

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

RITA BUTKUTĖ

MĒLYNAI FLUORESCUOJANČIŲ
FENANTROIMIDAZOLO DARINIŲ SINTEZĖ,
SAVYBIŲ BEI POLIMERIZACIJOS PROCESŲ
TYRIMAS

Daktaro disertacija
Technologijos mokslai, chemijos inžinerija (05T)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2018 m. Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba.

Mokslinis vadovas:

Doc. dr. Ramūnas LYGAITIS (Kauno technologijos universitetas, technologijos mokslai, chemijos inžinerija – 05T).

Interneto svetainės, kurioje skelbiama disertacija, adresas:
<http://ktu.edu>

Redagavo:
Aurelija Gražina Rukšaitė
(leidykla „Technologija“)

© R. Butkutė, 2018

ISBN 978-609-02-1483-1

Leidinio bibliografinė informacija pateikiama Lietuvos nacionalinės Martyno Mažvydo bibliotekos Nacionalinės bibliografijos duomenų banke (NBDB).

TURINYS

SANTRUMPOS	4
ĮVADAS	6
1. LITERATŪROS APŽVALGA	8
1.1 Fenantroimidazolo dariniai cheminiams jutikliams	8
1.2 Fenantroimidazolai – mėlynos spalvos spindulių emisija pasižyminčios medžiagos organiniams šviesos diodams	10
1.3 Fenantroimidazolai – matricos organiniams šviesos diodams	21
1.4 Polimerų panaudojimas organiniams šviesos diodams	26
1.5 Disertacinio darbo tikslo pagrindimas	30
2. METODINĖ DALIS	31
2.1 Medžiagos	31
2.2 Sintezės metodai	31
2.3 Tyrimų metodai	55
2.4 Polimerizacijos kinetikos tyrimas DSK metodu	57
3. REZULTATŲ APTARIMAS	59
3.1 Aromatinius pakaitus 5,10-oje bei 6,9-oje padėtyse turintys fenantroimidazolo dariniai	59
3.1.1 Terminės savybės	61
3.1.2 Optinės ir fotofizikinės savybės	62
3.1.3 Fotoelektrinės savybės	65
3.1.4 Elektrocheminės savybės	66
3.1.5 Prietaisų formavimas	67
3.2 Amfifilinius pakaitus turintys fenantroimidazolo dariniai	70
3.2.1 Terminės savybės	72
3.2.2 Fotofizikinės savybės	73
3.2.3 Elektrocheminės savybės	76
3.3 Reaktyvias funkcines grupes turintys fenantroimidazolo dariniai	77
3.3.1 Terminės savybės	79
3.3.2 Optinės ir fotofizikinės savybės	81
3.3.3 Elektrocheminės savybės	83
3.4 Polimerizacijos kinetikos tyrimas	84
3.4.1 Polimerizacijos kinetikos tyrimas izoterminiu metodu	84
3.4.2 Polimerizacijos kinetikos tyrimas dinaminiu metodu	87
4. 3,6-DIBROM-9,10-FENANTRACHINONO GAMYBOS TECHNOLOGINĖ SCHEMA	91
PAGRINDINĖS IŠVADOS	93
LITERATŪRA	94

SANTRUMPOS

<i>m</i> -MTDATA	– 4,4', 4''-tris[3-metilfenil(fenil)amino]trifenilaminas
PBD	– 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oksadiazolas
TPBi	– 1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas
TAPC	– 4,4'-cikloheksilidenbis[N, N-bis(4-metilfenil)benzenaminas]
Abs	– absorbcija
ASE	– agregacijos sukelta emisija
ASEG	– agregacijos sukeltos emisijos gesinimas
E_a	– aktyvacijos energija
al	– alifatinis fragmentas
^{13}C BMR	– anglies branduolių magnetinis rezonansas
ar	– aromatinis fragmentas
HOMO	– aukščiausia užimta molekulinė orbitale
λ	– bangos ilgis
APCI ⁺	– cheminė jonizacija
CDCl_3	– deuteriuotas chloroformas
d_6 -DMSO	– deuteriuotas dimetilsulfoksidas
d	– dubletas
ddd	– dubleto-dubleto-dubletas
DCM	– dichlormetanas
DMF	– dimetilformamidas
dd	– dvigubas dubletas
dt	– dvigubas tripletas
eV	– elektronvoltas
μ_e	– elektronų judris
ESI ⁺	– elektropurkštuvinė jonizacija
Et	– etilas
Ph	– fenilas
FL	– fluorescencija
τ	– fluorescencijos gyvavimo trukmė
Φ_f	– fluorescencijos kvantinė išeiga
EA	– giminingumas elektronui
ITO	– indžio alavo oksidas
IR	– infraraudonųjų spindulių spektroskopija
V_{on}	– įsijungimo įtampa
IP	– jonizacijos potencialas
α	– polimerizacijos proceso konversijos laipsnis
p	– monomero konversijos laipsnis
T_{kr}	– kristalizacijos temperatūra
k	– kvadrupletas
T_{lyd}	– lydymosi temperatūra

MS	– masių spektrometrija
m.d.	– milijoninė dalis
MM	– molekulinė masė
MSC	– molekulių sietų chromatografija
Z	– molekulių skaičius gardelėje
ε	– molinis sugerties koeficientas
m	– multipletas
E_{opt}	– optinis tarpas
OSD	– organiniai šviesos diodai
Pd	– paladis
pl. s	– platus singletas
PDI	– polidispersiškumo indeksas
PS	– polistirenas
A	– priešeksponentinis faktorius
k	– reakcijos greičio konstanta
s	– singletas
T_d	– skilimo temperatūra
μ_h	– skylių judris
T_{st}	– stiklėjimo temperatūra
J	– sukinio-sukinio sąveikos konstanta
β	– temperatūros kėlimo greitis
THF	– tetrahidrofuranas
t	– tripletas
E_T	– tripleto energija
UV/R	– ultravioletinės ir šviesos spektroskopija
R	– universalioji dujų konstanta
$^1\text{H BMR}$	– vandenilio branduolių magnetinis rezonansas
M_n	– vidurkinė skaitinė molekulinė masė
M_w	– vidurkinė masinė molekulinė masė
LUMO	– žemiausia neužimta molekulinė orbitalė

IVADAS

Temos aktualumas

Besivystant energiją tausojančioms technologijoms, labai suintensyvėjo organinių šviesos diodų (OŠD), saulės elementų ir organinių tranzistorių tyrinėjimai. Minėti įrenginiai yra formuojami iš organinių medžiagų, kurios turi tenkinti keletą reikalavimų. Ištyrus termines, optines, fotofizikines ir fotoelektrines savybes, galima sudaryti savybių priklausomybę nuo struktūros ir atrinkti optimaliu savybių kompleksu pasižyminčias medžiagas. Medžiagos, iš kurių yra formuojamas (pvz., liejimo būdu) krūvininkus pernešantis sluoksnis, turi pasižymėti plėvėdaros savybėmis, morfologiniu stabilumu, tam tikru jonizacijos potencialu bei dideliu krūvininkų judriu. Jeigu tai būtų emisinis šviesos diodo sluoksnis, tuomet svarbios charakteristikos yra kvantinis liuminescencijos našumas, liuminescencijos spalva ir spalvos grynumas. Krūvio pernašos medžiagos, skirtos dažikliais sensibilizuotiems saulės elementams, turi pasižymėti mažu jonizacijos potencialu bei dideliu krūvininkų judriu. Pasitelkus įvairius sintezės metodus, galima įvairiai modifikuoti pasirinktą molekulinį fragmentą, t. y. skirtingose padėtyse prijungti skirtingus pakaitus. Kompleksiškai ištyrus savybes, galima gauti savybių priklausomybę nuo struktūros ir tada parinkti konkrečiai pritaikymo sričiai tinkamas medžiagas su reikiamu savybių kompleksu.

Organinės elektronikos prietaisai dažniausiai gaminami naudojant vakuuminio sluoksnių užgarinimo techniką. Pagrindinis šio metodo trūkumas – didelė pagaminto prietaiso kaina, kuri priklauso nuo brangios naudojamos įrangos. Norint sumažinti gamybos kaštus, galimas sluoksnių formavimas naudojant medžiagų tirpalus. Tokie metodai pigesni, palyginti su vakuuminio garinimo metodu, taip pat galima gaminti didesnio paviršiaus ploto prietaisus. Pagrindinis sluoksnių formavimo, naudojant medžiagų tirpalus, trūkumas – dalinis padengto sluoksnio tirpinimas liejant kitą sluoksnį. Norint pritaikyti šiuos metodus gaminant daugiasluoksnius prietaisus, reikia sumažinti sluoksnių tirpumą. Šiai problemai spręsti gali būti naudojami tirpūs organiniai junginiai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, kurie būtų paverčiami netirpiaisi juos polimerizuojant.

Fenantroimidazolo fragmentą turintys junginiai sulaukė didelio mokslininkų susidomėjimo dėl paprastos ir pigios sintezės, subalansuoto krūvininkų transporto, efektyvios emisijos bei kitų savybių. Daugiausia fenantroimidazolo dariniai buvo panaudojami srityse, susijusiose su organiniais šviesos diodais, remiantis jų emisijos arba bipolinio krūvininkų pernešimo savybėmis.

Šio **darbo tikslas** – naujų mėlynos spalvos spindulių emisija pasižyminčių fenantroimidazolo darinių struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybės bei reaktyvias funkcinės grupės turinčių darinių terminės polimerizacijos proceso kinetinių parametrų nustatymas.

Darbo tikslui pasiekti suformuluoti šie **uždaviniai**:

1. Susintetinti fenantroimidazolo darinius su skirtingais alifatiniais ir heterocikliniais pakaitais skirtingose fenantroimidazolo žiedo padėtyse;

2. Ištirti susintetintų junginių terminės, optinės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybes bei nustatyti savybių priklausomybę nuo struktūros;

3. Susintetinti reaktyvias funkcinės grupės turinčius fenantroimidazolo darinius, ištirti jų savybes bei terminės polimerizacijos proceso kinetiką.

4. Pasiūlyti vieno iš sintezei naudojamų tarpinių junginių technologinę gamybos schemą.

Mokslinis darbo naujumas

Susintetinti nauji fenantroimidazolo fragmentus turintys junginiai. Ištirtos susintetintų junginių terminės, optinės, fotofizikinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės bei nustatyta struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybė.

Nustatyta temperatūros ir junginio struktūros įtaka vinilbenzilo grupių turinčių fenantroimidazolo junginių terminės polimerizacijos reakcijos greičiui.

Praktinė darbo vertė

Įrodyta, kad susintetinti fenantroimidazolo fragmentus turintys junginiai gali būti naudojami aktyviems organinių šviesos diodų sluoksniams gauti. Junginiai su heterocikliniais pakaitais panaudoti gaminant elektroluminescuojančių prietaisų emisinius sluoksnius.

Rastos optimalios sąlygos netirpiems polimeriniams elektroaktyviems sluoksniams formuoti terminės polimerizacijos būdu.

Pasiūlyta 3,6-dibrom-9,10-fenanthrachinono gamybos technologinė schema.

Ginamieji disertacijos teiginiai

Karbazolilo bei difenilamino fragmentais funkcionalizuoti fenantroimidazolo dariniai, pasižymintys subalansuota ambipoline krūvininkų pernaša bei efektyvia mėlynos spalvos spindulių emisija kietoje būsenoje yra tinkami šviesos diodų emisiniams sluoksniams formuoti.

Iš fenantroimidazolo darinių su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis termiškai polimerizuojant galima suformuoti netirpius sluoksnius, potencialiai tinkamus organinės elektronikos technologijoms.

Darbo rezultatų aprobavimas

Doktorantūros studijų metu 2 publikacijos disertacijos tema paskelbtos „Clarivate Analytics Web of Science“ duomenų bazės žurnaluose, turinčiuose citavimo indeksą, 8 straipsniai paskelbti mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje.

