrNO_2$  (Sigma - Aldrich);
- Fenilboro rūgštis 97 %,  $C_6H_7BO_2$  (Fluka) ;
- Naftilboro rūgštis 95 %,  $C_{10}H_9BO_2$  (Aldrich);
- Tetrahidrofuranas 99,8%,  $C_4H_8O$  (Penta);
- Heksanas,  $C_6H_{14}$  99%, (Sigma-Aldrich);
- Metanolis 99,8%,  $CH_3OH$  (ChemPur);
- Etilacetatas 99,4%,  $C_4H_8O_2$  (ChemPur);
- Chloroformas 99,4%,  $CHCl_3$  (ChemPur);
- Acetonas 99,4%,  $C_3H_6O$  (ChemPur);
- Natrio sulfatas 99%,  $Na_2SO_4$  (Fluka);
- Bis(trifenilfosfino)paladžio (II)dichloridas,  $C_{36}H_{30}Cl_2P_2Pd$  (Aldrich);
- Tetra-*N*-butilamonio hidrosulfatas 97%,  $C_{16}H_{17}NSO_4$ ; (Sigma - Aldrich);
- Kalio šarmas 85%,  $KOH$  ( Delta,Chem);
- Kalio karbonatas 99%  $K_2CO_3$ ( Delta,Chem);
- Fosforo oksichloridas,  $POCl_3$  (Aldrich);
- *N,N*-dimetilformamidas,  $C_3H_7NO$  (ChemPur);
- 3-Brommetil-3-metiloksetanas,  $C_5H_9BrO$  (Chemada);
- Dichlormetanas 99,8%,  $CH_2Cl_2$  (Aldrich);
- 2 – etilheksilbromidas,  $C_8H_{17}Br$  (Aldrich).

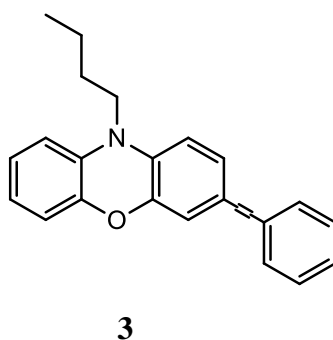
### 3.1.3 Eksperimentų aprašymas

10-butilfenoksazinas (**1**) buvo gautas komerciniam fenoksazinui reaguojant su 1-jodbutanu inertinėje aplinkoje. 10-butil-3-formilfenoksazinas (**2**) gautas formilinant 10-butilfenoksaziną Vilsmeier reakcijos sąlygomis pagal literatūroje aprašytą metodą [62].



Junginiai **3**, **4** ir **5** buvo gauti Wittig'o reakcijos sąlygose. Į specialų reakcijos indą su dvejomis atšakomis įdedama magnetinė maišyklė, suberiamas kalio-tret-butoksidas. Ant viršutinės reakcijos indo dalies uždedamas guminis kamštis, prie šoninės atšakos prijungiamas trijų atšakų antgalis. Prie vienos atšakos prijungiamas vakuumo siurblys, prie kitos – balionas su azoto dujomis. Reakcijos indas kelis kartus išvakuumuojamas ir užpildomas azotu. Per guminį kamštį su švirkštu sušvirkščiama 10-15 ml sauso tetrahidrofurano, kuris azotu yra apsaugotas nuo aplinkos poveikio. Su švirkštu po truputį lašinamas atitinkamo fosfonato perteklius (1-2 ml). Po 20 min. į reakcijos indą sudedamas 10-butil-3-formilfenoksazinas (**2**). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 1-3 valandas. Reakcijos pabaiga nustatoma plonasluoksnės chromatografijos metodu. Gautas reakcijos mišinys praskiedžiamas tetrahidrofuranu ir sumaišomas su silikageliu. Tirpiklis nugarinamas ir medžiagos išskiriamos/gryninamos silikagelio chromatografinėje kolonėlėje.

3-(2-feniletetil)-10-butilfenoksazinas

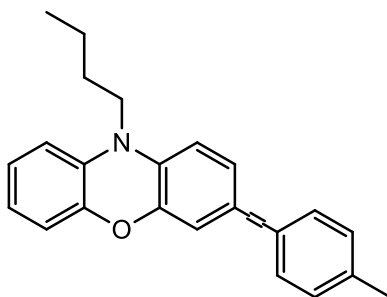


3-(2-feniletetil)-10-butilfenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-butil-3-formilfenoksazinui **2** (0,7 g; 0,0026 mol) reaguojant su dietilbenzilfosfonatu (1,36 ml; 0,006 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,75 g; 0,0078 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (15 ml). Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 4 . Gauta geltona kristalinė medžiaga **3**, kurios išeiga 63 % (0,56 g),  $T_1=86^\circ\text{C}$  (DSK).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.53 (d,  $J = 7.3$  Hz, 2H, Ar), 7.35 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, Ar), 7.23 (t,  $J = 7.3$  Hz, 1H, Ar), 7.05 (s, 2H, Ar), 7.02 (dd,  $J_1 = 8.3$  Hz,  $J_2 = 1.9$  Hz, 1H, Ar), 6.98 (d,  $J = 1.9$  Hz, 1H, Ar), 6.88 – 6.81 (m, 1H, Ar), 6.72 – 6.63 (m, 4H, Ar, CH=CH), 3.66 – 3.49 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.61 – 1.48 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.48 – 1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.95 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%): 342,2 ([M+H]<sup>+</sup>, 10%).

#### 3-(2-(4-metilfenil)etenil)-10-butilfenoksazinas



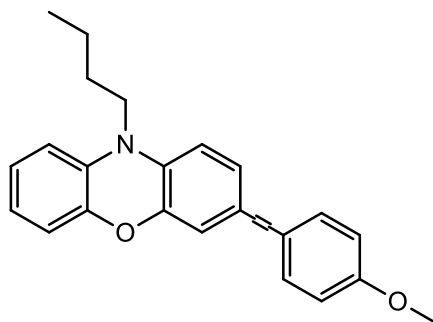
**4**

3-(2-(4-metilfenil)etenil)-10-butilfenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-butil-3-formilfenoksazinui **2** (0,7 g; 0,0026 mol) reaguojant su dietil-4-metilbenzilfosfonatu (1,47 ml; 0,006 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,75 g; 0,0078 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (15 ml). Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 4 . Gauta geltona kristalinė medžiaga **4**, kurios išeiga 88 % (0,82g),  $T_1=88^\circ\text{C}$  (DSK).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.38 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H, Ar), 7.20 – 7.08 (m, 2H, Ar), 6.96 (dd,  $J_1 = 6.3$  Hz,  $J_2 = 2.0$  Hz, 3H, Ar), 6.91 (d,  $J = 2.0$  Hz, 1H, Ar), 6.85 – 6.77 (m, 1H, Ar), 6.68 – 6.57 (m, 4H, Ar, CH=CH), 3.58 – 3.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.26 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 1.57 – 1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.43 – 1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.91 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%): 356,2 ([M+H]<sup>+</sup>, 12%).

### 3-(2-(4-metoksifenil)etenil)-10-butilfenoksazinas



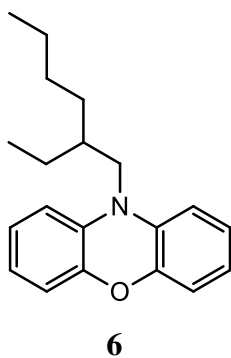
**5**

3-(2-(4-metoksifenil)etenil)-10-butilfenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-butil-3-formilfenoksazinui **2** (0,5 g; 0,0019 mol) reaguojant su dietil-4-metoksibenzilfosfonatu (0,8 ml; 0,0031 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,54 g; 0,0056 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (10 ml). Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 4 . Gauta geltona kristalinė medžiaga **5**, kurios išeiga 68% (0,471g),  $T_1=108^\circ\text{C}$  (DSK).

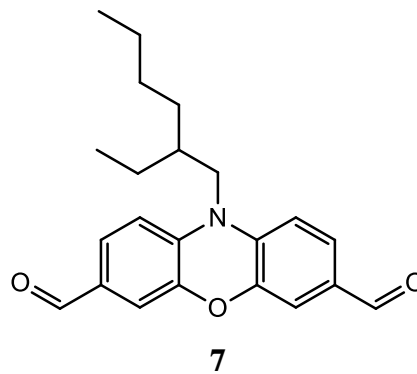
$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.44 (d,  $J = 8.8$  Hz, 2H, Ar), 7.00 – 6.92 (m, 2H, Ar), 6.89 (dd,  $J_1 = 8.8$  Hz,  $J_2 = 2.4$  Hz, 4H, Ar), 6.85 – 6.78 (m, 1H, Ar), 6.69 – 6.59 (m, 4H, Ar, CH=CH), 3.73 (s, 3H, OCH<sub>3</sub>), 3.60 – 3.46 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.58 – 1.45 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 – 1.33 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 0.92 (t,  $J = 7.3$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%): 372,2 ([M+H]<sup>+</sup>, 25%).

10-(2-etilheksil)fenoksazinas **6** buvo gautas brominant komercinį fenoksaziną inertinėje aplinkoje [63]. 10-(2-etilheksil)-3,7-diformilfenoksazinas **7** gautas formilinant 10-(2-etilheksil)fenoksaziną anksčiau minėtomis Vilsmeier reakcijos sąlygomis.



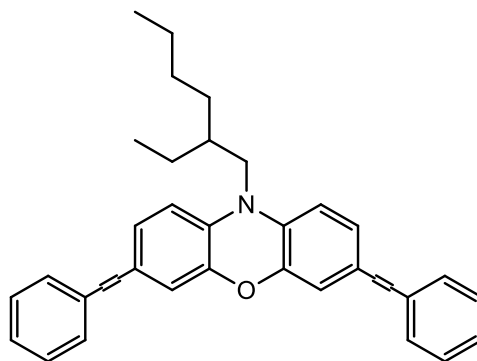
**6**



**7**

Junginiai **8**, **9** ir **10** buvo gauti pagal anksčiau aprašytas Wittig'o reakcijos sąlygas.

### 3,7-di(2-feniletetil)-10-(2-etilheksil)fenoksazinas



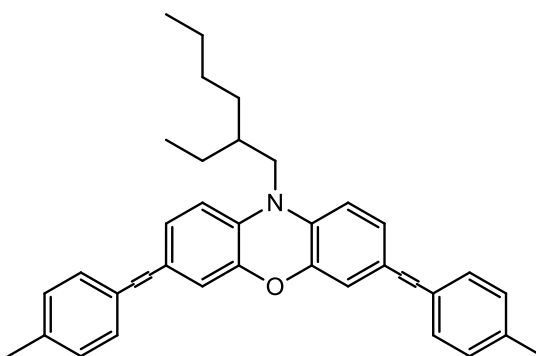
8

3,7-di(2-feniletetil)-10-(2-etilheksil)fenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-(2-etilheksil)-3,7-diformilfenoksazinui **7** (0,24 g; 0,0007 mol) reaguojant su dietilbenzilfosfonatu (0,73 ml; 0,0032 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,4 g; 0,004 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (10 ml). Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 5. Gauta geltona kristalinė medžiaga **8**, kurios išeiga 79% (0,27g),  $T_1=137^\circ\text{C}$  (DSK).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.54 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H, Ar), 7.35 (t,  $J = 7.3$  Hz, 4H, Ar), 7.23 (t,  $J = 7.3$  Hz, 2H, Ar), 7.09 – 7.01 (m, 6H, Ar, CH=CH), 6.98 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Ar), 6.73 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, Ar), 3.56 (m, 2H,  $\text{CH}_2$ ), 1.87 – 1.76 (m, 1H, CH), 1.48 – 1.19 (m, 8H,  $\text{CH}_2$ ), 0.89 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ), 0.83 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H,  $\text{CH}_3$ ).

MS (APCI $^+$ , 20 V),  $m/z$  (%): 500,29 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100%).

### 3,7-di[2-(4-metilfenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas



9

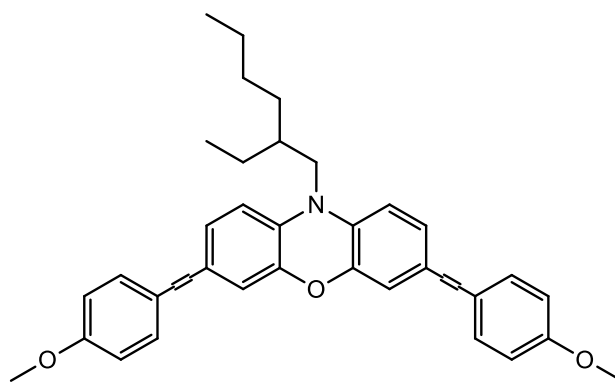
3,7-di[2-(4-metilfenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-(2-etilheksil)-3,7-diformilfenoksazinui **7** (0,355 g; 0,001 mol) reaguojant su dietil-4-metilbenzilfosfonatu (1,14 ml; 0,0047 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,58 g; 0,006 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (10 ml).

Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 5 . Gauta geltona kristalinė medžiaga **9**, kurios išeiga 16 % (0,08 g),  $T_1=166^\circ\text{C}$  (DSK).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.43 (d,  $J = 7.4$  Hz, 4H, Ar), 7.16 (d,  $J = 7.3$  Hz, 4H, Ar), 6.97 (d,  $J = 15.7$  Hz, 8H, Ar, CH=CH), 6.72 (d,  $J = 8.1$  Hz, 2H), 3.55 (d,  $J = 6.2$  Hz, 2H, CH<sub>2</sub>), 2.30 (s, 6H, CH<sub>3</sub>), 1.88 – 1.76 (m, 1H, CH), 1.43 – 1.16 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 0.88 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>), 0.82 (t,  $J = 7.1$  Hz, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%): 528,33 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

3,7-di[2-(4-metoksifenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas



**10**

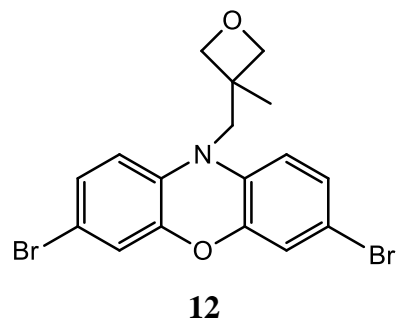
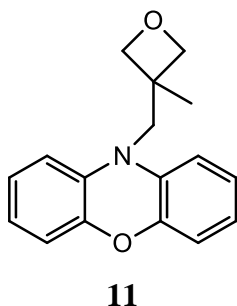
3,7-di[2-(4-metoksifenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Wittig'o reakcijos metodiką 10-(2-etilheksil)-3,7-diformilfenoksazinui **7** (0,363 g; 0,001 mol) reaguojant su dietil-4-metoksibenzilfosfonatu (0,88 ml; 0,0034 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio-tret-butoksidas (0,6 g; 0,006 mol). Medžiagos tirpintos tetrahidrofurane (10 ml). Reakcijos pabaiga nustatyta plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 3). Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas - etilacetatas: heksanas = 1: 7 . Gauta geltona kristalinė medžiaga **10**, kurios išeiga 43% (0,248g),  $T_1=157^\circ\text{C}$  (DSK).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz, DMSO- $d_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.64 – 7.36 (m, 4H, Ar), 7.20 – 6.79 (m, 11H, Ar, CH=CH), 6.81 – 6.50 (m, 2H, Ar), 3.77 (s, 6H, OCH<sub>3</sub>), 3.62 – 3.50 (m, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.91 – 1.72 (m, 1H, CH), 1.50 – 1.14 (m, 8H, CH<sub>2</sub>), 1.03 – 0.60 (m, 6H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%): 559,34 ([M]<sup>+</sup>, 45%).

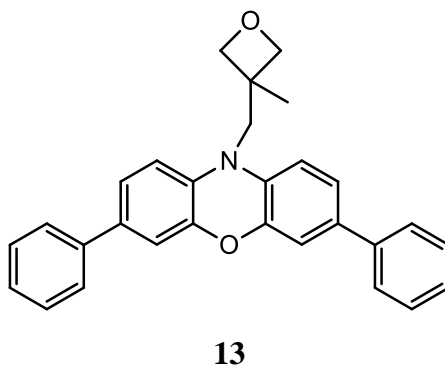
10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas **11** buvo gautas fenoksazinui reaguojant su 3-brommetil-3-metiloksetanu šarminėje terpėje [64]. 3,7-dibrom-10-(3-metiloksetan-3-

il)metilfenoksazinas **12** gautas brominant 10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksaziną N-bromosukcinimidu kambario temperatūroje pagal literatūroje aprašytą metodą [65].



Monomerai **13** ir **14** buvo gauti Suzuki reakcijos sąlygose. Į Šlenko kolbą įdedama magnetinė maišyklė, bromintas junginys **12**, atitinkama boro rūgštis, kalio šarmas ir katalizatorius: PdCl<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>). Viršutinė kolbos dalis užkemšama guminiu kamščiu, prie šoninės atšakos prijungiamas trijų atšakų antgalis. Prie vienos atšakos prijungiamas vakuumo siurblys, prie kitos – balionas su azoto dujomis. Reakcijos indas kelis kartus išvakuumuojamas ir užpildomas azotu. Per guminį kamštį su švirkštu sušvirkščinama 5-6 ml tetrahidrofurano, kuris azotu yra apsaugotas nuo aplinkos. Medžiagoms ištirpus, su švirkštu sušvirkščinama 0,75-0,9 ml degazuoto distiliuoto vandens. Reakcija vykdoma 60-80 °C temperatūroje 24 valandas. Reakcijos pabaiga nustatoma plonasluoksnės chromatografijos metodu. Gautas mišinys pilamas į distiliuotą vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrahavimo organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, po to filtruojamas. Tirpiklis nugarinamas ir medžiaga išskiriama/gryninama silikagelio chromatografinėje kolonėlėje.

### 3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas



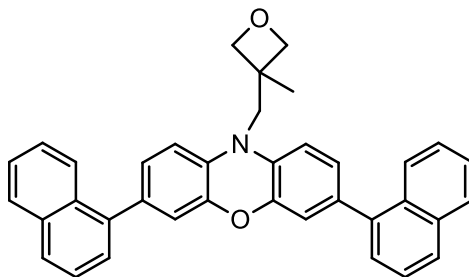
3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas **13** buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,7-dibrom-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinui **12** (0,6 g; 0,0014 mol) reaguojant su fenilboro rūgštimi (0,43 g; 0,0035 mol). Reakcijoje taip pat naudotas

kalio šarmas (0,8 g; 0,014 mol) ir katalizatorius PdCl<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>) (0,06 g; 0,000085 mol). Medžiagos ištirpintos tetrahidrofurano (6 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (0,9 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti naudojamas eliuentas- etilacetatas: heksanas = 1: 1. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas- etilacetatas: heksanas = 1: 2. Gauti gelsvos spalvos milteliai **13**, kurių išeiga 65 % (0,38 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 7.64 – 7.58 (m, 4H, Ar), 7.34 – 7.27 (m, 4H, Ar), 7.34 – 7.27 (m, 2H, Ar), 7.18 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar), 7.16 (d, *J* = 2.2 Hz, 1H, Ar), 7.04 (d, *J* = 2.2 Hz, 2H, Ar), 6.85 (d, *J* = 8.5 Hz, 2H, Ar), 4.58 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>oxetane), 4.11 (t, *J* = 7.6 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>oxetane), 3.78 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.45 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V), *m/z* (%): 420,27 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).

### 3,7-di(1-naftil)-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas



**14**

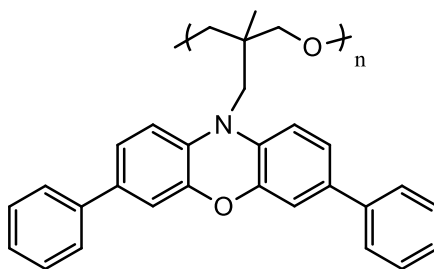
3,7-di(1-naftil)-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas **14** buvo gautas pagal anksčiau aprašytą Suzuki metodiką 3,7-dibrom-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinui **12** (0,5 g; 0,0012 mol) reaguojant su 1-naftilboro rūgštimi (0,36 g; 0,0021 mol). Reakcijoje taip pat naudotas kalio šarmas (0,66 g; 0,012 mol) ir katalizatorius PdCl<sub>2</sub>(P<sub>2</sub>Ph<sub>6</sub>) (0,05 g; 0,000071 mol). Medžiagos ištirpintos tetrahidrofurano (5 ml) ir degazuoto distiliuoto vandens (0,75 ml) mišinyje. Reakcijos pabaigai nustatyti naudojamas eliuentas- etilacetatas: heksanas = 1: 1. Silikagelio chromatografinėje kolonėlėje naudojamas eliuentas- etilacetatas: heksanas = 1: 2. Gauti gelsvos spalvos milteliai **14**, kurių išeiga 32 % (0,2 g).

<sup>1</sup>H NMR (400 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>, δ, ppm): 8.02 – 7.87 (m, 6H, Ar), 7.59 – 7.47 (m, 6H, Ar), 7.43 (d, *J* = 6.8 Hz, 2H, Ar), 7.01 – 6.88 (m, 4H, Ar), 6.82 (d, *J* = 1.5 Hz, 2H, Ar), 4.68 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>oxetane), 4.19 (d, *J* = 5.9 Hz, 2H, CH<sub>2</sub>oxetane), 3.85 (s, 2H, CH<sub>2</sub>), 1.53 (s, 3H, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V), *m/z* (%): 520,27 ([M+H]<sup>+</sup>, 100%).



Poli{3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas}

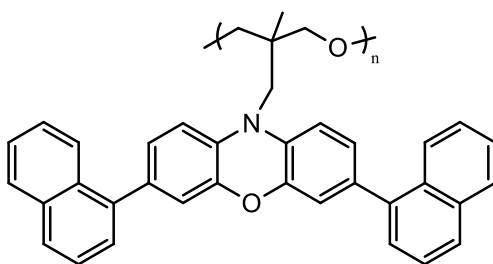


**P1**

Atlikta 3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazino (**13**) katjoninė polimerizacija. Monomeras (0,25g, 0,0006 mol) ištirpintas 1,2-dichloretane (1,08 ml) ir pridedama 0,000016 mol iniciatoriaus:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , kurio koncentracija polimerizacijos mišinyje sudaro 0,015 mol/l. Polimerizacija vykdoma 24 valandas 60 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Reakcijos pabaigoje 25 % amoniako tirpalu neutralizuojamas iniciatorius. Reakcijos mišinys sėdinamas į metanolį, filtruojamas ir džiovinamas. Siekiant pašalinti mažos molekulinės masės frakciją, polimeras ekstrahuojamas metanolio Soksleto aparate. Po polimerizacijos gautas šviesiai gelsvos spalvos polimeras **P1**, kurio išeiga 37 % (0,1g).

$^1\text{H NMR}$  (400 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ,  $\delta$ , ppm): 7.61 – 7.58 (m, 4H, Ar), 7.54 – 7.50 (m, 4H, Ar), 7.42 – 7.35 (m, 4H, Ar), 7.30 – 7.23 (m, 1H, Ar), 7.04 – 6.93 (m, 1H, Ar), 6.88 – 6.80 (m, 2H, Ar), 4.62 – 4.54 (m, 2H), 4.15 – 4.08 (m, 2H), 3.82 – 3.72 (m, 2H), 1.48 – 1.41 (m, 3H).

Poli{3,7-di(1-naftil)-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas}



**P2**

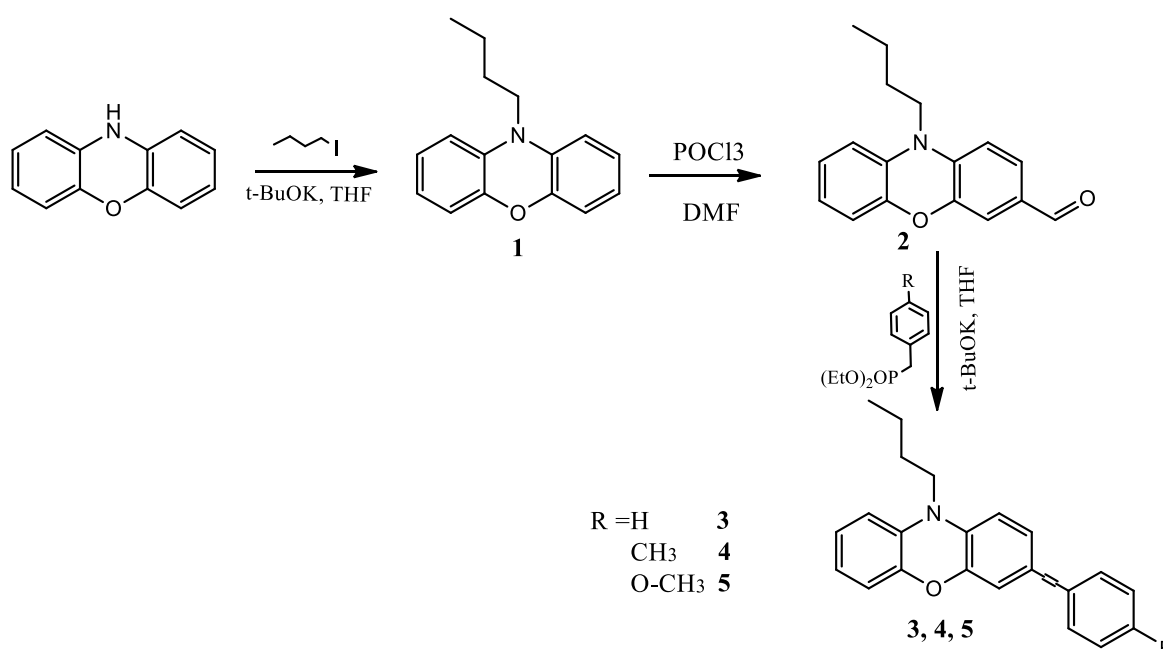
Atlikta 3,7-di(1-naftil)-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazino (**14**) polimerizacija. Monomeras (0,15g, 0,00029 mol) ištirpintas 1,2-dichloretane (0,53 ml) ir pridėta 0,0000075 mol iniciatoriaus:  $\text{BF}_3 \cdot \text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , kurio koncentracija polimerizacijos mišinyje sudaro 0,015 mol/l. Polimerizacija vykdoma 24 valandas 60 °C temperatūroje azoto aplinkoje. Reakcijos pabaigoje 25% amoniako tirpalu neutralizuojamas iniciatorius. Reakcijos mišinys sėdinamas į metanolį, filtruojamas ir džiovinamas. Siekiant pašalinti mažos molekulinės masės frakciją, polimeras ekstrahuojamas metanolio Soksleto aparate. Po polimerizacijos gautas šviesiai gelsvos spalvos polimeras **P2**, kurio išeiga 52 % (0,08g).