Darbo apimtis

Daktaro disertaciją sudaro įvadas, 3 skyriai, išvados, literatūros sąrašas, publikacijų disertacijos tema sąrašas. Bendra apimtis – 111 puslapių. Darbe pateikti 28 paveikslai, 15 lentelių. Literatūros sąrašą sudaro 207 šaltiniai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

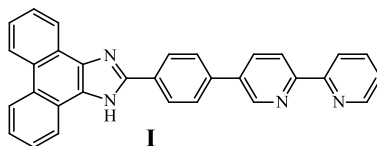
Vienas iš būdų 2-aril-1H-fenantro[9,10-d]imidazolams sintetinti yra fenantrachinono ir aromatinių aldehydų kondensacijos reakcijos esant amonio acetato pertekliui acto rūgštyje [1]. Prijungiant įvairius pakaitus, keičiamos junginių savybės. Pakaitai įjungiami į struktūrą panaudojant įvairius aldehydus arba aminus. Taip pat vykdomos sudėtingesnės reakcijos modifikuojant susintetintą fenantroimidazolą, tokios kaip Suzuki [2] ir Ullmanno kopuliavimo [3]. Eksperimentiniai ir teoriniai tyrimai parodė, kad savybės gali keistis skirtingus pakaitus prijungus imidazolo žiedo C2- ir N1- padėtyse. Toks modifikavimas gali būti panaudotas efektyviems mėlyna emisija pasižymintiems junginiams sintetinti [4, 5].

Toliau bus apžvelgiamos fenantroimidazolo darinių modifikavimo galimybės, junginių savybės ir panaudojimo sritys.

1.1 Fenantroimidazolo dariniai cheminiams jutikliams

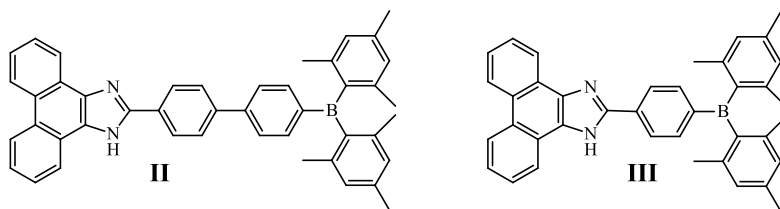
Dėl gana didelio selektyvumo luminescuojantys jutikliai panaudojami tokiose srityse, kaip medicina, aplinkotyra, chemija ir biologija [6].

2009 m. susintetintas fenantroimidazolo darinys 2-(4-(2,2'-bipiridin-5-il)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (**I**), sudarytas iš fenantroimidazolo ir bipiridino fragmentų. Šis junginys susintetintas 9,10-fenantrochinonui reaguojant su 4-formilfenil-2,2'-bipiridinu acto rūgštyje, esant amonio acetato pertekliui (**1.1 pav.**). Junginys **I** gali būti panaudotas kaip fluorescencinis jutiklis Fe^{3+} jonams atpažinti. Šio junginio tirpalas, esant Fe^{3+} jonams metanolyje, intensyviai fluorescuoja ties 500 nm, emisijos poslinkis siekia 100 nm, palyginti su tirpalo be geležies jonų emisija [7].



1.1 pav. 2-(4-(2,2'-bipiridin-5-il)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo struktūra

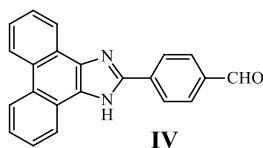
Korėjos mokslininkai 2013 m. susintetino ir charakterizavo junginius 2-(4'-(dimesitilboril)bifenil-4-il)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolą (**II**) ir 2-(4-(dimesitilboril)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolą (**III**) (**1.2 pav.**). Triarilborano-fenantroimidazolo dariniai, sujungti bifenileno (**II**) ir fenileno (**III**) grupėmis, pasižymi stipria fluorescencija ($\Phi_f = 0,49-0,74$ junginio **II**, $\Phi_f = 0,71-0,92$ junginio **III**).



1.2 pav. 2-(4'-(dimesitylboryl)bifenil-4-il)-1H-fenantro[9,10-d] imidazolo (II) ir 2-(4-(dimesitylboryl)fenil)-1H-fenantro[9,10-d] imidazolo (III) struktūros

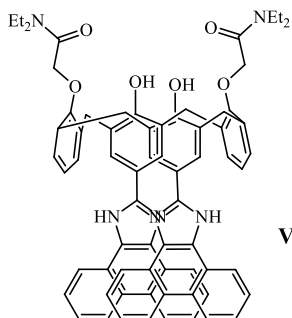
Prijungus fluoridą prie borano centro, matomas fluorescencijos batochrominis poslinkis ($\Delta\lambda_{em} = 84$ nm junginio **II** ir $\Delta\lambda_{em} = 63$ nm junginio **III** acetone), t. y. pakinta emisijos spalva. Šis reiškinys gali būti panaudotas kaip naujas metodas fluorido jonams atpažinti [8].

2-(4-formilfenil)fenantroimidazolas (**IV**) susintetintas „vieno žingsnio“ kondensacijos reakcijos metu, vykdant ją mikrobangų aplinkoje 10 min. (**1.3 pav.**). Šis junginys pasižymi išskirtiniu terminiu stabilumu, jautrumu bei selektyvumu. 2-(4-formilfenil)fenantroimidazolas buvo panaudotas kaip kolorimetrinis ir fluorimetrinis cheminis jutiklis fluorido jonams atpažinti. Šis jutiklis rodo akivaizdų batochrominį poslinkį ir intensyvumo pasikeitimus absorbcijos ir fluorescencijos spektruose esant fluorido anijonui. Tokie spalvos ir absorbcijos intensyvumo pasikeitimai priskiriami fenantroimidazolo fragmente esančios N-H grupės ir fluorido anijono sąveikai [9].



1.3 pav. 2-(4-formilfenil)fenantroimidazolo struktūra

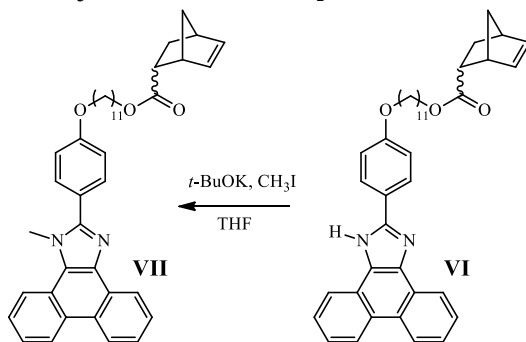
2007 m. susintetintas naujas junginys **V**, kuris panaudotas kaip cheminis jutiklis Mg^{2+} jonams atpažinti (**1.4 pav.**).



1.4 pav. Chemosensoriaus **V** struktūra

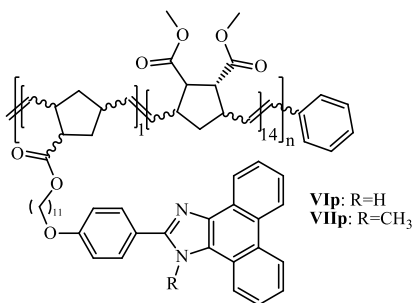
Šio junginio selektyvumas buvo tiriamas DMSO tirpale, lyginant jutklio selektyvumą kitų metalų jonams. Žymus emisijos batochrominis poslinkis ($\Delta\lambda = 86$ nm) lemia tikslesnį magnio jono nustatymą [10].

Austrijos mokslininkai susintetino du fenantroimidazolo darinius **VI** ir **VII** (1.5 pav.). Polimerizuojant juos ciklą metatezės polimerizacijos (angl. *Ring Opening Metathesis Polymerization*, **ROMP**) metodu, gauti statistiniai kopolimerai **VIp** ir **VIIp** (1.6 pav.). Įvertinus monomerų ir polimerų fotofizikines savybes pastebėta, kad, pakeitus imidazolo fragmente esančio azoto laisvą vandenilį kitais pakaitais, labai keičiasi emisijos charakteristikos [11].



1.5 pav. Monomerų **VI** ir **VII** struktūros

Taip pat ištirtos polimerų ir monomerų savybės veikiant rūgštimi. Paveikus rūgštimi monomerą **VI**, matomas 13 nm emisijos batochrominis poslinkis, o polimeras **VIp** po protonizacijos rodo 62 nm poslinkį į raudonąją spektro pusę. Junginio **VII** ir polimero **VIIp** absorbcijos ir emisijos charakteristikos nesikeitė [11].



1.6 pav. Polimerų **VIp** ir **VIIp** struktūros

Toks savybių kitimas veikiant rūgštimis leidžia polimerą **VIp** naudoti kaip chemosensorių rūgštims atpažinti.

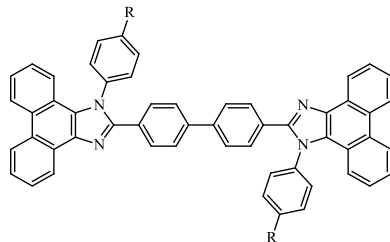
1.2 Fenantroimidazolai – mėlynos spalvos spindulių emisija pasižyminčios medžiagos organiniams šviesos diodams

Organinės konjuguotos molekulės kelia mokslininkų susidomėjimą dėl jų potencialaus panaudojimo daugelyje sričių [12–15]: organiniuose tranzistoriuose

[16, 17], organiniuose šviesos dioduose [18–24] ir fotovoltinėse celėse [25, 26]. Tarp konjuguotų darinių fenantroimidazolas yra tipiškas UV emiteris [27], taip pat elektronų injekcinė arba skyles blokuojanti medžiaga [28]. Pastaruoju metu fenantroimidazolai su aromatiniais pakaitais naudojami kaip „statybinis blokas“ didelio efektyvumo mėlyną šviesą skleidžiančių junginių sintezei. Šie junginiai pasižymi spalvos grynumu, puikiomis terminėmis savybėmis, aukštomis fluorescencijos kvantinėmis išieigomis, bipoline krūvininkų pernaša [29–36]. Efektyvi sodrios mėlynos spalvos spindulių emisija yra labai svarbi formuojant spalvotus ekranus bei baltos spalvos šviesos šaltinius [37, 38]. Be to, mėlyna emisija gali būti kaip sužadinimo šaltinis aktyvuojant kitų spalvų spindulių emisiją [39]. Tačiau luminoforų su efektyvia mėlynos spalvos spindulių emisija pasitaiko retai dėl agregacijos sukeltos emisijos gesinimo (ASEG) efekto esant agreguotai būsenai (jų intensyvi emisija susilpnėja tirpale) [40, 41]. Buvo pastebėtas agregacijos sukeltos emisijos (ASE) reiškinys keliuose luminoforuose, turinčiuose erdvinę struktūrą [42–44]. Standartines fluorescuojančias molekules veikia agregacijos sukeltas emisijos gesinimas (ASEG) dėl π - π sąveikos tarp plokščių fluoroforų, o tai labai riboja šių molekulių panaudojimą OŠD [45, 46]. Tang su kolegomis 2001 m. įrodė, kad agregacijos sukeltos emisijos (ASE) reiškinys gali kompensuoti ASEG trūkumus [47, 48]. ASE reiškinys buvo plačiai tirtas tetrafeniletileno junginiuose [49–55]. Mokslininkų susintetintas tetrafeniletileno pakaitą turintis fenantroimidazolas buvo panaudotas kaip ASE tipo emiteris, kuris buvo pritaikytas sodrios mėlynos spalvos spindulius skleidžiančiam organiniam šviesos diodui [56].

Norint pasiekti didelį prietaisų efektyvumą, reikia kurti molekules, kurios turėtų erdvinę donoro ir akceptorius struktūrą. Padaryta daug tyrimų kuriant tokius junginius [57, 58]. Nuo pirmojo pranešimo apie antraceno kristalų organinę elektroliuminescenciją, paskelbto 1963 m. [59], labai išaugo susidomėjimas antraceno junginiais kaip organinių šviesos diodų sudedamąja dalimi. Dėl to antraceno junginių tyrimai vis dar svarbūs mėlynos spalvos šviesą skleidžiančių organinių šviesos diodų plėtrai.

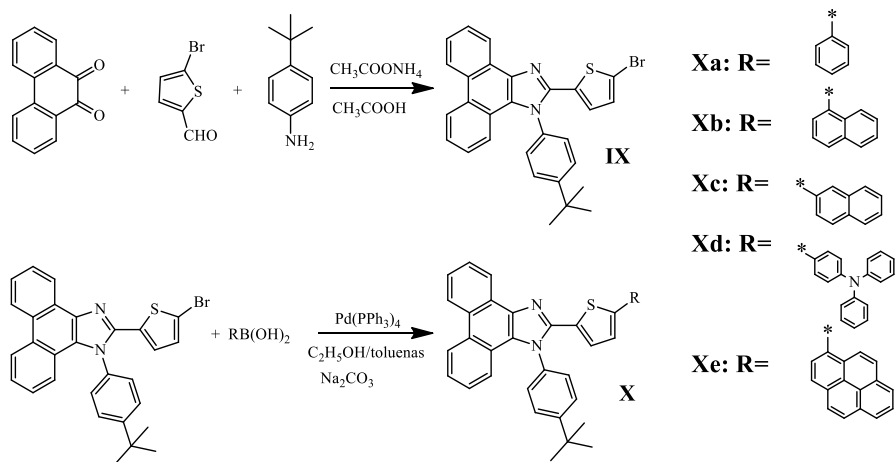
Vykdam paprastą „dviejų žingsnių“ reakciją, nenaudojant brangių tauriųjų metalų katalizatorių, gauti mėlyna spalva šviečiantys bis(fenantroimidazolil)bifenilo dariniai (**1.7 pav.**). Šie junginiai pasižymi puikiomis terminėmis savybėmis, labai aukšta stiklėjimo temperatūra, intensyvia mėlyna emisija tirpale. Šie junginiai panaudoti kaip emiteriai elektroliuminescuojančiuose prietaisuose [60].



VIIIa: R=CH₃
VIIIb: R=OCH₃

1.7 pav. Bis(fenantroimidazolil)bifenilo dariniai

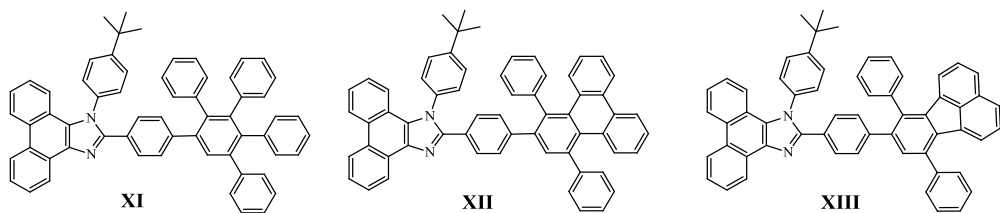
Zhang su kolegomis susintetino seriją fenantroimidazolo darinių (**1.8 pav.**) ir pritaikė juos kaip emiterius formuojant organinius šviesos diodus.



1.8 pav. Fenantroimidazolo junginių su tiofeno tilteliu sintezės schema

Šie junginiai pasižymi aukštomis fluorescencijos kvantinėmis išieigomis ($\Phi_f = 0,75$), geromis terminėmis savybėmis ir plėvėdaros savybėmis. Pastebėta, kad tiofeno žiedo prijungimas į antrąją fenantroimidazolo žiedo padėtį gali efektyviai sumažinti jonizacijos potencialo vertes. Fotofizikinės savybės priklauso nuo prijungiamo pakaito. Junginiai pasižymi žemomis jonizacijos potencialų vertėmis (5–5,21 eV), dėl to efektyviai vyksta teigiamų krūvininkų injekcija iš skyles pernešančio sluoksnio [61].

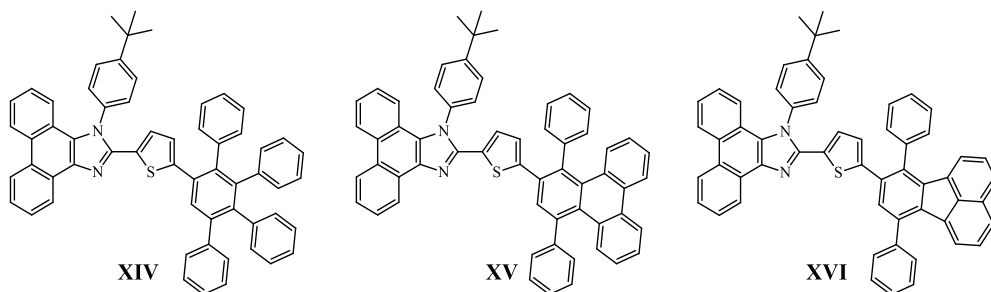
Serija bipolinių fenantroimidazolo junginių buvo susintetinta prijungiant poliaromatinčius pakaitus per fenilo tiltelį (**1.9 pav.**). Tokie masyvūs angliavandenilių pakaitai lemia aukštą molekulių stiklėjimo temperatūrą ir agregacijos mažėjimą dėl erdvinės struktūros.



1.9 pav. Fenantroimidazolo junginiai su poliaromatiniais pakaitais

Sukonstruoti organiniai šviesos diodai panaudojant šiuos junginius kaip emiterius. Šie prietaisai spinduliuoja šviesą spalvų diapazone nuo violetinės iki dangaus mėlynumo, pasižymi aukštu išoriniu kvantiniu efektyvumu (5,02 proc. (**XI**), 5,25 proc. (**XII**), 4,85 proc. (**XIII**)). Šie prietaisai taip pat pasižymi gana geru stabilumu [62].

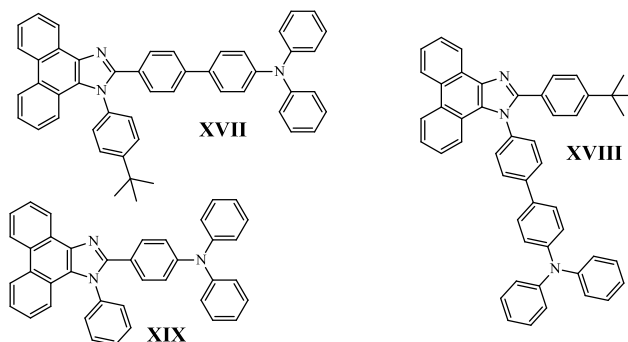
2015 m. ta pati mokslininkų grupė [63] susintetino junginius, kurių struktūroje per tiofeno tiltelius prie fenantroimidazolo fragmento prijungti įvairių poliaromatinų angliavandenilių pakaitai (**1.10 pav.**). Šiose molekulėse tiofeno tiltelis ir fenantroimidazolas yra beveik plokšti, o masyvūs poliaromatiniai angliavandenilių fragmentai lemia neplokščią struktūrą, kuri mažina tarpmolekulinę agregaciją. Šių trijų junginių kietos būsenos emisijos spektrų maksimumai yra 468–532 nm. Junginiai pasižymi aukštu morfologiniu stabilumu ($T_{st} > 160$ °C).



1.10 pav. Fenantroimidazolo junginiai su poliaromatiniais pakaitais

Sukonstruoti trijų sluoksnių prietaisai panaudojant šiuos junginius kaip emiterius. Šie prietaisai pasižymi žema įsijungimo įtampa (2,3–2,7 V) ir aukštu efektyvumu (5,77 cd/A (**XIV**), 6,03 cd/A (**XV**) ir 6,04 cd/A (**XVI**)).

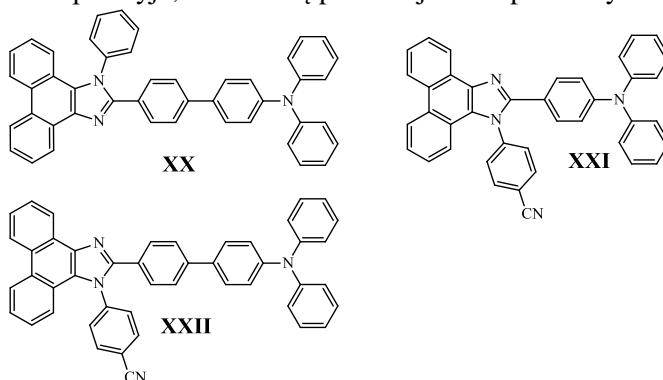
Kinijos mokslininkų grupė [64] susintetino sodria mėlyna emisija pasižyminčius fenantroimidazolo darinius, turinčius struktūrą donoras-tiltelis-akceptorius. Pirmiausia vykdyta fenantrachinono kondensacijos reakcija su įvairiais aromatiniais aldehidais bei aminais, esant amonio acetato pertekliui acto rūgštyje. Po to vykdoma Suzuki reakcija [2]. Naudojant skirtingus tiltelius ir keičiant jų padėtį molekulėje, gauti 3 skirtingi mėlyna emisija pasižymintys junginiai (**1.11 pav.**), kurie panaudoti kaip emiteriai ar bifunkciniai skyles transportuojantys emiteriai organiniuose šviesos dioduose. Tokie junginiai pasižymi dideliu stabilumu ir dideliu efektyvumu.



1.11 pav. Fenantroimidazolo ir trifenilamino junginių struktūros

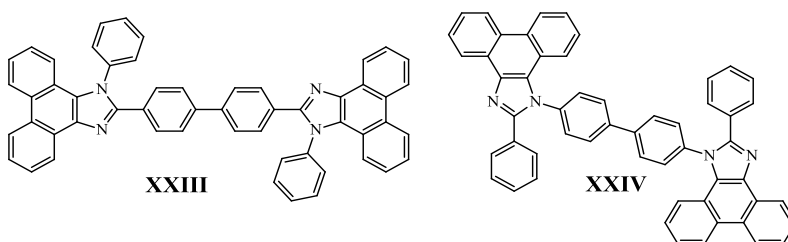
Mokslininkas Zhang su kolegomis įterpė fenilo grupę tarp fenantroimidazolo ir trifenilamino fragmentų ir taip padidino kietos būsenos fluorescencijos kvantinę

išeigą nuo 13 proc. iki 40 proc. (**1.12 pav.**, **XXII** junginys) [65]. Yang prijungė ciano grupę N1-fenilo padėtyje, ir eksitonų panaudojimas tapo efektyvesnis [66].



1.12 pav. Fenantroimidazolo ir trifenilamino junginių struktūros

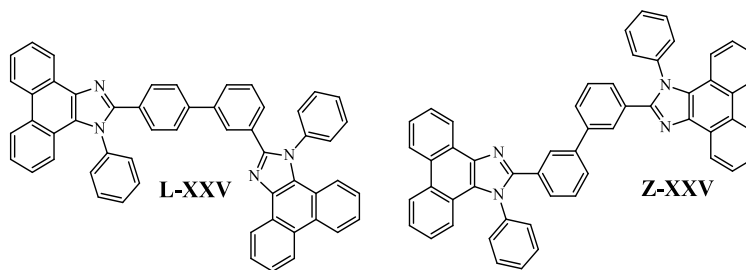
Mėlyna šviesa šviečiantis fenantroimidazolo dimeras **XXIII** [67], turintis bifenilo fragmentą centre, sujungtą per imidazolo C2- poziciją, susintetintas kondensacijos būdu. Susintetintas junginys pasižymi puikiu terminiu stabilumu, efektyvia fluorescencija ir subalansuota krūvininkų injekcija. Dviejų sluoksnių prietaisas, pagamintas naudojant fenantroimidazolą **XXIII**, pasižymi efektyvesne liuminescencija ir žemesne įsijungimo įtampa nei prietaisas, pagamintas naudojant tik vieną sluoksnį.