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO,  $\delta$ , ppm): 8.01 – 7.79 (m, 10H), 7.57 – 7.18 (m, 6H), 6.98 – 6.62 (m, 4H), 4.71 – 4.64 (m, 2H), 4.24 – 4.15 (m, 2H), 3.90 – 3.78 (m, 2H), 1.57 – 1.46 (m, 3H).

### 3.2 Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

#### 3.2.1 Feniletetil fragmentą turinčių fenoksazino darinių sintezė ir charakterizavimas

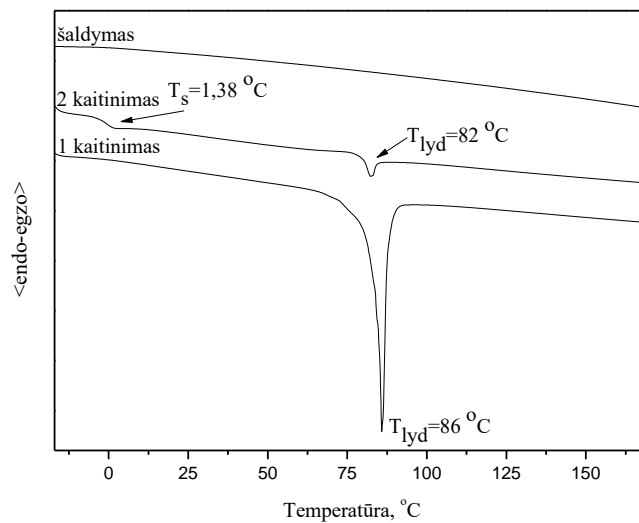
Literatūroje aprašyta apie fenoksazino darinius kaip daug žadančias elektroaktyvias medžiagas. Šio darbo metu buvo susintetinti vieną feniletetilfragmentą turintys nauji fenoksazino junginiai: 3-(2-feniletetil)-10-butilfenoksazinas (**3**), 3-(2-(4-metilfenil)etenil)-10-butilfenoksazinas (**4**) ir 3-(2-(4-metoksifenil)etenil)-10-butilfenoksazinas (**5**). Daugiapakopės sintezės būdu susintetintų junginių sintezės eiga pavaizduota 3.1 schemeje. 10-butilfenoksazinas (**1**) buvo gautas fenoksazinui reguojant su 1-jodbutanu sausame tetrahidrofurane inertinėje aplinkoje. Iš pradinio junginio **1** Vilsmeier reakcijos metu chloroforme, formilinimo agentu naudojant POCl<sub>3</sub> ir DMF kompleksą, buvo gautas 10-butil-3-formilfenoksazinas (**2**). Pastarąjį junginį veikiant dietilbenzilfosfonatu, dietil-4-metilbenzilfosfonatu arba dietil-4-metoksibenzilfosfonatu sausame tetrahidrofurane šarminėje terpėje buvo susintetinti **3**, **4** ir **5** junginiai. Šarminėi terpei palaikyti naudotas kalio-tret-butoksidas.



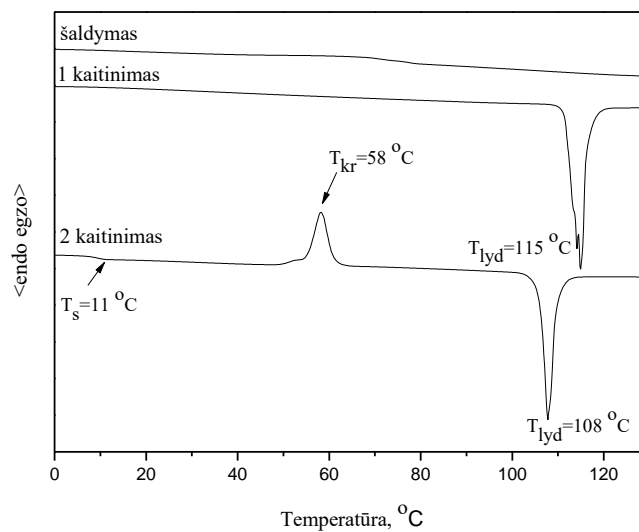
**3.1 schema.** Vieną feniletetilfragmentą turinčių fenoksazino darinių sintezė

Junginių struktūros patvirtintos <sup>1</sup>H BMR ir masių spektroskopijos metodais. Siekiant įvertinti gautų junginių terminį bei morfologinį stabilumą, DSK bei TGA metodais buvo ištirtos gautų junginių terminės savybės. 3.1 paveiksle pateikta **3** junginio DSK termograma. Pirmojo kaitinimo metu junginys išsilydė 86 °C temperatūroje. Išlydytas bandinys atvėsinaamas ir antrą

kartą kaitinamas, nustatyta žema  $T_s$  ( $1,4\text{ }^\circ\text{C}$ ), taip pat fiksuojama lydymosi temperatūra lygi  $82\text{ }^\circ\text{C}$ . Akivaizdu, kad šis junginys sudarė amorfinę medžiagą, tačiau joje išlieka kristalinių zonų.



3.1 pav. 3 junginio DSK termograma



3.2 pav. 5 junginio DSK termograma

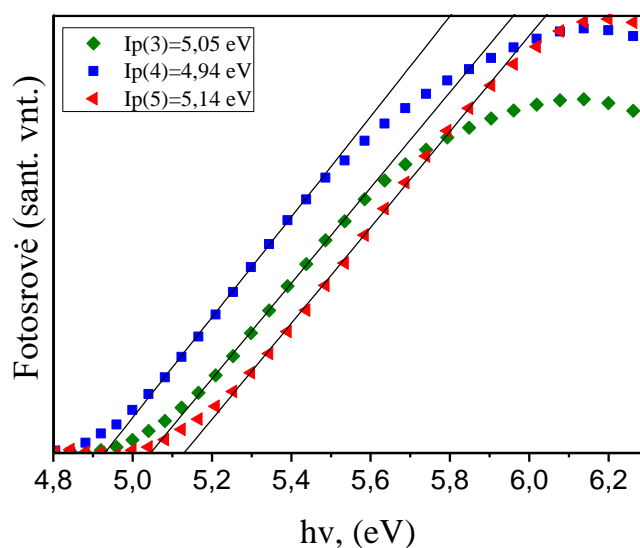
3.2 paveiksle pavaizduota 5 junginio DSK termograma. Skirtingai nei 3 junginys, 5 junginys turi didesnę polinkį kristalizuotis. Kaip matyti iš 1 kaitinimo kreivės, kaitinimo metu fiksuojamas tik kristalų lydymosi signalas ( $T_l = 115\text{ }^\circ\text{C}$ ). Atvėsintas bandinys sudaro amorfinę medžiagą, antro kaitinimo metu demonstruoja  $T_s = 11\text{ }^\circ\text{C}$ , taip pat fiksuojama kristalizacija  $58\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Susidarę kristalai išsilydo esant  $108\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūrai. Gauti junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos, o DSK kreivės demonstruoja žemas stiklėjimo temperatūras, tad galima teigti, kad medžiagos nepasižymi pakankamu morfologiniu stabilumu ir negalėtų sudaryti

stabilių amorfinių sluoksnių. 3.1 lentelėje apibendrintos **3-5** junginių terminės savybės. Nors medžiagos nesudaro stabilų amorfinių sluoksnių, tačiau jos pasižymi dideliu terminiu stabilumu - jų terminės destrukcijos pradžios temperatūros išsidėsto srityje 290- 300 °C.

**3.1 lentelė.** Junginių **3-5** terminės charakteristikos

Junginys	T <sub>lyd</sub> , °C	T <sub>s</sub> , °C	T <sub>kr</sub> , °C	T <sub>des</sub> , °C
<b>3</b>	82	1,4	-	290
<b>4</b>	80	6	61	295
<b>5</b>	108	11	58	300

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo nustatyti **3, 4 ir 5** junginių jonizacijos potencialai (Ip). 3.3 paveiksle pateikti junginių sluoksnių fotoemisijos ore spektrai bei Ip vertės, kurios buvo nustatytos iš elektronų fotoemisijos spektrų kreivių, ekstrapololiuojant jas į abscisių ašį.



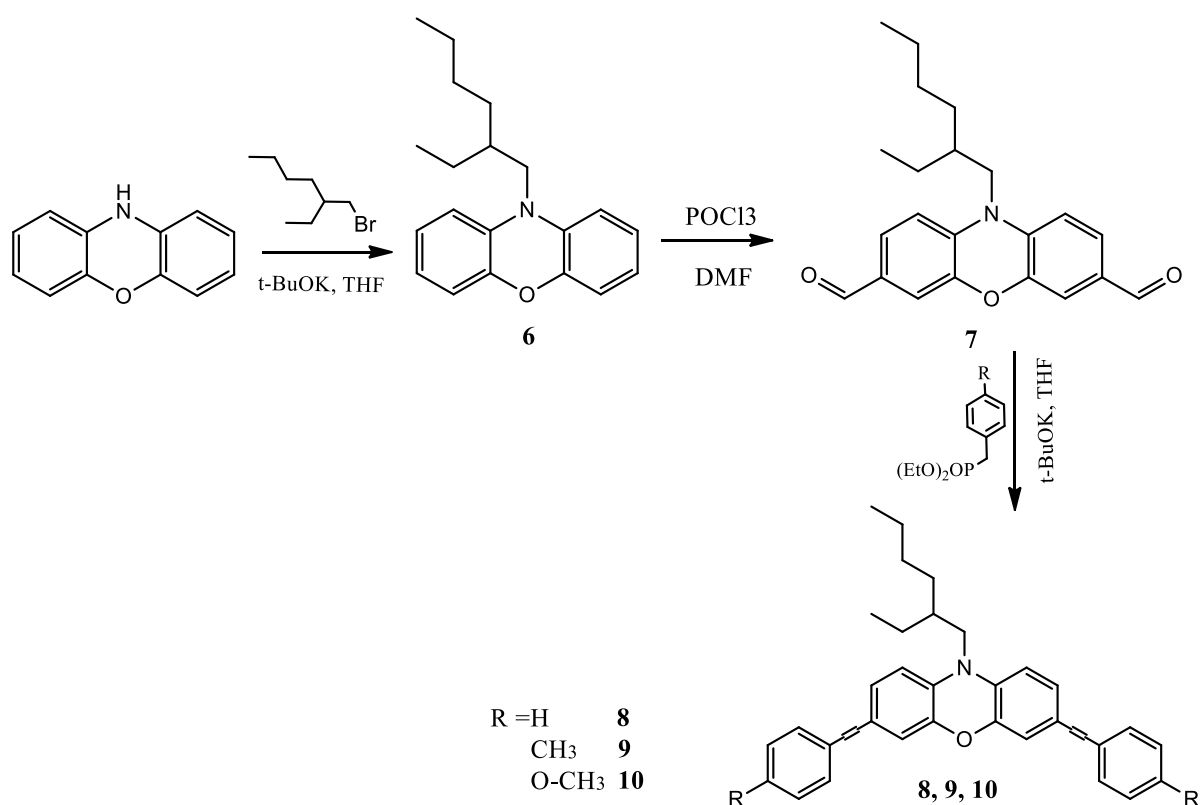
**3.3 pav.** 3-5 junginių sluoksnių fotoemisijos ore spektrai

Iš kreivių matyti, kad visų junginių Ip vertės yra truputį skirtingos ir atitinkamai lygios 5,05 eV (**3**), 4,94 eV (**4**), 5,14 eV (**5**). Galima pažymėti, kad junginių sluoksnių Ip vertės artimos ITO anodo vertei (Ip=4,9 eV) [66], tad šias medžiagas būtų galima panaudoti kaip teigiamus krūvininkus pernešančius sluoksnius optoelektroniniuose prietaisuose.