1.13 pav. Bis(1-fenil-fenantro[9,10-d]-imidazol-2-il) bifenilo junginių struktūros

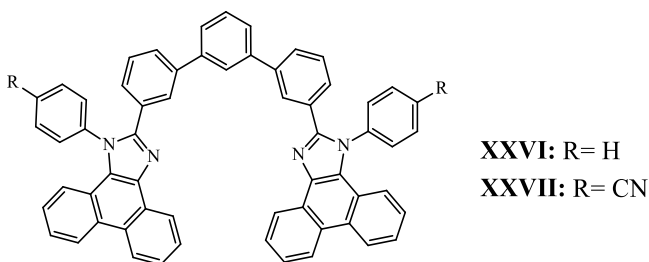
Ta pati mokslininkų grupė 2014 m. [68] susintetino fenantroimidazolo dimerą, kurio fragmentai sujungti bifenilu per N1 imidazolo poziciją (**1.13 pav.**). Kaip skelbia autoriai, abu šie junginiai (**XXIII** ir **XXIV**) naudojami kaip modeliai, norint išsiaiškinti C2- ir N1- sujungimo įtaką savybėms.

Reguliuojant sujungimo pobūdį C2- pozicijoje, buvo susintetinti junginiai **L-XXV** ir **Z-XXV** (**1.14 pav.**) [69]. Iš šių junginių suformuoti organiniai šviesos diodai pasižymi puikiais spalvinėmis savybėmis, tačiau ribota šių junginių liuminescencija ir efektyvumas.



1.14 pav. 3,4-bis(1-fenilfenantro[9,10-d]-imidazol-2-il)bifenilo (L-XXV) ir 3,3-bis(1-fenilfenantro[9,10-d]-imidazol-2-il)bifenilo (Z-XXV) struktūros

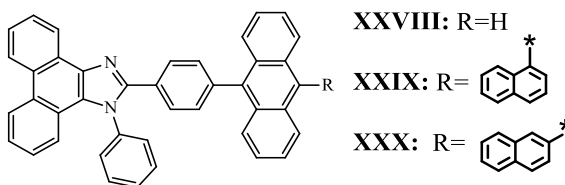
Fenantroimidazolo junginiai **XXVI** ir **XXVII** (**1.15 pav.**) pasižymi sodresnės mėlynos spalvos spindulių emisija [70].



1.15 pav. *meta–meta* sujungtų bis(1-fenil-fenantro[9,10-d]-imidazol-2-il) bifenilo junginių struktūros

Palyginti su 1,2-difenil-1H-fenantro[9,10-d] imidazolu, šie junginiai pasižymi geresniu terminiu stabilumu ir grynesne emituojamų spindulių spalva, tačiau fotofizikinės ir elektrocheminės savybės yra panašios. Ciano grupių prijungimas imidazolo žiedo N1- pozicijoje subalansuoja krūvininkų injekciją ir pernašą [71].

2012 m. Zhuang su kolegomis susintetino seriją mėlyna emisija pasižyminčių junginių, turinčių antraceno ir fenantro[9,10-d] imidazolo fragmentus (**1.16 pav.**) [72].



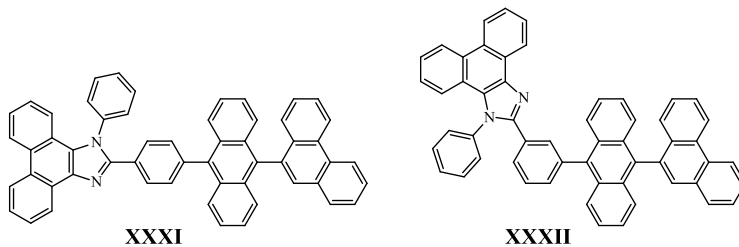
1.16 pav. 2-(4-(antraceno-9-il)fenil)-1-fenil-1H-fenantroimidazolo junginių struktūros

Šie junginiai pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis, puikiais terminėmis savybėmis bei kietos būsenos emisija (**1.1 lentelė**). Panaudojant šiuos junginius suformuoti vieno, dviejų ir trijų sluoksnių prietaisai, kurie pasižymėjo labai geromis charakteristikomis.

1.1 lentelė. Fenantroimidazolų **XXVIII–XXX** terminės, fotofizikinės, optinės ir elektrocheminės charakteristikos [72]

	HOMO/LUMO, eV	ϕ_n	FL, nm		Abs, nm	$T_{st}/T_{lyd}/T_d$, °C
			tirpale	plėvelėje		
XXVIII	-5,62/-2,54	0,87	427	456	349;367;387	-/290/410
XXIX	-5,58/-2,56	0,71	431	455	358;376;396	-/345/441
XXX	-5,55/-2,55	0,64	437	457	359;376;396	-/354/473

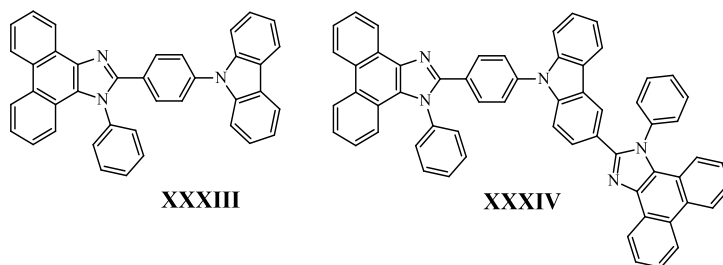
2015 m. Kinijos mokslininkai [73] publikavo du fenantroimidazolo junginius, kurių struktūroje yra antraceno ir fenantreno fragmentai (**1.17 pav.**).



1.17 pav. 10-(fenantren-9-il)antraceno-9-il)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,0-d]-imidazolo darinių struktūros

Šie junginiai panaudoti kaip emiteriai mėlyną šviesą skleidžiančiuose organiniuose dioduose. Junginys **XXXI** tris kartus efektyvesnis negu **XXXII**.

2013 m. susintetinti [74] nauji skleidžiantys violetinės spalvos šviesą junginiai, sudaryti iš fenantro[9,10-d] imidazolo ir karbazolo fragmentų (**1.18 pav.**).



1.18 pav. Fenantroimidazolo ir karbazolo darinių struktūros

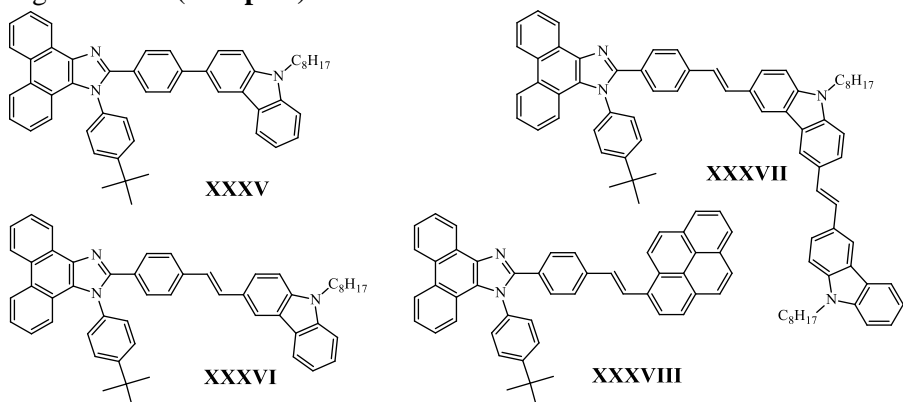
Lyginant du junginius, kurie skiriasi imidazolo fragmentų skaičiumi, matosi, kad junginys **XXXIII** labiau tinka skleidžiančiam violetinės spalvos spindulius organiniam šviesos diodui (geras spalvos stabilumas, didelis efektyvumas (3,02 proc.), subalansuota krūvininkų injekcija). Junginiai **XXXIII** ir **XXXIV** pasižymi aukštu terminiu stabilumu (**1.2 lentelė**) [74].

1.2 lentelė. Terminės ir elektrocheminės fenantroimidazolų **XXXIII** ir **XXXIV** charakteristikos [74]

	T_{st} , °C	T_d , °C	HOMO, eV	LUMO, eV	ΔE_g , eV
XXXIII	132	405	-5,52	-2,33	3,19
XXXIV	207	515	-5,35	-2,22	3,13

Junginio **XXXIV** termogramoje neužfiksuota kristalizacija, todėl šis junginys gali sudaryti morfologiškai stabilią plėvelę, tai labai svarbu junginių pritaikymui gaminant prietaisus.

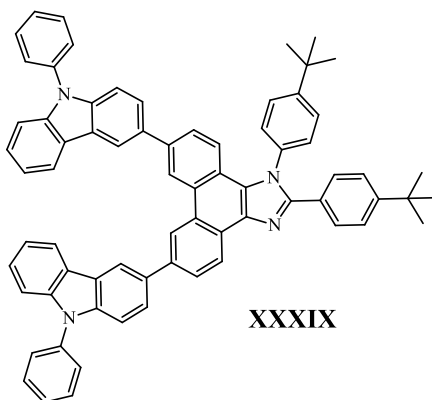
Kinijos mokslininkas Peng su kolegomis [75], naudodami Suzuki ir Heck reakcijų metodikas, susintetino keturis fenantroimidazolo junginius, turinčius karbazolo darinių (**XXXV**–**XXXVII**) bei pireno (**XXXVIII**) pakaitus, prijungtus per skirtingus tiltelius (**1.19 pav.**).



1.19 pav. Fenantroimidazolo junginių, turinčių galines karbazolo darinių ir pireno grupes, struktūros

Šie junginiai pasižymi stipria fluorescencija cikloheksane, kur kvantinės išeigos siekė 0,49–0,83. Sukonstruoti organiniai šviesos diodai šiuos naujus junginius panaudojant šviesą spinduliuojančiame sluoksnyje.

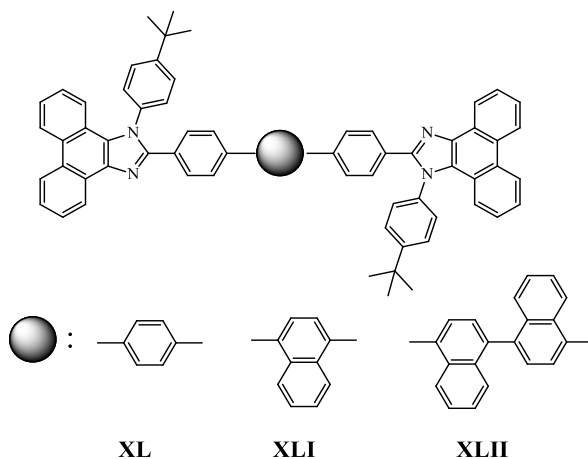
2016 m. Kinijos mokslininkų grupė [76] susintetino junginį, kurį panaudojo kaip emiterį. 1,2-bis(4-(*tert*-butil)fenil)-6,9-bis(9-fenil-9H-karbazol-3-il)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (**XXXIX**) susintetintas prijungiant silpną elektron donorinę N-fenilkarbazolilo grupę prie C6- ir C9- fenantroimidazolo atomų, taip apribojant molekulės konjugaciją ir vidumolekulinę krūvio pernašą (**1.20 pav.**).



1.20 pav. 1,2-bis(4-(*tert*-butil)fenil)-6,9-bis(9-fenil-9H-karbazol-3-il)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo struktūra

Junginys **XXXIX** pasižymi stipria šviesos emisija tiek tirpale, tiek kietos būsenos, taip pat geru terminiu ir morfologiniu stabilumu. Sukonstruotas prietaisas pasižymi puikiu skleidžiamų spindulių spalvos grynumu (CIE (0,15,0,05)), žema įsijungimo įtampa (2,7 V). Prietaiso maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas lygus 2,74 proc.

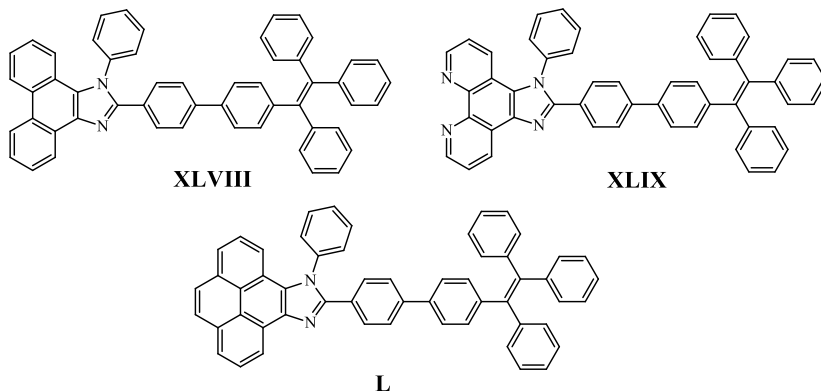
Junginys **XLI**, susintetintas Kinijos mokslininkų [77] (**1.21 pav.**), panaudotas kaip emiteris gaminant didelio efektyvumo sodrios mėlynos spalvos šviesą skleidžiantį organinį šviesos diodą.



1.21 pav. Bisferocenoimidazolo junginių struktūros

Dėl sudėtyje esančio binaftilo fragmento junginys **XLII** (**1.21 pav.**) yra termiškai stabilus, skleidžia sodriai mėlynos spalvos spindulius, jo HOMO ir LUMO orbitalės yra erdviškai atskirtos. Palyginti su junginiu **XLI**, ferocenoimidazolas **XLII** pasižymi labiau subalansuota krūvininkų pernaša, grynesne spindulių spalva, didesniu išoriniu kvantiniu efektyvumu ir lėtesniu efektyvumo sumažėjimu [77]. Siekdamą sinergijos tarp optinių ir elektrinių savybių, būtent sodrios mėlynos emisijos ir didelio krūvininkų judrio, ta pati mokslininkų grupė susintetino junginį **XL**. Tačiau junginio skylių judrio vertės aukštesnės, palyginti su elektronų judrio vertėmis. Tokia nesubalansuota krūvininkų pernaša yra pagrindinė efektyvumo mažėjimo priežastis [78].

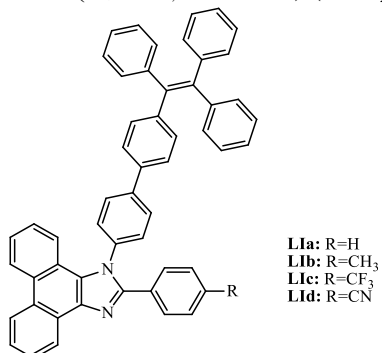
Indijos mokslininkų grupė susintetino agregacijos sukeltos emisijos tipo mėlyna emisija pasižyminčius junginius **XLVIII–L** (**1.22 pav.**) [79].



1.22 pav. Tetrafeniletileno fragmentą turinčių junginių struktūros [79]

Šie junginiai panaudoti kaip emiteriai. Prietaisų, kuriuose panaudoti fenantreno ir pireno dariniai (**XLVIII** ir **L**), išorinis kvantinis efektyvumas siekė atitinkamai 5,6 proc. ir 5,0 proc.

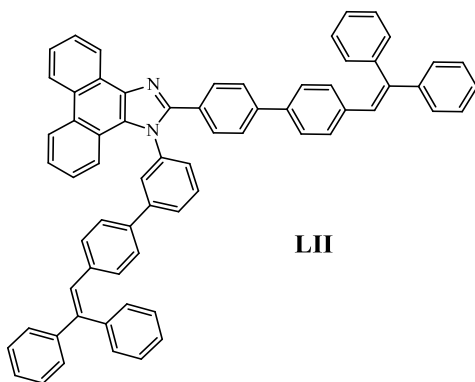
Mechanochrominių liuminescuojančių medžiagų, kurios keičia spalvą reaguodamos į išorinį mechaninį poveikį, plėtra tapo svarbi dėl jų potencialaus panaudojimo mechanosensoriuose, duomenų laikmenose ir optoelektronikos prietaisuose [80–84]. Šie junginiai keičia liuminescencijos spalvą paveikus juos mechanškai ir gali grįžti į pradinę būseną veikiant organinių tirpiklių garais arba kaitinant [85–87]. Gerai matomas skirtumas tarp skleidžiamų spindulių spalvos ir kietos būsenos emisija yra pagrindiniai reikalavimai mechanochrominėms liuminescuojančioms medžiagoms [88–90]. Junginiai, turintys erdvinius pakaitus, tokius kaip tetrafeniletenas [91], trifeniletenas [92], 9,10-bis(arilvinil)antracenas [93] ir boro organiniai kompleksai [94], pasižymi mechanochrominėms liuminescuojančioms medžiagoms būdingomis savybėmis. Tetrafeniletileno fragmentas yra dažnai naudojamas kuriant mechanochromines medžiagas dėl pasireiškiančio agregacijos sukeltos emisijos reiškinio [95–98]. Indijos mokslininkų grupė susintetino grupę mechanochrominių fenantroimidazolo-tetrafeniletileno junginių su skirtingais pakaitais (H, CH₃, CF₃ ir CN) (**1.23 pav.**) [99].



1.23 pav. Tetrafeniletileno fragmentą turinčių junginių struktūra

Fenantroimidazolai **LIIa–LIIc (1.23 pav.)** pasižymi geru terminiu stabilumu, o ciano grupės prijungimas padeda jį pagerinti (**LIIc**). Pastebėta, kad junginių emisijos savybės priklauso nuo prijungtų pakaitų. Šie junginiai rodo silpną emisiją tirpaluose, tačiau kietos būsenos emisija padidėja dėl ASE reiškinio. Grįžtamasis mechanochromizmas, esant gerai matomam skirtumui tarp skleidžiamų mėlynų ir žalių spindulių spalvos, būdingas visiems junginiams (**LIIa–LIIc**). Fenantroimidazolai panaudoti kaip emiteriai organiniuose šviesos dioduose, pastebėta, kad prietaisų savybės yra panašios.

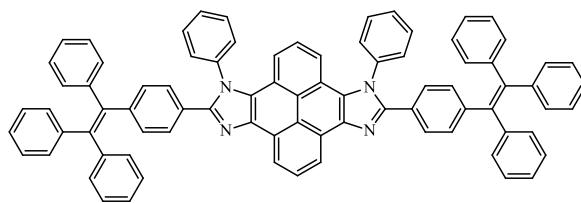
2015 m. Kinijos mokslininkai susintetino mėlynos spalvos luminogeną (**LII**) (**1.24 pav.**), kuris susideda iš trifenileteno ir fenantroimidazolo fragmentų, ir pritaikė prietaisuose [57].



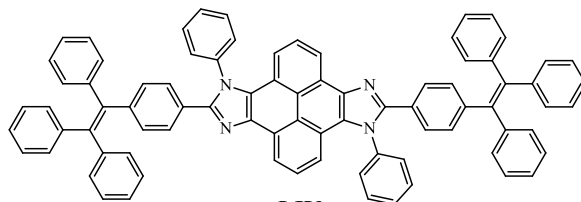
1.24 pav. Luminogeno **LII** struktūra [57]

Susintetintas junginys yra termiškai stabilus, pasižymi subalansuota krūvininkų pernaša. Sukonstruoti vieno sluoksnio elektroluminescuojantys prietaisai, skleidžiantys mėlynos ir baltos spalvos spindulius, kuriuose junginys **LII** panaudotas kaip emiteris. Mėlynos spalvos spindulius skleidžiančio EL prietaiso išorinis kvantinis efektyvumas siekė 4,4 proc. Baltos spalvos spindulius skleidžiantis EL prietaisas, kurio CIE koordinatės (0,33;0,33), buvo pirmasis, kuriame kaip mėlynos spalvos spindulių emiteris panaudotas luminogenas.

Du pireno-fenantroimidazolo struktūriniai izomerai (**1.25 pav.**) susintetinti Kinijos mokslininkų grupės 2015 metais [100]. Palyginti su E-izomeru (**LIV**), Z-izomero (**LIII**) kvantinis efektyvumas kristale didesnis 2 kartus, amorfinėje plėvelėje – 1,5 karto. Geresnėmis savybėmis pasižymi OŠD, kuriame panaudotas junginys **LIII**.



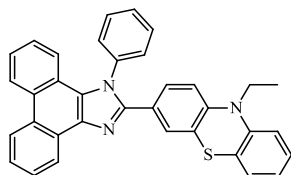
LIII



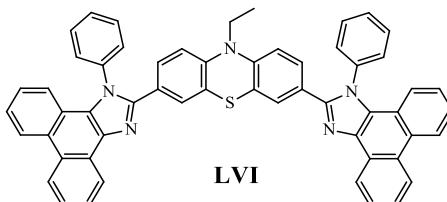
LIV

1.25 pav. Pireno ir imidazolo junginių struktūros

Fenotiazinas yra dažnai naudojamas funkcionalizuojant organinius junginius [101]. Visai neseniai pradėti sintetinti fenotiazino fragmentą turintys junginiai, kurie pasižymi mechanochrominiu efektu [102]. Kinijos mokslininkas Zhan su kolegomis susintetino du naujus fenantroimidazolo junginius, 10-etil-3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-10H-fenotiaziną (**LV**) ir 10-etil-3,7-bis(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-10H-fenotiaziną (**LVI**), turinčius fenotiazino pakaitą (**1.26 pav.**) [103].



LV



LVI

1.26 pav. 10-etil-3-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-10H-fenotiazino (**LV**) ir 10-etil-3,7-bis(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-10H-fenotiazino (**LVI**) struktūros [103]

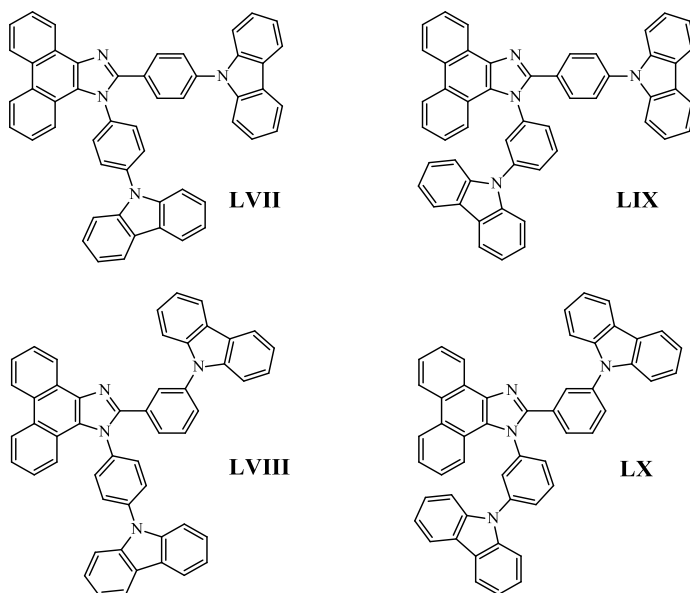
Šie junginiai pasižymi aukštomis kvantinėmis išieigomis ir mechanochrominės liuminescencijos efektu. Emisijos spindulių spalvos pokytis iš dangaus mėlynumo į žalią (**LV** atveju) ir iš žalios į gelsvai žalią (**LVI** atveju) gautas slegiant. Fazių pasikeitimas tarp kristalinės ir amorfinės, kaip pastebėta iš rentgenostruktūrinės analizės ir DSK duomenų, lemia spalvos pokytį.