Lėkio trukmės metodu buvo ištirtos junginio **5** krūvininkų pernašos savybės. Šio junginio amorfinio sluoksniu skylių dreifinis judris siekia  $1,14 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  esant  $4,11 \times 10^5 \text{ V/cm}$  elektros laukui.

### 3.2.2 Du feniletetilfragmentus turinčių fenoksazino darinių sintezė ir charakterizavimas

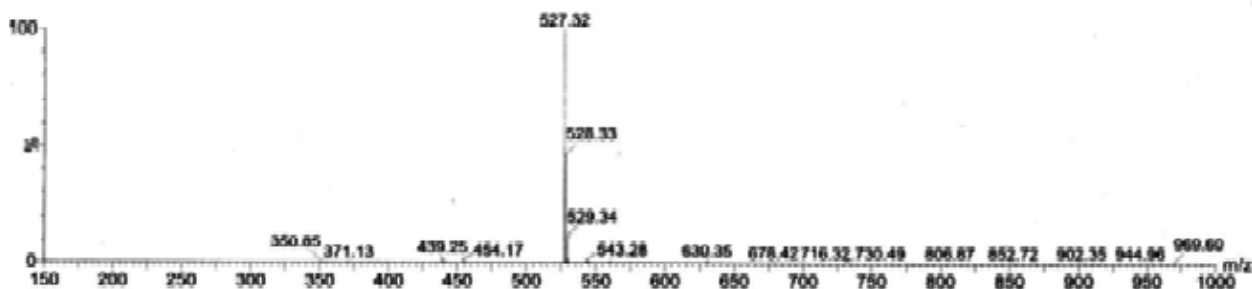
Atsižvelgiant į vieną feniletetilfragmentą turinčių fenoksazino junginių iširtas savybes, buvo susintetinti analogiški du pakaitus turintys fenoksazino dariniai: 3,7-di(2-feniletetil)-10-(2-etilheksil)fenoksazinas (**8**), 3,7-di-[2-(4-metilfenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas (**9**) ir 3,7-di-[2-(4-metoksifenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazinas (**10**). Sintezės eiga, kuri analogiška vieną feniletetilfragmentą turinčių fenoksazino darinių sintezei, pavaizduota 3.2 schemeje.



**3.2 schema.** Du feniletetilfragmentus turinčių fenoksazino darinių sintezė

10-(2-etilheksil)fenoksazinas (**6**) buvo gautas fenoksaziną brominant 2-etilheksilbromidu sausame tetrahidrofurane inertinėje aplinkoje. Vilsmeier reakcijos metodu, naudojant  $POCl_3$  ir DMF kompleksą kaip formilinimo agentą, buvo gautas 10-(2-etilheksil)-3,7-diformilfenoksazinas (**7**). Pastarajam reaguojant su dietilbenzilfosfonatu, dietil-4-metilbenzilfosfonatu arba dietil-4-metoksibenzilfosfonatu sausame tetrahidrofurane šarminėje terpėje buvo gauti **8**, **9** ir **10** junginiai. Susintetintų medžiagų struktūros patvirtintos  $^1H$  BMR ir masių spektroskopijos metodais. 3.4 paveiksle pavaizduotas 3,7-di-[2-(4-metilfenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazino **9** masių spektras. Intensyviausią signalą spektre demonstruoja

katijonas, kurio molinė masė yra 527,32 ( $M^+$ ). Jis patvirtina šio junginio molinę masę, kuri lygi 527,32.



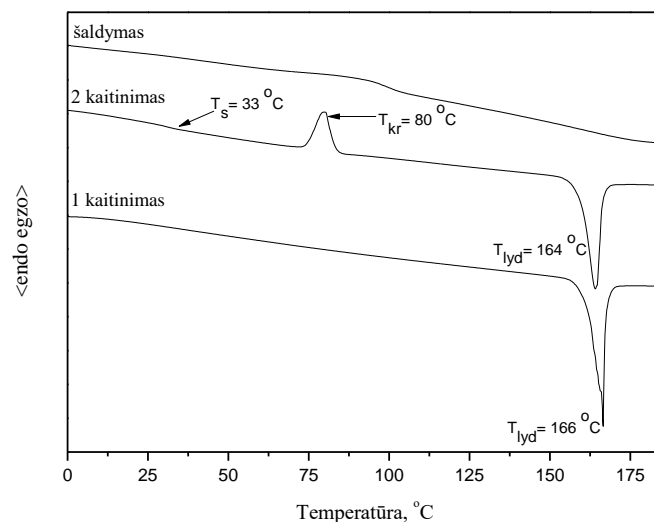
3.4 pav. 3,7-di-[2-(4-metilfenil)etenil]-10-(2-etilheksil)fenoksazino masių spektras

DSK metodu nustatyti gautų junginių terminiai virsmai (3.2 lentelė). Visi junginiai **8-10** po sintezės buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos.

3.2 lentelė. Junginių **8-10** terminės charakteristikos

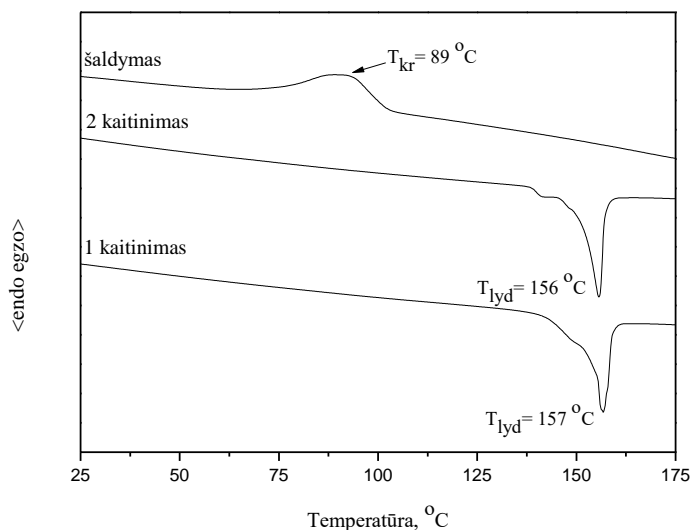
Junginys	$T_{lyd}$ , °C	$T_s$ , °C	$T_{kr}$ , °C	$T_{des}$ , °C
<b>8</b>	137	22	89	340
<b>9</b>	166	33	80	350
<b>10</b>	157	-	89	350

3.5 paveiksle pavaizduotos **9** junginio DSK termogramos. Matyti, kad junginys gali būti ir kristaline, ir amorfine medžiaga. Pirmojo kaitinimo metu kristalinis junginys išsilydo esant 166 °C temperatūrai. Šaldant bandinį, medžiaga suformuoja stiklą. Antro kaitinimo metu fiksuojama  $T_s$  prie 33°C, taip pat pastebimas egzoterminis kristalizacijos procesas 80 °C temperatūroje. Susidarę kristalai vėliau išsilydo panašioje kaip ir pirmojo kaitinimo metu temperatūroje ( $T_1=164$  °C). Panašius virsmus parodė **8** junginio bandinys. Pirmojo kaitinimo metu jis išsilydė 137 °C temperatūroje, šaldant pereina į stiklišką būseną. Antrojo kaitinimo metu  $T_s=22$  °C, kristalizacija fiksuojama 80 °C temperatūroje, o susidarę kristalai vėl išsilydo 133 °C temperatūroje.



3.5 pav. 9 junginio DSK termograma

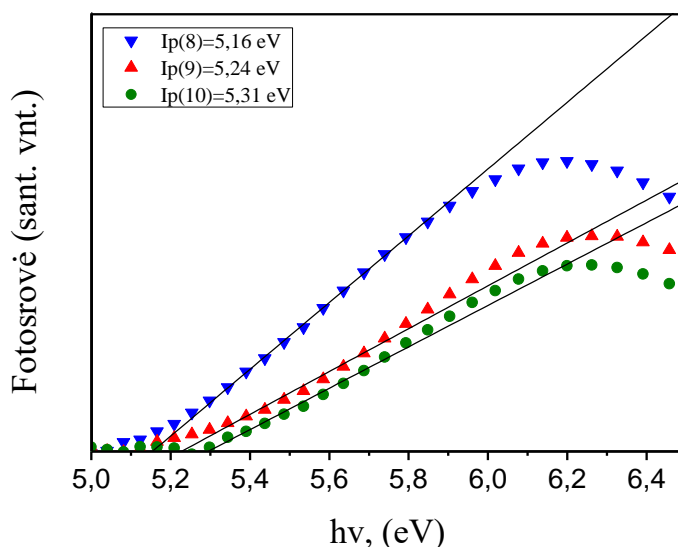
Junginys **10**, kurio DSK kreivė pavaizduota 3.6 paveiksle, turėjo kiek kitokius morfologinius kitimus. Pirmojo kaitinimo metu medžiaga **10** išsilydė ties 157 °C temperatūra. Šaldomas bandinys kristalizuojasi – fiksuojamas egzoterminis kristalizacijos pikas 89 °C temperatūroje, susidarę kristalai antrojo kaitinimo metu išsilydo 156 °C. Galima teigti, kad ši medžiaga amorfinės fazės nesudaro, nes nėra fiksuojama stiklėjimo temperatūra. Junginys **10** yra stipriai linkęs kristalintis. Junginių **8-10** terminės charakteristikos yra apibendrintos 3.2 lentelėje.



3.6 pav. 10 junginio DSK termograma



Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuoti susintetintų junginių  $I_p$ . Iš 3.7 paveiksle pateiktų spektrų matyti, kad  $I_p$  vertės yra pakankamai panašios ir atitinkamai lygios 5,16 eV, 5,24 eV, 5,31 eV. Šių junginių  $I_p$  vertės yra labai artimos **3-5** junginių sluoksnių  $I_p$  vertėms. Tai patvirtina ištisinės konjuguotų  $\pi$  elektronų sistemos nebuvimą fenoksazino fragmente. Taip pat, į susintetintų junginių sluoksnius skylės būtų lengvai injektuojamos iš krūvininkus generuojančio sluoksnio arba laidaus ITO anodo.

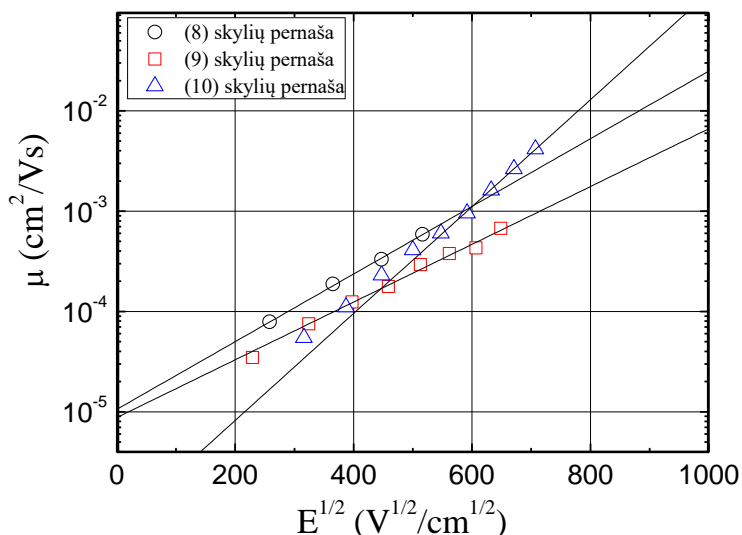


**3.7 pav.** 8-10 junginių sluoksnių fotoemisijos ore spektrai

Lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti krūvininkų dreifiniai judriai susintetintų junginių **8-10** sluoksniuose. 3.8 paveiksle pateikta šių medžiagų skylių dreifinių judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio. Junginių sluoksniuose skylių judriai išsidėsto srityje nuo  $4,16 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  iki  $6,68 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ , esant tam tikram elektrinio lauko stipriui. Krūvių dreifinių judrių bei atitinkamų elektrinio lauko stiprių vertės pateiktos 3.3 lentelėje.

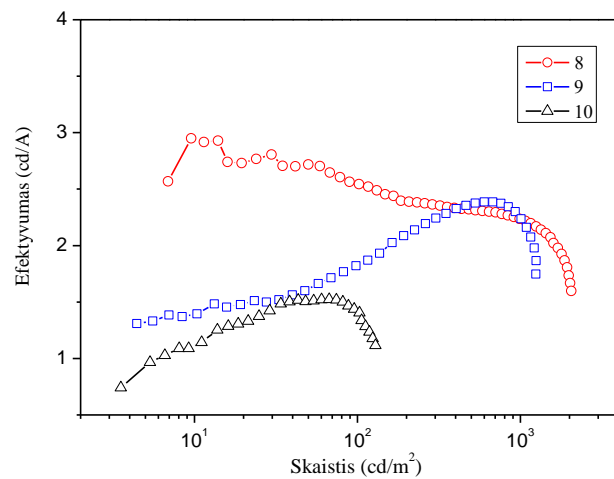
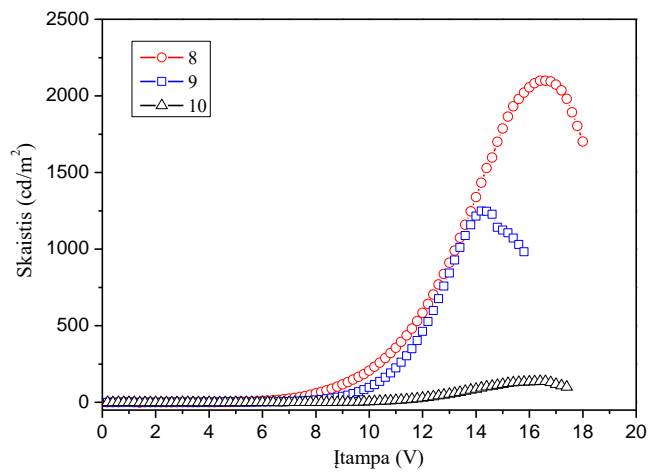
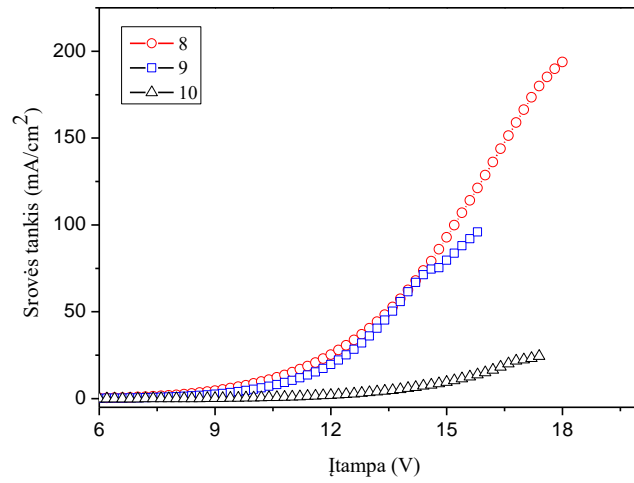
**3.3 lentelė.** 8-10 junginių dreifinių judrių ir juos atitinkančio elektrinio lauko stiprio vertės

Junginys		Dreifinis judris, $\text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$	Elektrinio lauko stipris, $\text{V}/\text{cm}$
<b>8</b>	Skylių pernaša	$5,9 \times 10^{-4}$	$2,66 \times 10^5$
<b>9</b>	Skylių pernaša	$6,68 \times 10^{-4}$	$4,22 \times 10^5$
<b>10</b>	Skylių pernaša	$4,16 \times 10^{-3}$	$5,0 \times 10^5$



**3.8 pav. 8-10 junginių sluoksniuose skylių dreifinių judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio**

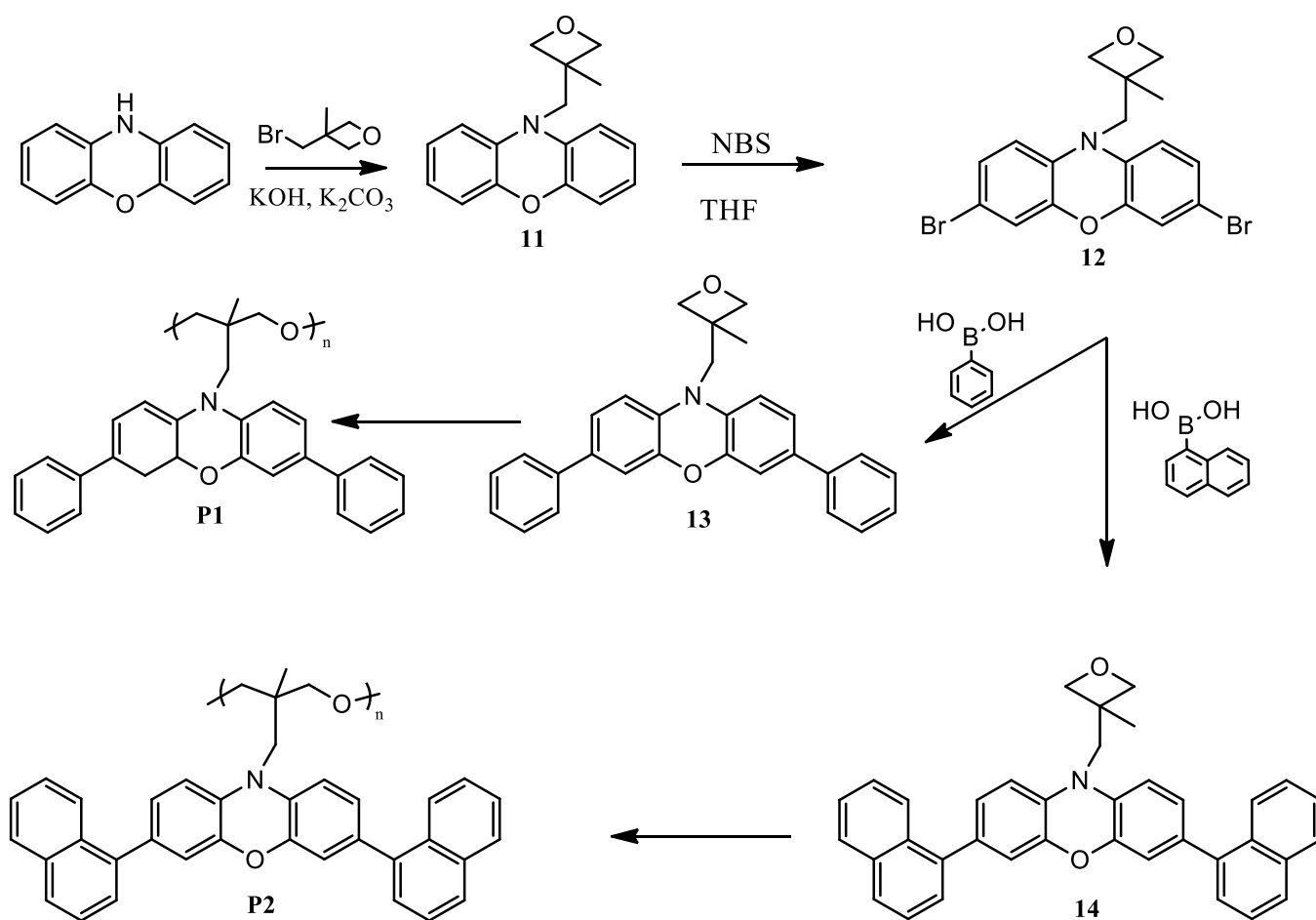
Junginiai **8-10** buvo panaudoti OLED prietaisuose kaip skyles transportuojančios medžiagos. Šviestukai formuoti ant stiklo pagrindo. Skyles transportuojančios medžiagos (**8, 9** arba **10**) sluoksnis liejamas sukamojo liejimo iš chloroformo tirpalo būdu ant anodo, kuriuo naudotas ITO. Emiteriu naudota plačiai žinoma elektronus transportuojanti ir žalios spalvos šviesą emituojanti medžiaga: tri(8-chinolinolato)aliuminis(III) ( $\text{Alq}_3$ ). Aliuminis su plonu LiF sluoksniu, skirtu elektronų injekcijos iš katodo į emiterį pagerinimui, tarnavo kaip katodas. Bendra prietaiso struktūra atrodo taip: ITO/ **8, 9** arba **10**/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al. Visi prietaisai skleidė žalią liuminescenciją iš Alq<sub>3</sub> emiterio, kurios maksimumas yra ribose 522-530 nm. 3.9 paveiksle pavaizduotos OLED prietaisų charakteristikos: srovės tankis-įtampa, skaistis-įtampa, efektyvumas-skaistis. Organiniai šviestukai demonstravo labai skirtingas prietaisų su **8-10** junginių sluoksniais savybes. Šiuose OLED nustatytos įsijungimo įtampos buvo intervale 3,5 – 7,2 V, fotometriniis efektyvumas siekė 1,52 – 2,95 cd/A, o maksimalus skaistis nuo 140 iki 2100 cd/m<sup>2</sup>. Prietaisas su **8** medžiagos sluoksniu pasižymėjo geriausiomis savybėmis: esant pakankamai mažai, 3,5 V įsijungimo įtampai, fotometriniis efektyvumas siekė 2,95 cd/A ir spinduliavo maksimalų 2100 cd/m<sup>2</sup> skaistį.



**3.9 pav. OLED: ITO/ 8, 9 arba 10/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al charakteristikos**

### 3.2.3 Aril-substituoto fenoksazino monomerų ir polimerų sintezė bei charakterizavimas

Polimerinės medžiagos pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis, yra lengvai suformuojami sluoksniai. Plėvelės iš polimerų galima formuoti pigiu liejimo iš tirpalų būdu. Šio darbo metu buvo susintetinti aril-substituoti fenoksazino monomerai ir polimerai, kurių sintezės eiga pavaizduota 3.3 schemeje, siekiant juos panaudoti skyles transportuojantiems sluoksniams organiniuose šviestukuose.

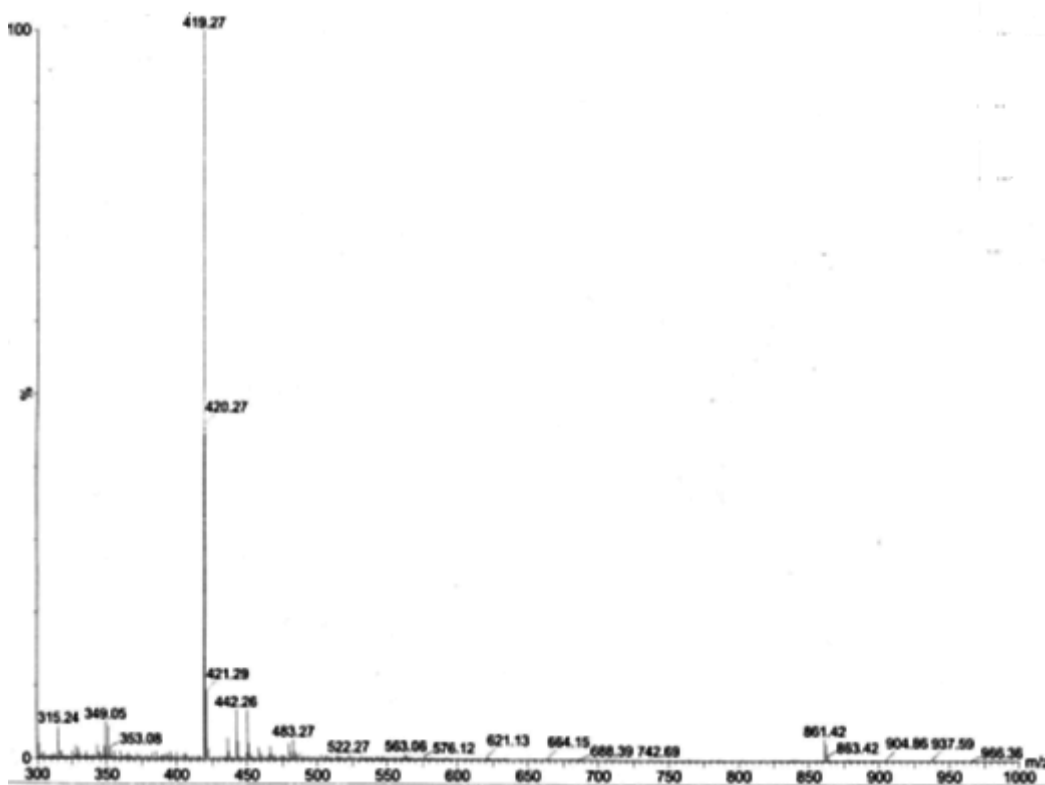


**3.3 schema.** Aril-substituoto fenoksazino monomerų ir polimerų sintezė

Fenoksazinui reaguojant su 3-brommetil-3-metiloksetanu gautas junginys **11**, kurį brominant N-bromsukcinimidu tetrahidrofurane susintetinta du bromo atomus turinti medžiaga **12**. 3,7-dibrom-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinui (**12**) reaguojant su fenil- arba naftilboro rūgštimis pagal ankščiau aprašytą Suzuki reakcijos metodiką gauti, atitinkamai, 3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazinas (**13**) ir 3,7-di(1-naftil)-10-(3-metiloksetan-3-

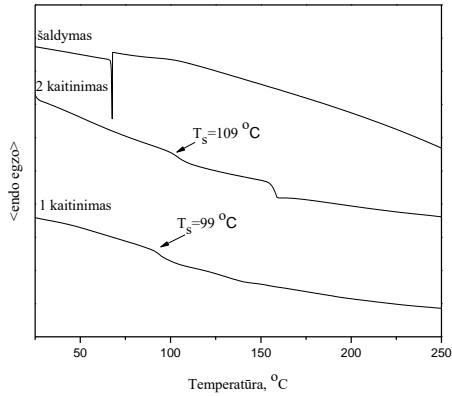
il)metilfenoksazinas (**14**). Katijoninės polimerizacijos būdu, iniciatoriumi naudojant  $\text{BF}_3 \cdot (\text{C}_2\text{H}_5)_2\text{O}$ , iš monomerų buvo gauti **P1** ir **P2** polimerai.