1.3 Fenantroimidazolai – matricos organiniams šviesos diodams

Fosforescuojantys organiniai šviesos diodai, kuriuose šviesą spinduliuojantis sluoksnis paprastai konstruojamas į krūvį pernešančią matricą pridendant fosforescuojančių medžiagų, pasižymi daug didesniu elektroluminescenciniu efektyvumu, palyginti su tradiciniais fluorescuojančiais OŠD [104]. Jau yra žinomi

žalios ir raudonos spalvos spindulius skleidžiantys fosforescuojantys OŠD, kurių vidinis kvantinis efektyvumas yra 100 proc. [105–107], tačiau mėlynos spalvos spindulius skleidžiančių prietaisų, kurie pasižymėtų geromis charakteristikomis, dar nepavyko atrasti [108–112]. Kita vertus, mėlynos, žalios ir raudonos spalvos spindulių emiteriams reikia skirtingų matricų, norint pasiekti labai efektyvų energijos perdavimą iš matricos į emiterį [113–117]. Todėl skirtingų spalvų ir baltos spalvos spindulius skleidžiantiems OŠD kurti naudojama kompleksinė medžiagų sistema, atitinkamai naudojami brangūs organinės sintezės metodai. Sprendžiant šią problemą sukurti fosforescuojantys OŠD, į kurių sudėtį įeina universalios matricos [118–121]. Dažniausiai kaip matricos naudojami junginiai, kurių struktūroje yra trifenilamino [122], karbazolo [123], fluoreno [124] fragmentai. Tačiau šie fragmentai daugiausia perneša teigiamus krūvininkus, o subalansuota tiek teigiamų, tiek neigiamų krūvininkų pernaša yra pagrindinis reikalavimas junginiams, naudojamiems efektyvioms matricoms. Strategija įtraukti n-tipo ir p-tipo fragmentus į vieną molekulę buvo plačiai pritaikyta molekulėms, naudojamoms matricoms, kurti [125, 126]. Karbazolas ir jo dariniai yra plačiai naudojami kaip medžiagos matricoms dėl jo pakankamai aukštos tripletinės energijos ir gerų skylių transporto savybių [127]. Tačiau tokios matricos, kaip *N, N'*-dikarbazolil-3,5-benzenas (mCP) [128] ir 4,4'-di(9H-karbazol-9-il)1,1'-bifenilas (CBP) [129], nepasižymi subalansuota krūvininkų pernaša, dėl to nukenčia fosforescuojančių organinių šviesos diodų stabilumas ir efektyvumas. Siekiant išspręsti šią problemą, buvo kuriamos bipolinės medžiagos fosforescuojančių organinių šviesos diodų matricoms [130–133]. Fenantroimidazolai pasižymi efektyvia elektronų injekcija bei skylių blokavimu [134], taip pat stipria mėlyna fluorescencija [135, 136]. Dėl nelanksčios struktūros fenantroimidazolo junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Dėl šių savybių fenantroimidazolo ir karbazolo derinys yra tinkamas sprendimas kuriant bipolines medžiagas matricoms.

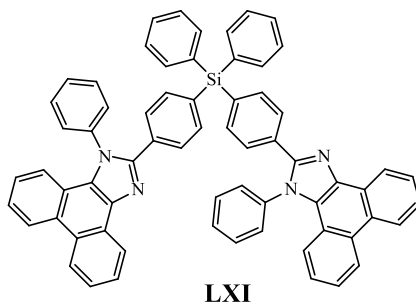
2012 m. susintetinti keletas karbazolo ir fenantroimidazolo junginių [137], kurie panaudoti kaip matricos geltonos ir žalios spalvos spindulius skleidžiančiuose fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose.



1.27 pav. Bis(4-(9H-karbazol-9-il)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]-imidazolo darinių struktūros

Pastebėta, kad junginiai, kur fenantroimidazolas ir karbazolas tarpusavyje sujungti per N-fenilo tiltelį, pasižymi geresnėmis savybėmis negu sujungti per C-fenilo tiltelį. Siekiant rasti matricą fosforescuojančiam organiniam šviesos diodui, kuri pasižymėtų aukšta stiklėjimo temperatūra ir subalansuota krūvininkų pernaša, susintetinta serija bipolinių fenantroimidazolo junginių, turinčių po du karbazolo fragmentus, kurie skiriasi prijungimo pobūdžiu (**1.27 pav.**). Junginiai panaudoti kaip matricos fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose. Prietaiso, kuriame kaip matrica panaudotas junginys **LIX**, o kaip emiteris – tri-(2-fenilpiridino) iridis ($\text{Ir}(\text{ppy})_3$), maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas buvo 20,2 proc. [138].

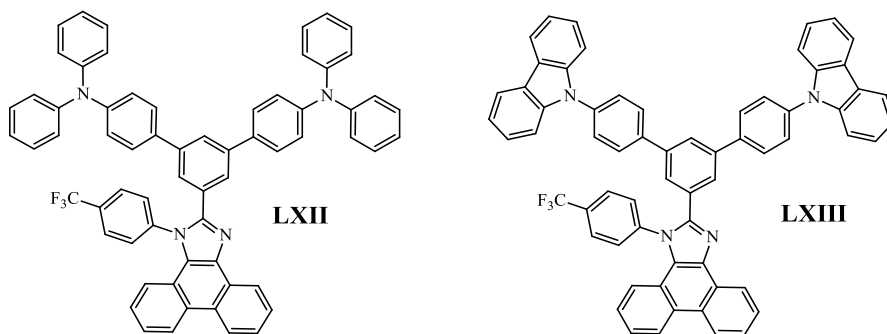
Tetraarilsilano junginiai sulaukė daug mokslininkų dėmesio kaip elektroliuminescuojančios medžiagos dėl jų aukšto terminio stabilumo [139–143]. 2015 m. Kinijos mokslininkai susintetino junginį bis(4-(1-fenilfenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenil) difenilsilaną (**LXI**), susidedantį iš dviejų fenantroimidazolo ir vieno tetrafenilsilano fragmentų (**1.28 pav.**) [144].



1.28 pav. Bis(4-(1-fenilfenantro[9,10-d]imidazole-2-il)fenil) difenilsilano struktūra [144]

Bis(4-(1-fenilfenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenil)difenilsilanas (**LXI**) pasižymi aukšta terminio skilimo (528 °C) ir stiklėjimo (178 °C) temperatūromis. Junginys taip pat turi didelę singletinę ir tripletinę energiją, pasižymi efektyviu energijos perdavimu, kai naudojamas kaip matrica.

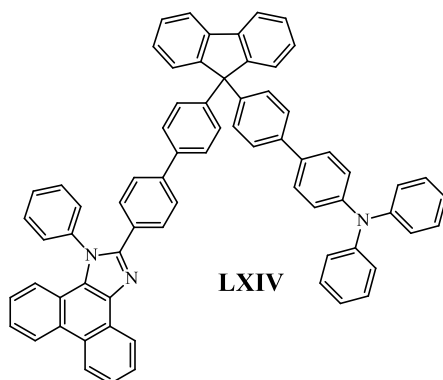
Kinijos mokslininkai susintetino matricoms tinkamus junginius, susidedančius iš elektrondonorinio arilamino ir elektronakceptorinio fenantroimidazolo fragmentų (**1.29 pav.**) [145].



1.29 pav. $N^4,N^{4'},N^{4''},N^{4'''}$ -tetrafenil-5'-(1-(4-(trifluorometil)fenil))-1H-fenantro-[9,10-d]imidazolo (**LXII**) ir 2-(4,4''-di(9H-karbazol-9-il)-[1,1':3'',1''-terfenil]-5'-il)-1-(4-(trifluoro-metil)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo (**LXIII**) struktūros

Abu šie junginiai pasižymi aukšta tripletine energija (3,04 eV (**LXII**), 3,09 eV (**LXIII**)). Šių junginių elektrofosforescencinės savybės iširtos panaudojant juos kaip matricas žalios spalvos spindulius skleidžiantiems elektrofosforescuojantiems OŠD. Prietaisas, kuriame kaip matrica panaudotas junginys **LXII**, rodo maksimalų išorinį efektyvumą, lygų 17,1 proc., maksimali srovinė išėiga – 43,2 cd/A. O prietaiso, kuriame panaudotas junginys **LXIII**, charakteristikos atitinkamai 21,2 proc., 53,8 cd/A.

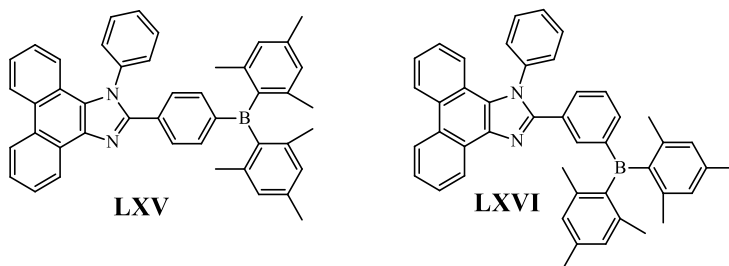
Nauja bipolinė molekulė, tinkama matricoms, susintetinta Kinijos mokslininkų 2016 metais [146]. Šio junginio sudėtyje – elektronus transportuojantis fenantroimidazolo, skyles transportuojantis trifenilamino ir juos jungiantys fluoreno fragmentai (**1.30 pav.**).



1.30 pav. N, N-difenil-4-(9-(4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-[1,10-bifenil]-4-il)-9H-fluoren-9-il)-[1,10-bifenil]-4-aminas

Šis junginys pasižymi geru terminiu stabilumu ($T_d = 500$ °C, $T_g = 194$ °C), aukšta tripletine energija ($T_1 = 2,46$ eV) ir subalansuota krūvininkų pernaša. Prietaiso, kuriame junginys **LXIV** panaudotas kaip emiteris, maksimalus išorinis kvantinis efektyvumas siekia 3,11 proc., jis spinduliuoja mėlynai violetinę šviesą. Taip pat šitas junginys panaudotas kaip matrica, gauti žalios ir oranžiniai raudonos spalvos spindulius skleidžiantys fosforescuojantys OŠD, kurie pasižymėjo geromis charakteristikomis. Šie rezultatai rodo, kaip praktiškai galima pritaikyti junginį tiek kaip emiterį, tiek kaip matricą.

Organiniai borano junginiai sėkmingai panaudoti kaip labai efektyvūs fluoroforai [147, 148], elektronus pernešančios medžiagos [149], emituojančios ir bipolinės medžiagos [150]. Literatūroje aprašyta keletas junginių, kuriuos sudaro borano sistema [151, 152]. 2014 m. Kinijos mokslininkai susintetino du bipolinius fenantroimidazolo ir dimesitilborano junginius, 2-(4-(dimesitilboril)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolą (**LXV**) ir 2-(3-(dimesitilboril)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolą (**LXVI**) (**1.31 pav.**), kurie sujungti per para- ir metapadėtis, ir panaudojo juos kaip universalias matricas žalios, geltonos ir raudonos spalvos spindulius skleidžiantiems fosforescuojantiems OŠD [153].



1.31 pav. 2-(4-(dimesitilboril)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo (**LXV**) ir 2-(3-(dimesitilboril)fenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo (**LXVI**) struktūros

Šie junginiai pasižymi bipolinėmis krūvio pernašos savybėmis. Papildomas dimesitilborano fragmentas pagerina abiejų junginių terminį, elektrocheminį stabilumą bei gebėjimą pernešti krūvininkus.

1.4 Polimerų panaudojimas organiniams šviesos diodams

Nuo 1990 m., kai poli(p-fenilenvinilenas) (PPV) buvo panaudotas OŠD kaip emiteris [154], daugiau dėmesio pradėta skirti polimeriniams OŠD dėl jų potencialaus panaudojimo organinėje elektronikoje. OŠD, kurie sudaryti iš mažamolekulių junginių, dažniausiai gaminami vakuuminio terminio garinimo būdu. Prietaisai, kurie gaunami iš polimerinių medžiagų, dažniausiai gaminami naudojant tirpalus. Metodams, kur sluoksniams gauti naudojami tirpalai, priskiriami: liejimas sukant (angl. *Spin-coating*), spausdinimas (angl. *Inkjet printing*), spausdinimas valcuojant (angl. *Roll-to-roll printing*) [155, 156].