Gautų junginių struktūros patvirtintos  $^1\text{H}$  BMR spektroskopijos metodu. Monomerų struktūros taip pat patvirtintos masių spektroskopijos metodu. 3.10 paveiksle pavaizduotas **13** junginio masių spektras. Intensyvumą spektre demonstruoja katijono, kurio molinė masė yra 419,27 ( $\text{M}^+$ ), signalas. Jis patvirtina šio monomero molinę masę, kuri lygi 419,19.

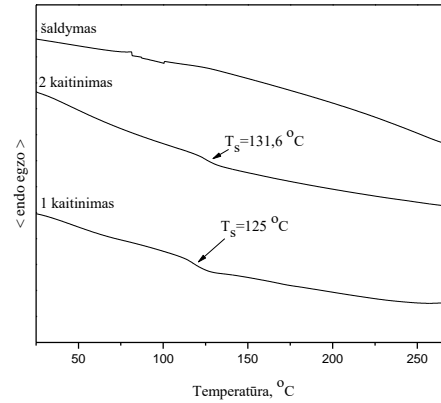


**3.10 pav.** 3,7-difenil-10-(3-metiloksetan-3-il)metilfenoksazino masių spektras

DSK ir TGA metodais nustatytos polimerų terminės savybės. Polimerai pasižymi gana dideliu terminiu stabilumu. Terminės destrukcijos pradžios temperatūros buvo 340 °C ir 360 °C, atitinkamai, **P1** ir **P2**. DSK matavimai parodė, kad abu polimerai yra amorfinės medžiagos. 3.11 ir 3.12 paveiksluose pateiktos polimerų DSK termogramos. Pirmojo kaitinimo metu fiksuojama polimero **P1** stiklėjimo temperatūra buvo 99 °C, bandinį atšaldžius ir pakartotinai kaitinant vėl nustatyta tik stiklėjimo temperatūra. Nei lydymosi, nei kristalizacijos pikų nebuvo užfiksuota. Analogiški duomenys gauti ir tiriant polimerą **P2**. Kaip matyti iš termogramos tiek pirmojo, tiek antrojo kaitinimo metu nustatyta tik stiklėjimo temperatūra, o lydymosi ir kristalizacijos virsmų nepastebėta.

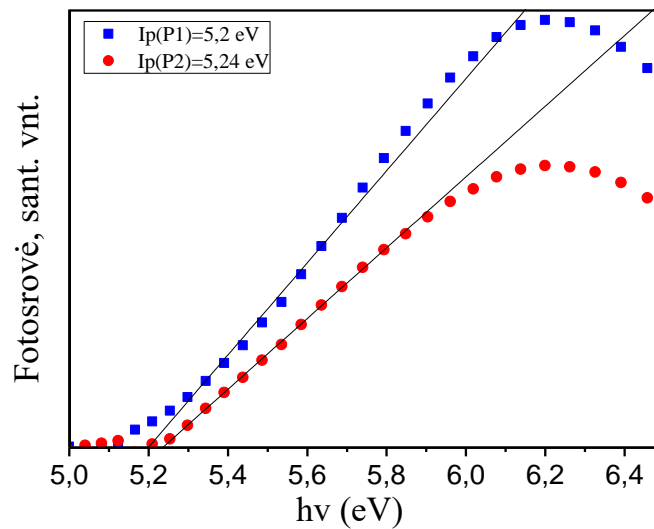


3.11 pav. P1 DSK termograma



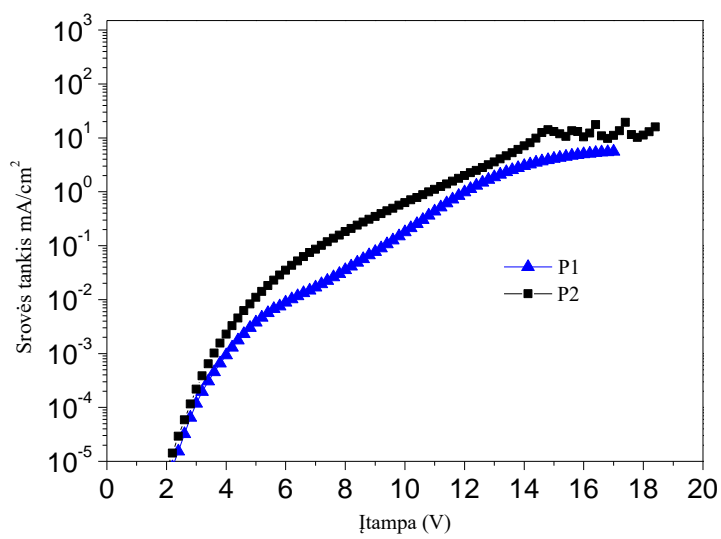
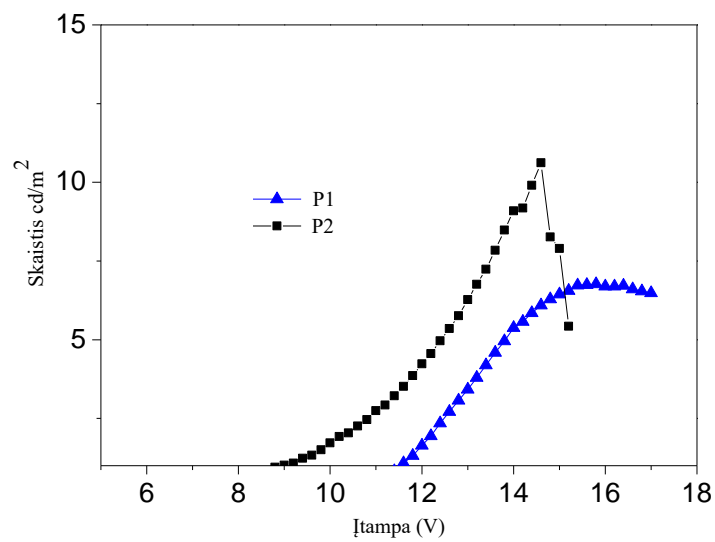
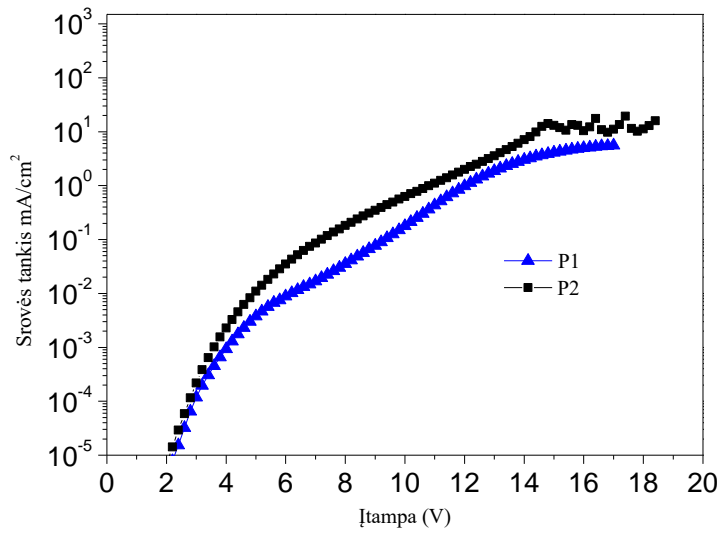
3.12 pav. P2 DSK termograma

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo nustatyti gautų junginių jonizacijos potencialai. 3.13 paveiksle pateikti polimerų amorfinių sluoksnių elektronų fotoemisijos ore spektrai. Akivaizdu, kad abiejų polimerų jonizacijos potencialų vertės yra panašios ir atitinkamai lygios 5,2 eV (**P1**) ir 5,24 eV (**P2**). Šie duomenys rodo, kad ploni polimerų sluoksniai yra tinkami injektuoti teigiamus krūvininkus organiniuose švietukuose.



3.13 pav. P1 ir P2 sluoksnių fotoemisijos ore spektrai

Šie polimerai taip pat buvo išbandyti kaip skylių pernašos sluoksniai organiniuose švietukuose. Prietaisų sandara buvo analogiška formavimui, kuris aprašytas anksčiau. Prietaisai su **P1** ir **P2** skylių pernašos sluoksniais demonstravo labai panašias charakteristikas, kurios pateiktos 3.13 paveiksle.



3.14 pav. OLED: ITO/ P1 arba P2/Alq<sub>3</sub>/LiF/Al charakteristikos

Nustatytos įsijungimo įtampos buvo 11,6 V ir 9,0 V, didžiausias skaistis 10 cd/m<sup>2</sup> ir 11 cd/m<sup>2</sup>, o maksimalūs srovės efektyvumai siekė 0,1 cd/A ir 0,2 cd/A šviestukuose su, atitinkamai, **P1** ir **P2** polimerų sluoksniais.



## 4. Rekomendacijos

### 4.1 Aril-substituotų fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema

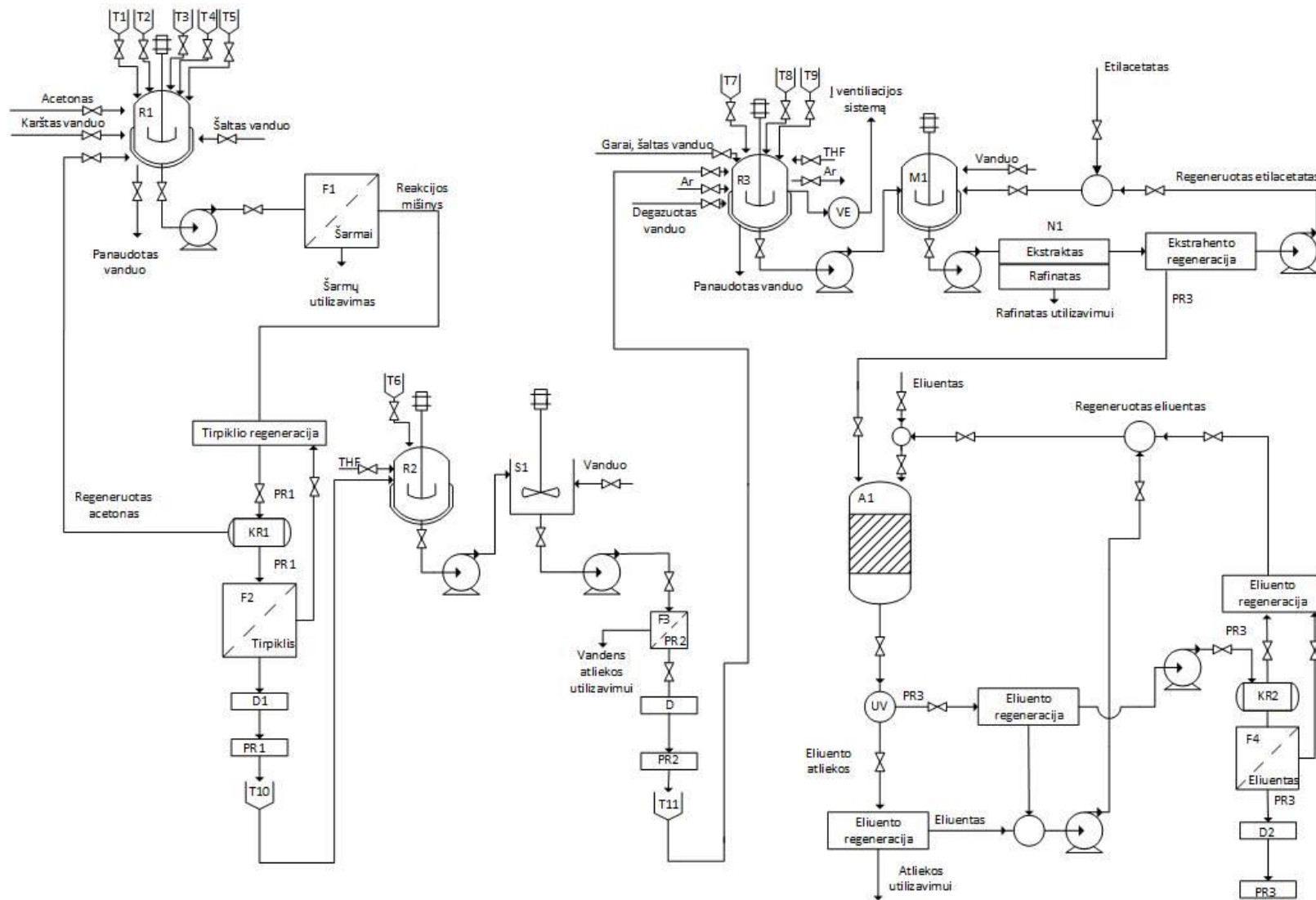
Buvo sudaryta aril-substituotų fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema, kuri pavaizduota 4.1 paveiksle. Šiems monomerams gauti tikslinga atlikti trijų stadijų sintezę ir gauto produkto gryninimą. Technologinis procesas yra periodinis, todėl žaliavų bei tarpinių produktų pakrovimai atliekami rankiniu būdu. Žaliavų santykiniai kiekiai nurodyti 4.1 lentelėje. Pradinės medžiagos (fenoksazino) imta 5 kg, kitų žaliavų kiekiai bus paskaičiuojami įvertinus fenoksazino bei tarpinių PR1 ir PR2 produktų išėigas ir kiekius.