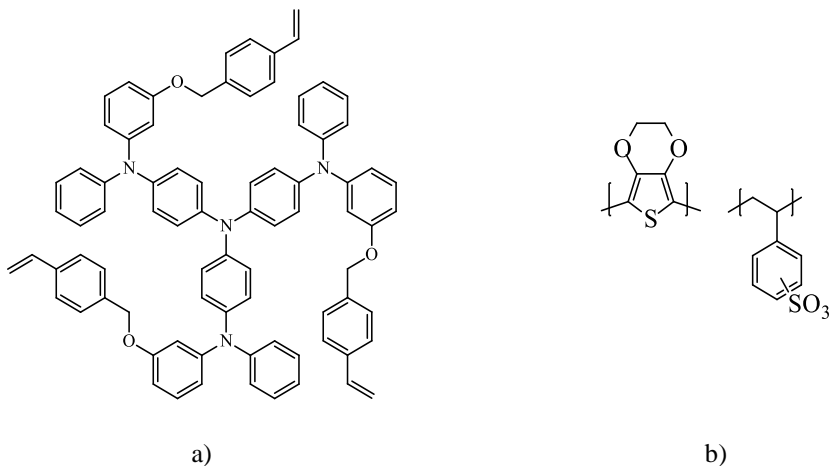
Pagrindinis reikalavimas šiems metodams, gaminant daugiasluoksnius prietaisus, kad vėlesnio sluoksnio liejimas netirpintų arba kitaip nedarytų įtakos prieš jį esančiam sluoksniui. Vienas būdas sprendžiant šią problemą yra sluoksnio tirpumo sumažinimas po jo padengimo. „Pirtako-polimero“ (angl. *precursor-polymer*) būdas buvo plačiai naudojamas gaminant šviesos diodus, kuriuose naudojama PPV sistema, yra puikus pavyzdys [157]. Tirpus PPV pirtakas liejamas ant indžio alavo oksido (ITO) substrato ir, termiškai veikiant, paverčiamas netirpia PPV plėvele.

Kitas būdas, gaminant daugiasluoksnius prietaisus, yra organinių sluoksnių tinklinimas [158]. Toks sluoksnis yra formuojamas iš tirpalo ir vėliau gali būti paverčiamas sutinklinta plėvele, veikiant termiškai arba ultravioletine šviesa [159–161]. Tokie sluoksniai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, kurio reikia tam, kad medžiaga nepakeistų savybių, kol bus liejamas ir apdorojamas kitas sluoksnis. Fotocheminės reakcijos yra vienas iš tinklinimo pavyzdžių. Tačiau ši technologija gali daryti įtaką eksitonų koncentracijai dėl reakcijose naudojamų iniciatorių ir jiems skylant susidariusių radikalų [162, 163].

Termiškai besitinklinančios medžiagos [164–167] yra patrauklesnės, nes šioms reakcijoms nėra reikalingi iniciatoriai [168]. Vinilbenzilo grupės, kaip termiškai besitinklinančios, dažnai įjungiamos į skyles transportuojančių junginių struktūrą, kurios naudojamos OŠD struktūroje [169–172] ir organiniuose fotovoltiniuose prietaisuose [173].

Pastaruoju metu plačiai naudojamas skyles injektuojantis polimerų poli(3,4-etilendioksitiofeno):polistirensulfonato (PEDOT:PSS) (**1.32, b pav.**) mišinys dėl jo gerų elektrinių, optinių ir mechaninių savybių [174]. Tačiau, be privalumų, šis mišinys turi ir trūkumų. Stipriai rūgštinis koloidinis mišinio tirpalas gali sukelti gretimų sluoksnių degradaciją ir išžndinti ITO sluoksnį [175]. Kietinant sluoksnius aukštoje temperatūroje, šis polimerų mišinys taip pat gali degraduoti išsiskiriant sulfonrūgščiai. Mokslininkas B. Friedelis viename savo straipsnių rašė, kad prietaiso savybės labai pablogėjo, kai buvo kaitinama didesnėje nei 260 °C temperatūroje [176]. Dėl šių priežasčių mokslininkai ieško junginių, kurie būtų panašūs savo savybėmis ir turėtų kuo mažiau trūkumų, turinčių įtakos prietaisų savybėms.

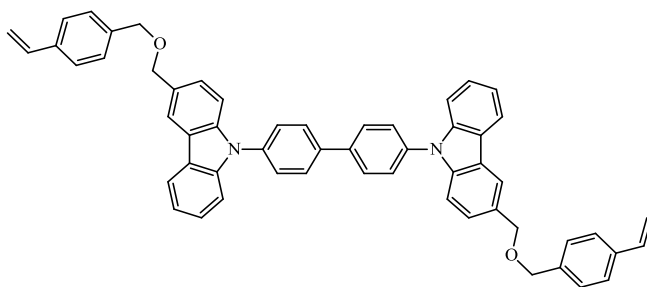
Monomeras **VB-DATA (1.32, a pav.)** susintetintas funkcionalizuojant žinomą skyles injektuojantį junginį m-MTDATA vinilbenzilo grupėmis [177].



1.32 pav. VB-DATA (a) ir PEDOT:PSS (b) struktūros

Ši žvaigždės formos molekulė polimerizuojasi 190 °C temperatūroje nenaudojant iniciatorių, ir gaunama plona termiškai ir morfologiškai stabili plėvelė. Termiškai supolimerintos VB-DATA plėvelės turi gerą energijos lygmenų suderinamumą su gretimais sluoksniais. Toks polimerinis sluoksnis panaudotas kaip skyles injektuojantis OŠD ir, kaip parodė rezultatai, gali pakeisti iki tol naudotą PEDOT:PSS.

2013 m. Japonijos mokslininkų grupė [178] susintetino termiškai besitinklinantį junginį 4,4'-bis(3-(((4-vinilbenzil)oksi)metil)-9H-karbazol-9-il)-1,1'-bifenilą (**DV-CBP**), kurio struktūroje yra dvi vinilbenzilo grupės, ir panaudojo jį kaip matricą OŠD (**1.33 pav.**).

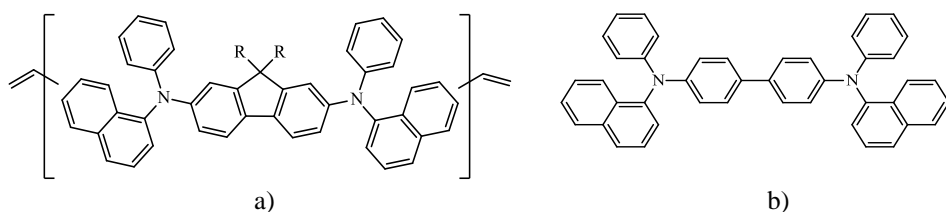


1.33 pav. DV-CBP struktūra

Šio junginio terminio tinklinimo reakcija vyksta 180 °C temperatūroje, nenaudojant iniciatorių. Fluorescencijos kvantinė išeiga, pridėjus emiterio į šią matricą, buvo 75 proc. Tai rodo, kad šita matrica yra optiškai inertiška prietaise. Taip pat autoriai parodo, kad elektronus transportuojančios medžiagos sluoksnio

užliejimas ant sutinklinto emiterio sluoksnio gali padidinti elektronų injekciją ir skylių blokavimą prietaise.

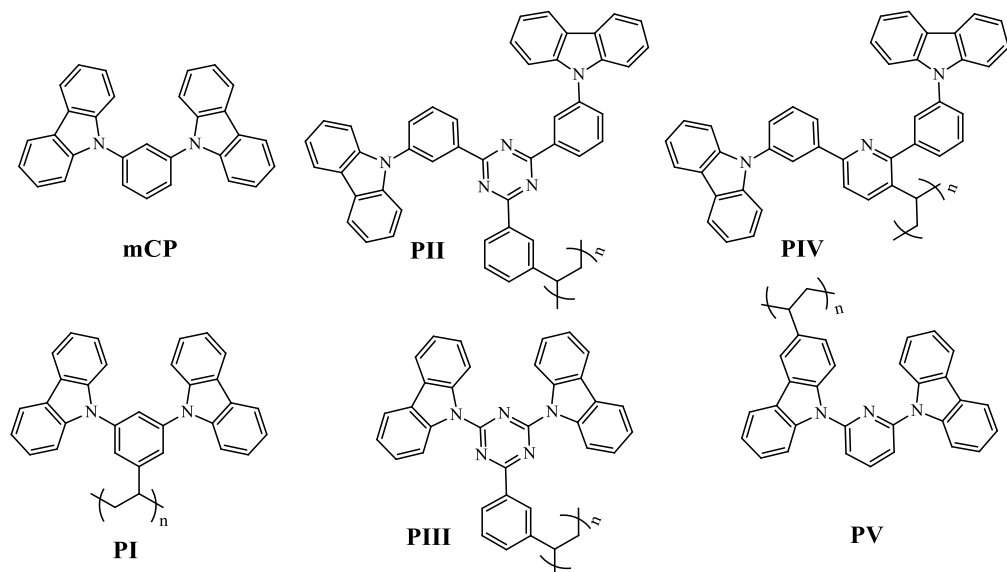
Mokslininkų grupė iš Floridos universiteto [179] sukonstravo OŠD, kuriame kaip skyles transportuojantis sluoksnis panaudotas termiškai besitinklinantis junginys (PLEXCORE® [180, 181]) (**1.34, a pav.**), ir palygino jo eksploatacines savybes su analogiško prietaiso, kuriame naudotas užgarintas skyles transportuojantis sluoksnis (4,4'-bis[N-(1-naftil)-N-fenilamino] bifenilas (NPB)) (**1.34, b pav.**).



1.34 pav. PLEXCORE® (a) ir NPB (b) struktūros

Rezultatai parodė, kad sutinklinto sluoksnio krūvininkų judrio vertė žemesnė, palyginti su užgarintu sluoksniu, tačiau bendrai prietaiso savybės buvo geresnės. Tai rodo, kad PLEXCORE® skyles transportuojantis sluoksnis yra perspektyvus gaminant liejimo būdu gaminamus OŠD.

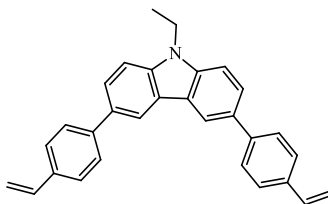
Vokietijos mokslininkų grupė susintetino seriją polistireno darinių ir juos pritaikė kaip matricas organiniuose šviesos dioduose [182]. Šie junginiai susintetinti modifikuojant žinomos molekulės (1,3-bis(N-karbazolil) benzeno (mCP)) struktūrą (**1.35 pav.**).



1.35 pav. mCP ir polistireno darinių struktūros

Pastebėta, kad krūvininkų pernašos ir prietaisų eksploatacinės savybės priklauso nuo elektronų transportuojančio fragmento pasirinkimo. Jeigu tik skylių pernaša pastebima polimere, kuriame yra fenilo grupė, tai, ją pakeitus piridino ar triazino fragmentu, matoma tiek elektronų, tiek skylių pernaša. Autoriai daro išvadą, kad junginiai, kurių struktūra susideda iš už skylių transportą atsakingo karbazolo ir elektronų pernešančio piridino ar triazino fragmentų, gali būti efektyviai panaudoti kaip bipolinės matricos daugiasluoksniuose optoelektronikos prietaisuose.