Talpyklos T1, T2, T3, T4 ir T5 yra užpildomos atitinkamai fenoksazinu, 3-brommetil-3-metiloksetanu, KOH,  $K_2CO_3$  ir katalizatoriumi TBAHS. Reaktorius R1 pripildomas fenoksazinu ir acetonu. Maišoma 10 min., kad fenoksazinas ištirptų ir tolygiai pasiskirstytų reaktoriaus tūryje. Į reaktorių R1 dozuojamas 3-brommetil-3-metiloksetanas. Tuomet į reaktorių iš talpyklų T3 ir T4 tiekiami KOH ir  $K_2CO_3$ . Galiausiai dozuojamas katalizatorius TBAHS iš talpyklos T5. Reakcija vyksta 3 val. tolygiai maišant 60 °C temperatūroje. Reaktorius šildomas karštu vandeniu, kuris cirkuliuoja reaktoriaus apvaskale. Reakcijai pasibaigus reaktorius atvėsinaamas vandeniu iki kambario temperatūros. Reakcijos mišinys išleidžiamas į filtrą F1, kuriame nufiltruojami šarmai ir nukreipiami utilizavimui. Iš likusio reakcijos mišinio tirpiklis (acetonas) yra regeneruojamas ir pakartotinai panaudojamas reakcijos procese. Produktas PR1 leidžiamas į kristalizatorių KR1. Iškristalintas produktas toliau filtruojamas filtre F2, likęs tirpiklis nukreipiamas į tirpiklio regeneraciją. PR1 džiovinamas vakuuminėje džiovykloje D1 ir išdžiovintas patalpinamas į tarpinę talpyklą T10. Tarpinis produktas PR1 pakraunamas į reaktorių R2. Prileidžiama THF. Maišoma, kol PR1 ištirpsta tirpiklyje. Iš talpos T6 dozuojamas NBS. Reakcija vyksta kambario temperatūroje 1 val. Reakcijos mišinys lašinimo būdu išleidžiamas į sėsdintuvą S1, kuriame yra vanduo. Po to, filtre F2 nufiltruojamas išsėsdintas produktas PR2, vandens atliekos tiekiamos utilizavimui. Tarpinis produktas PR2 džiovinamas ir patalpinamas tarpinėje talpykloje T11. PR2 pakraunamas į reaktorių R3. Iš talpyklų T7, T8 ir T9, kurios užpildytos, atitinkamai, boro rūgštimi,  $PdCl_2(PPh_3)_2$  ir KOH, žaliavos tiekiamos į reaktorių R3. Pastoviai tiekiamos argono dujos. Reakcijos mišinys degazuojamas naudojant vakuuminę įrangą. Į reaktorių suleidžiamas THF ir degazuotas vanduo. Reakcija vyksta 24 val. 80 °C temperatūroje. Reaktorius tai pat šildomas vandens garais, kurie cirkuliuoja reaktoriaus apvaskale. Reakcijai pasibaigus, reaktorius atvėsinaamas vandeniu iki kambario temperatūros. Reakcijos mišinys išleidžiamas ekstrahavimui į maišyklę M1, į kurią papildomai tiekiamas vanduo ir etilacetatas (1:1). Intensyviai maišoma apie 10 minučių ir tiekiami į nusodintuvą N1, kuriame fazės perskiriamos į du sluoksnius: ekstraktą ir rafinatą. Etilacetatas (ekstrahentas) regeneruojamas iš ekstrakto ir pakartotinai

grąžinamas į ekstrakcijos procesą, o rafinatas išleidžiamas į talpyklas utilizavimui. Ekstraktyvas leidžiamas per silikageliu užpildytą adsorberį A1, į jį taip pat tiekiamas eliuentas (etilacetatas: heksanas = 1:2). Srautas iš adsorberio leidžiamas per UV detektorių ir mišinys perskiriamas į tikslinį produktą PR3 ir atliekas. Eliuentas regeneruojamas ir pakartotinai grąžinamas į adsorberį A1, o atliekos išleidžiamos į talpyklas utilizavimui. Produktas PR3 leidžiamas į kristalizatorių KR2. Iškristalintas produktas filtruojamas filtre F4, likęs eliuentas nukreipiamas į eliuento regeneraciją. PR3 džiovinamas vakuuminėje džiovykloje D2, išdžiovintas produktas iškraunamas ir sandėliuojamas.

**4.1 lentelė.** Žaliavų santykiniai kiekiai 1-3 stadijose.

Žaliavos		Santykis (g:g)
1 stadija		
Fenoksazinas	Acetonas	1:5
Fenoksazinas	3-brommetil-3-metiloksetanas	1:1,8
Fenoksazinas	KOH	1:0,92
Fenoksazinas	K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub>	1:0,72
Fenoksazinas	TBAHS	1:0,01
2 stadija		
PR1	NBS	1:1,46
PR1	THF	1:10
3 stadija		
PR2	Boro rūgštis	1:0,72
PR2	PdCl <sub>2</sub> (PPh <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	1:0,1
PR2	KOH	1:1,3
PR2	THF	1:10
PR2	Degazuotas vanduo	1:1,5



4.1 pav. Aril-substituoto fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema: A – adsorberis, D – džiovykla, F- filtras, KR – kristalizatorius, M – maišyklė, N – nusodintuvas, R – periodinio veikimo reaktorius, S- sėsdintuvas, T – talpykla




## 5. Darbuotojų sauga ir sveikata



**Darbuotojų sauga ir sveikata** – visos prevencinės priemonės, skirtos darbuotojų darbingumui, sveikatai ir gyvybei darbe išsaugoti, kurios naudojamos ar planuojamos visuose įmonės veiklos etapuose, kad darbuotojai būtų apsaugoti nuo profesinės rizikos arba ji būtų kiek įmanoma sumažinta [67]. Darbo aplinkoje gali pasitaikyti kenksmingi bei pavojingi fizikiniai, fiziniai, cheminiai, biologiniai, ergonominiai bei psichosocialiniai veiksniai.










Cheminiai veiksniai – cheminiai elementai ar junginiai, esantys darbo zonos ore dujų, garų, aerozolių ar dulkių pavidalu. Cheminis elementas ar junginys, grynas ar mišinyje, egzistuojantis natūraliai arba gaminamas, naudojamas arba išskiriamas į aplinką, įskaitant atliekas, bet kokio darbo proceso metu, pagamintas tikslingai ar ne, teikiamas rinkai ar ne. Cheminių veiksnių identifikavimo, nustatymo ir poveikio prevencijos praktinių rekomendacijų tikslas-suteikti žinias, reikalingas atliekant cheminių veiksnių profesinės rizikos vertinimą, teisingai identifikuoti cheminius veiksnius darbo aplinkoje, atlikti cheminių veiksnių tyrimą, nustatyti cheminių veiksnių riziką ir numatyti prevencines priemones rizikai šalinti ar mažinti [68].





Šiame tiriamajame darbe buvo naudotos cheminės medžiagos, kurios gali kelti pavojų žmogaus sveikatai. Išanalizuoti cheminiai profesinės rizikos veiksniai, kurių vertinimas pateiktas 5.1 lentelėje.

### 5.1 lentelė. Profesinės rizikos veiksniai ir jų vertinimas

Rizikos veiksnys, keliantis pavojų žmogaus saugai ir sveikatai	Išpėjamas ženklas	Pirmosios pagalbos ir priešgaisrinės priemonės	Pavojingumo/ atsargumo frazės
Acetonas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Labai degus skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti.
Bis(trifenilfosfino) platinos (II)dichloridas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
3-Brommetil-3-metiloksetanas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Kenksminga prarijus.
Chloroformas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Kenksminga prarijus. Toksiška įkvėpus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Įtariama, kad sukelia vėžį. Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam kūdikiui. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.



Dichlormetanas		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	<p>Įtariama, kad sukelia vėžį.</p> <p>Naudoti reikalaujamas asmenines apsaugos priemonės. Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.</p>
Dietilbenzilfosfonatas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EC) Nr. 1272/2008	<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.
Dietil-4-metilbenzilfosfonatas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.
Dietil-4-metoksibenzilfosfonatas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008	<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens purslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemonės.
Etilacetatas		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p>	<p>Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p> <p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių. Nerūkyti.</p>

		<i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	
Etilheksilbromidas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Stengtis neįkvėpti garų.
Heksanas	   	<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Labai degūs skystis ir garai. Dirgina odą. Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį. Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių/žiežirbų/atviros liepsnos/karštų paviršių.
1-jodbutanas	 	<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Degūs skystis ir garai. Toksiška įkvėpus.
Kalio-tret-butoksidas	 	<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Degi kietoji medžiaga. Kontaktuojami su vandeniu išskiria degias dujas, kurios gali savaime užsidegti. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. Tvarkyti inertinėse dujose. Saugoti nuo drėgmės. Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.

Kalio karbonatas		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.
Kalio šarmas		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
Fenilboro rūgštis		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Kenksminga prarijus.
Fenoksazinas	Ši medžiaga pagal direktyvos 67/548/EEB reikalavimus neklasifikuojama kaip pavojinga.	<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p> <p><i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrslus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.</p>	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
Fosforo oksichloridas		<p><i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.</p>	Mirtina prarijus arba įkvėpus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Kenkia organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai. Neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerozolio. Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius



		<i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones. Laikyti gerai vėdinamoje vietoje.
Metanolis		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Labai degūs skystis ir garai. Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus. Kenkia organams. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
N-bromsukcinimidas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Kenksminga prarijus. Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis. Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
N,N-dimetilformamidas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Degūs skystis ir garai. Kenksminga susilietus su oda arba įkvėpus. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali pakenkti negimusiam kūdikiui.
Naftilboro rūgštis		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu.	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Stengtis neįkvėpti dulkių/ dūmų/ dujų/ rūko/ garų/ aerosolio.

		<i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	
Natrio sulfatas	Nepavojinga medžiaga ar mišinys pagal reglamentą (EB) Nr. 1272/2008.	<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Mūvėti apsaugines pirštines/ dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.
Tetra- <i>N</i> -butilamonio hidrosulfatas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Kenksminga prarijus. Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Stengtis neįkvėpti dulkių.
Tetrahidrofuranas		<i>Bendroji pagalba:</i> Kreiptis į gydytoją. Lankantis pas gydytoją, pateikti šios medžiagos saugos duomenų lapą. Patekus ant odos nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Patekus į akis praplauti akis tekančiu vandeniu. <i>Tinkamos gesinimo priemonės:</i> naudoti vandens pusrus, alkoholiui atsparias putas, sausą cheminį preparatą arba anglies dioksidą.	Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad gali sukelti vėžį. Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos. Nerūkyti.

## Išvados

1. Susintetinti ir identifikuoti nauji feniletetilfragmentą turintys fenoksazino dariniai. Diferencinės skanuojamosios kalorimetrijos metodu nustatyta, kad medžiagos nėra morfologiškai stabilios amorfinėje būsenoje, pasižymi žemomis stiklėjimo temperatūromis. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos šių medžiagų jonizacijos potencialų vertės artimos indžio alavo oksido  $I_p$  vertei (4,9 eV), todėl galima lengva krūvių injekcija iš šio anodo į medžiagų krūvio pernašos sluoksnius.
2. Susintetinti ir charakterizuoti nauji du feniletetilfragmentus turintys fenoksazino dariniai. Šie junginiai pasižymi didesniu terminiu stabilumu nei mono-substituoti fenoksazino dariniai. Jų destrukcijos temperatūros išsidėsto intervale 340 °C- 350 °C. Susintetintų junginių sluoksniams būdinga skylių pernaša – medžiagos buvo panaudotos organinių šviestukų gamyboje. Geriausias charakteristikas pademonstravo prietaisas su 3,7-di(2-feniletetil)-10-(2-etilheksil)fenoksazino sluoksniu. Nustatyta 3,5 V įsijungimo įtampa, fotometrinis efektyvumas buvo 2,95 cd/A, o maksimalus skaitis viršijo 2100 cd/m<sup>2</sup>.
3. Susintetinti nauji aril- substitutuoto fenoksazino monomerai. Atlikta katijoninė monomerų polimerizacija. Polimerai sudaro amorfines medžiagas, kurių stiklėjimo temperatūros yra srityje 109 °C -132 °C. Nustatytos polimerų amorfinių sluoksnių jonizacijos potencialo vertės buvo artimos 5,2 eV. Polimerai buvo išbandyti organiniuose šviestukuose kaip skylių pernašos sluoksniai. Šviestukų charakteristikos pademonstravo nedideles fotometrinio efektyvumo 0,1-0,2 cd/A ir skaisčio 10-11 cd/m<sup>2</sup> vertes.
4. Sudaryta aril-substitutuoto fenoksazino monomerų gamybos technologinė schema, išanalizuota darbų sauga, dirbant su sintezėje naudotomis medžiagomis.

## Literatūros sąrašas

- 
- [1] Stroghried, D., Grazulevicius, J.V., *Adv. Mater*, 14, (2002), 1439 - 1451.
- [2] Jiang, Z. Q., Chen, Y. H., Fan, C., Yang, C. L., Wang, Q., Tao, Y. T., Zhang, Z. Q., Qin, J. G and Ma, D. G., *Chem. Commun.*, 2009, 3398–3400.
- [3] Tao, Y. T., Wang, Q., Yang, C. L., Wang, Q., Zhang, Z. Q., Zou, T. T., Qin, J. G and Ma, D. G., *Angew. Chem., Int. Ed.*, 47, (2008), 8104–8107.
- [4] Stolka, M., *Special Polymers for Electronics and Optoelectronics* (Chilton, J. A., Goosey, M. T., eds), Chapman&Hall, London, 284, 1995.
- [5] Tammann, G., *Z. Phys. Chem*, 25, 1898, 441.
- [6] Gao, J., Heeger, A. J., Lee, Y and Kim, C. Y., *Synth. Met.*, 82, (1996), 221–223.
- [7] Elschner, A., Bruder, F., Heuer, H. W., Jonas, F., Karbach, A., Kirchmeyer, S and Thurm, S., *Synth. Met.*, 2000, 111–112, 139–143.
- [8] Yu, E. H and Sundmacher, K., *Trans IChemE, Part B, Process Safety and Environmental Protection*, 85(B5): 489-493.
- [9] Garnier, F., *Field-Effect Transistors Based on Conjugated Materials. In Electronic Materials: The Oligomer Approach* (Eds: Müllen, K.; Wegner, G.), Wiley-VCH, Weinheim, (1998).
- [10] Carter, S. A., Angelopoulos, M., Karg, S., Brock, P. J and Scott, J. C., *Appl. Phys. Lett.*, 70, (1997), 2067–2069.
- [11] Anthopoulos, T. D., Markham, J. P. J., Namdas, E. B., Samuel, I. D. W., Lo, S. C and Burn, P. L., *Appl. Phys. Lett.*, 84, (2003), 4824–4826.
- [12] Elschner, A., Heuer, H. W., Jonas, F., Kirchmeyer, S., Wehrmann, R and Wussow, K., *Adv. Mater.*, 13, (2001), 1811–1814.
- [13] Tseng, S. R., Meng, H. F., Lee, K. C and Horng, S. F., *Appl. Phys. Lett.*, 93, (2008), 153308.
- [14] Rehmann, N., Hertel, D., Meerholz, K., Becker, H and Heun, S., *Appl. Phys. Lett.*, 91, (2007), 103507.
- [15] Su, S. J., Gonmori, E., Sasabe, H and Kido, J., *Adv. Mater.*, 20, (2008), 4189.
- [16] Kim, S. H., Jang, J., Yook, K. S., Lee, J. Y., Gong, M. S., Ryu, S., Chang, G. K and Chang, H. J., *Appl. Phys.*, 103, (2008), 054502.
- [17] Kim, S. H., Jang, J and Lee, J. Y., *Appl. Phys. Lett.*, 91, (2007), 083511.
- [18] Tammann, G., *Z. Phys. Chem*, 25, (1898), 442.
- [19] Sasabe, H., Gonmori, E., Chiba, T., Li, Y. J., Tanaka, D., Su, S. J., Takeda, T., Pu, Y. J., Nakayama, K and Kido, J., *Chem. Mater.*, 20, (2008), 5951.
- [20] Kim, S. H., Jang, J., *Appl. Phys. Lett.*, 92, (2007), 083511.
- [21] Jeon, W. S., Park, T. J., Kim, S. Y., Pode, R., Jang, J and Kwon, J. H., *Appl. Phys. Lett.*, 93,

---

(2008), 063303.

[22] Shirota, Y., Kuwabara, Y., Okuda, D., Okuda, R., Ogawa, H., Inada, H., Wakimoto, T., Nakada, H., Yonemoto, Y., Kawami, S., Imai, K. J., *Lumin.* (1997), 72-74, 985.

[23] Inada, H., Yonemoto, Y., Wakimoto, T., Imai, K., Shirota, Y., *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1996, 280, 331.

[24] Oda, Y., Homma, T., Fujimaki, Y., *Electrophotography.* 29, (1990), 250-258.

[25] Elschner, A., Bruder, F., Heuer, H.W., Jonas, F., Karbach, A., Kirchmeyer, S., Thurm, S.; Wehrmann, R. *Synth. Met.* 111, (2000), 139.

[26] Lee, T. W., Chung, Y., Kwon, O., Park, J.J., Chang, S. W and Kim, M. H., *Imid/Idmc 2006: The 6Th International Meeting on Information Display/the 5Th International Display Manufacturing Conference, Digest of Technical Papers, 2006*, 1813–1818.

[27] Choudhury, C. R., Lee, J., Chopra, N., Gupta, A., Jiang, X., Amy, F and So, F., *Adv. Funct. Mater.*, 19, (2009), 491–496.

[28] Adachi, C., Tsutsui, T and Saito, S., *Appl. Phys. Lett.*, 55, (1989), 1489–1491.

[29] VanSlyke, S. A., Chen, C. H and Tang, C. W., *Appl. Phys. Lett.*, 69, (1996), 2160–2162.

[30] Ishihara, M., Okumoto, K and Shirota, Y., *Chem. Lett.*, 32, (2003), 162–163.

[31] Salbeck, J., Yu, N., Bauer, J., Weissortel, F and Bestgen, H., *Synth. Met.*, 91, (1997), 209-215.

[32] Yang, Y., Westerweele, E., Zhang, C., Smith, P and Heeger, A. J., *Appl. Phys.*, 77, (1995), 694–698.

[33] Park, J. J., Park, T. J., Jeon, W. S., Pode, R., Jang, J., Kwon, J. H., Yu, E. S and Chae, M. Y., *Org. Electron.*, 10, (2009), 189–193.

[34] Mishra, A., Nayak, P. K., Ray, D., Patankar, M. P., Narasimhan, K. L and Periasamy, N., *Tetrahedron Lett.*, 47, (2006), 4715–4719.

[35] Ito, T., Asaka, J., Luan, K., Dao, T and Kido, J., *Polym. Adv. Technol.*, 16, (2005), 559–562.

[36] Nomura, M., Shibasaki, Y., Ueda, M., Tugita, K., Ichikawa, M and Taniguchi, Y., *Synth. Met.*, 148, (2005), 155–160.

[37] Sinicropi, J.A., Cowdery-Corvan, J.R., Magin, E.H., Borsenberger, P.M., *Chem. Phys.* 218, (1997), 331.

[38] Matoliukstyte, A., Burbulis, E., Grazulevicius, J.V., Gaidelis, V., Jankauskas, V., *Synth. Met.* 158, (2008), 462.

[39] Paspirgelyte, R., Grazulevicius, J.V., Grigalevicius, S., Jankauskas, V., *Synth. Met.* 159, (2009), 1014–1018.

[40] Hartnagel, H.L., Dawar, A.L., Jain, A.K., Jagadish, C., *Semiconducting Transparent Thin Films*, IOP, Bristol, 1995.

- 
- [41] Grazulevicius, J.V., Strohriegl, P., Pielichowski, J., Pielichowski, K., *Prog. Polym. Sci.*, 28, (2003), 1297-353.
- [42] Grigoras, M., Antonoaia, N.-C., *European Polymer Journal*, 41, (2005), 1079-1089.
- [43] Chakraborty, D.P., in *Prog. Chem. Org. Nat. Prod.*, Vol. 34, (1997), 1-299.
- [44] Morin, J.-F., Ades, D., Siove, A., Leclerc, M., *Macromol. Rapid Commun.*, 26, (2005), 761.
- [45] Zaleckas, E., Griniene, R., Stulpinaite, B., Grazulevicius, J.V., Liu, L., Xie, Z., Schab-Balcerzak, E., Kamarauskas, E., Zhang, B., Grigalevicius, S., *Dyes and Pigments*, 108, (2014), 121-125.
- [46] Tan, H., Pan, Ch., Wang, G., Wu, Y., Zhang, Y., Zou, Y., *Org Electron* 14, (2016), 2795-2801.
- [47] Yook, K. S, Lee, J. Y., *Adv. Mater* 24, (2012), 3169-3190.
- [48] Sipaviciute, D., Tavgeniene, D., Krucaite, G., Volyniuk, D., Grazulevicius, J. V., Yao, B., Xie, Z., Zhang, B., Grigalevicius, S., *Dyes and Pigments* 137, (2017), 208-213.
- [49] So, F., Krummacher, B., Mathai, M. K., Poplavskyy, D., Choulis, S. A and Choong, V. E., *Appl. Phys.*, 102, (2007), 091-101.
- [50] Hsu, F. M., Chien, C. H., Shih, P. I and ir Cheng, C. H., *Chem. Mater.*, 21, (2009), 1017.
- [51] Nomura, M., Shibasaki, Y., Ueda, M., Tugita, K., Ichikawa, M and Taniguchi, Y., *Synth. Met.*, 151, (2005), 261–268.
- [52] Su, S. J., Chiba, T., Takeda, T and Kido, J., *Adv. Mater.*, 20, (2008), 2125–2130.
- [53] Wang, C. S., Jung, G. Y., Batsanov, A. S., Bryce, M. R and Petty, M. C., *Mater. Chem.*, 12, (2002), 173–180.
- [54] Tang, C. W and VanSlyke, S. A., *Appl. Phys. Lett.*, 51, (1987), 913–915.
- [55] Kim, K. H., Huh, S. Y., Seo, S. M and Lee, H. H., *Appl. Phys. Lett.*, 92, (2008), 309-307.
- [56] Cheng, J. A., Chen, C. H and Liao, C. H., *Chem. Mater.*, 16, (2004), 2862–2868.
- [57] Mishra, A., Nayak, P. K and Periasamy, N., *Tetrahedron Lett.*, 45, (2004), 6265–6268.
- [58] Mishra, A., Periasamy, N., Patankar, N. P and Narasimhan, K. L., *Dyes Pigm.*, 66, (2005), 89-97.
- [59] Ryu, D. W., Kim, K. S., Choi, C. K., Park, Y. I., Kang, I. N and Park, J. W., *Curr. Appl. Phys.*, 7, (2007), 396–399.
- [60] Qiao, J., Wang, L. D., Xie, J. F., Lei, G. T., Wu, G. S and Qiu, Y., *Chem. Commun.*, 2005, 4560–4562.
- [61] Krucaite, G., Tavgeniene, D., Volyniuk, D., Grazulevicius, J.V., Liu, L., Xie, Z., Zhang, B., Grigalevicius, S., *Synth. Met.* 203, (2015) 122-126.
- [62] Vilsmeier A., Haack A., *Ber.Dtsch. Chem.Ges.* 60, 1927, 119.
- [63] Lee, J. H., Park, J. W., Choia, S. K., *Synth. Met.*, 88, (1997), 31-37.

- 
- [64] Lengvitaine, S., Grazulevicius, J. V., Grigalevicius, S., Gu, R., Dehaen, W., Jankauskas, V., Zhang, B., Xie, Z., *Dyes and Pigments.*, 85, (2010), 183-185.
- [65] Tan, H., Pan, Ch., Wang, G., Wu, Y. Zhang, Y., Zou, Y., Yu, G., Zhang, M., *Organics Electronics*, 14, (2013), 2795-2801.
- [66] Tao, X.T., Zhang, Y.D., Wada, T., Sasabe, H., Suzuki, H., Watanabe, T., Miyata, S., *Adv. Mater.* 10, (1998,) 226.
- [67] Darbuotojų saugos ir sveikatos įstatymas (Žin.,2003, Nr. 70-3170, Žin., 2012, Nr. 69-3525).
- [68] Adamonienė, D., Kaziukonienė, D., *Cheminių medžiagų poveikio darbuotojų sveikatai vertinimo praktinės rekomendacijos*, 2012, 3.