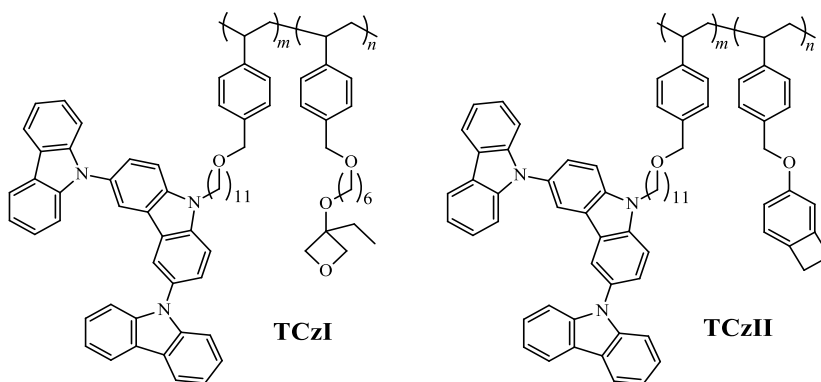
2015 m. Korėjos mokslininkai [183] išbandė 3,6-bis(4-vinilfenil)-9-etilkarbazolą (VPEC) kaip skyles transportuojančią medžiagą (**1.36 pav.**). Ši medžiaga palengvina skylių injekciją į emiterio sluoksnį ir kartu efektyviai izoliuoja elektronus. Šis junginys panaudotas raudonos, žalios ir mėlynos spalvos spindulius skleidžiančių OŠD gamyboje.



1.36 pav. VPEC struktūra

Greito terminio apdorojimo (RTP) (angl. *Rapid thermal processing*) metodas plačiai naudojamas apdorojant neorganinius puslaidininkius. Šiam metodui naudojamas kaitinimas lazerio ir elektronų srautu. Spindulinis kaitinimas naudojamas norint užtikrinti greitą (>100 °C/s), kontroliuojamą ir tolygų kaitinimą [184]. Greito terminio apdorojimo metodas taip pat buvo taikomas keletui organinių junginių, pvz., benzociklobutano terminio kietinimo reakcijoje [185]. Kiek yra žinoma, šis metodas iki tol nebuvo taikomas medžiagoms, naudojamoms organinėje elektronikoje, apdoroti [186, 187].

Mokslininkų grupė iš Džordžijos technologijos instituto 2013 m. [188] paskelbė publikaciją, kurioje parodė, kad oksetano ir benzociklobuteno grupėmis funkcionalizuoti skyles pernešantys junginiai gali būti tinklinami naudojant RTP sistemą (naudojant spindulinį kaitinimą kaitrine lempa). Pagamintas efektyvus fosforescuojantis OŠD, kuriame skyles transportuojantis ir emituojantis sluoksniai pagaminti naudojant organinius tirpalus. Kopolimerai **TCzI** ir **TCzII** (**1.37 pav.**), kurių struktūra sudaryta iš trikarbazolo ir reaktyvių grupių, susintetinti radikalinės polimerizacijos būdu naudojant trikarbazolo-stireno monomero ir oksetano ar benzociklobuteno stireno monomeras santykiu atitinkamai 9:1. Šiems reaktyviems polimerams sintetinti trikarbazolo fragmentas pasirinktas dėl keleto priežasčių: tiek mažamolekuliai [189], tiek polimeriniai [190] trikarbazolo junginiai buvo panaudoti skyles transportuojančiuose sluoksniuose OŠD; keletas pavyzdžių rodo, kad šie junginiai pasižymi didele tripletine energija (2,9 eV) [127], ir buvo panaudoti kaip junginiai matricoms prietaisuose, skleidžiančiuose mėlynos spalvos spindulius; N-alkil- ir aril- trikarbazolai pasižymi geru terminiu stabilumu.



1.37 pav. TCzI ir TCzII struktūros

Šie kopolimerai gali būti lengvai termiškai sutinklinami per 5 (**TCzII**) arba 30 minučių (**TCzI**). Prietaisas, pagamintas naudojant sutinklintą skyles transportuojantį ir užlietą emisinių sluoksnius, rodo didelį išorinį kvantinį efektyvumą, lygų 15 proc.

1.5 Disertacinio darbo tikslo pagrindimas

Apibendrinant literatūros apžvalgą galima padaryti išvadą, kad paprastas ir efektyvus fenantroimidazolų sintezės būdas yra 9,10-fenanthrachinono reakcijos su įvairiais aromatiniais aldehidais ir aminorais esant amonio acetato pertekliui acto rūgštyje.

Norint keisti tikslinių junginių savybes, susintetintus fenantroimidazolų prekursorius įmanoma modifikuoti naudojant įvairius sintezės metodus, tokius kaip halogeninimas, Suzuki ir Ullmanno kopuliavimo reakcijos.

Naujausi moksliniai straipsniai rodo gana nemažą susidomėjimą šios klasės junginiais dėl jų savybių įvairovės, kas nulėmė gana platų šių junginių pritaikymą įvairiose srityse, ypač organinėje elektronikoje.

Fenantroimidazolo darinių sintezė, savybių tyrimai kaip mokslinio darbo objektas pasirinkti todėl, kad fenantroimidazolo žiedo formavimo reakcija nėra brangi ir labai efektyvi gaunant junginius, kurie pasižymi mėlynos spalvos spindulių emisija kietos būsenos. Taip pat literatūroje nerasta tyrimo duomenų apie įvairių pakaitų, esančių 6,9- bei 5,10- fenantroimidazolo padėtyse, įtaką savybėms. Todėl tokių junginių sintezė, struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybės tyrimas buvo vienas iš užsibrėžtų darbo tikslų.

Gilinantį į literatūrą, kurioje aptariamas netirpių sluoksnių panaudojimas organinėje elektronikoje, pastebėta, kad šiuo metu daugiausia dėmesio skiriama polimerams, į kurių sudėtį įeina karbazolo fragmentas. Nerasta duomenų, kad tokiems sluoksniams formuoti būtų panaudoti fenantroimidazolo dariniai. Todėl fenantroimidazolo darinių su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis terminės polimerizacijos procesų tyrimai yra aktualūs.

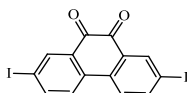
2. METODINĖ DALIS

2.1 Medžiagos

9,10-fenantrachinonas (95 proc.), trifluormetansulfitinė rūgštis (98 proc.), bromas (chemiškai švarus), natrio hidrosulfitas (85 proc.), natrio-*tret*-butoksidas (*t*-BuONa) (97 proc.), kalio-*tret*-butoksidas (*t*-BuOK) (97 proc.), 9-etil-3-karbazolaldehidas (98 proc.), 18-kraunas-6 (99 proc.), varis (99 proc.), dipaladžio(0)tris(benziliden)acetonas, trifenilaminas (98 proc.), fosforo oksichloridas (99 proc.), 1-bromoktanas (99 proc.), dietileno glikolio monoetilo eteris (99 proc.), *p*-toluensulfonil chloridas (99 proc.), 4-vinilbenzil chloridas (90 proc.), tri-*tret*-butilfosfinas (1 mol/l), 4-aminofenolis (98 proc.), *o*-dichlorbenzenas (99 proc.), nitrobenzenas (an. gr.) – „Aldrich“. Bis(4-*tret*-butilfenil)aminas (90 proc.), 4-hidroksibenzaldehidas (98 proc.), 11-brom-1-undekanolis (97 proc.), 6-brom-1-heksanolis (95 proc.) – „TCI“. 2-etilheksanalis (97 proc.) – „Alfa Aesar“. Karbazolas (chemiškai švarus), difenilaminas (chemiškai švarus), amonio acetatas (98 proc.), acto rūgštis (99,8 proc.) – „Reachem“. N-jodsukcinimidas (97 proc.) ir anilinas (98 proc.) – „Fluka“. Kalio karbonatas (99 proc.) ir benzaldehidas (an. gr.) – „Penta“. Naudoti tirpikliai: acetonas (an. gr.), dimetilformamidas (an. gr.), toluenas (an. gr.), metanolis (an. gr.), heksanas (an. gr.), etilacetatas (an. gr.).

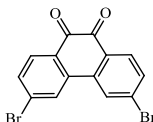
Pastaba: Visos medžiagos naudotos tokios, kokios buvo gautos iš tiekėjo, be papildomų paruošimo procedūrų. Tirpikliai prieš naudojimą buvo gryninami distiliacijos būdu.

2.2 Sintezės metodai



2,7-dijodo-9,10-fenantrachinonas (1) buvo sintetintas pagal metodiką [191]. Gauta 3,8 g raudonos spalvos miltelių. Išeiga 86 proc.

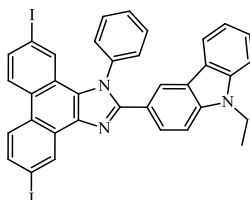
$^1\text{H BMR}$ (300 MHz, CDCl_3 , δ , m.d): 7,74 (d, $J = 8,6$ Hz, **2H**), 8,08 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,1$ Hz, **2H**), 8,53 (d, $J = 2,1$ Hz, **2H**). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3056, ν (CH_{ar}); 1674, ν ($\text{C} = \text{O}$); 1575, 1494, 1454, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 827, 709, 692, γ (C-H_{ar}); 453, ν (C-I). **MS** (APCI⁺, 25 V), m/z : 461 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{14}\text{H}_8\text{O}_2\text{I}_2$, MM = 460 g/mol).



3,6-dibrom-9,10-fenantrachinonas (2) buvo sintetintas pagal metodiką [192]. Gauta 1,92 g gelsvai rudos spalvos miltelių. Išeiga 55 proc.

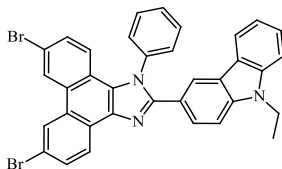
$^1\text{H BMR}$ (300 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 7,78 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 1,7$ Hz, **2H**), 7,94 (d, $J = 8,3$ Hz, **2H**), 8,67 (d, $J = 1,7$ Hz, **2H**). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3100, ν (CH_{ar});

1678, ν (C = O); 1585, 1547, 1471, ν (C = C_{ar}); 898, 836, 823, γ (C-H_{ar}); 642, ν (C-Br). **MS** (APCI⁺, 25 V), m/z : 367([M+H]⁺), (C₁₄H₆O₂Br₂, MM = 366 g/mol).



2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (3). 0,5 g (1,09 mmol) 2,7-dijodo-9,10-fenantrachinono ištirpinama 5 ml acto rūgštis. Į mišinį leidžiamos argono dujos. Suberiama 0,24 g (1,09 mmol) 9-etil-9H-karbazol-3-karbaldehido, 0,84 g (10,9 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,12 g (1,3 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 2 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsintas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanolio, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 3:1. Gaunama 0,2 g baltos spalvos miltelių pavidalo junginio. Išieiga 25 proc.

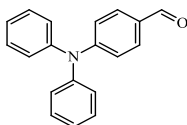
¹H BMR (300 MHz, d₆-DMSO, δ , m.d.): 1,10 (t, $J = 7,0$ Hz, **3H**, -CH₃), 4,46 (k, $J = 7,0$ Hz, **2H**, -CH₂-), 7,21–7,28 (m, **1H**), 7,38 (d, $J = 1,8$ Hz, **1H**), 7,46–7,54 (m, **1H**), 7,58–7,68 (m, **2H**), 7,73–7,88 (m, **7H**) 7,97–8,07 (m, **2H**), 8,37 (s, **1H**), 8,65–8,74 (m, **2H**), 9,07 (d, $J = 1,8$ Hz, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ , m.d.): 152, 141, 140 (3C), 138, 132 (2C), 130 (3C), 129 (3C), 128, 127 (2C), 126, 125, 124 (2C), 123 (2C), 122 (2C), 121 (2C), 120, 119 (2C), 114, 109, 108, 38, 14. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3057, ν (CH_{ar}); 2975, ν (CH_{al}); 1591, ν (C = C-N); 1559, 1498, 1453, ν (C = C_{ar}); 1346, ν (C-N); 808, 748, 699, γ (C-H_{ar}); 474, ν (C-I). **MS** (APCI⁺, 25 V), m/z : 740 ([M+H]⁺), (C₃₅H₂₃I₂N₃, MM = 739,39 g/mol).



6,9-dibrom-2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (4). 0,5 g (1,37 mmol) 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono ištirpinama 5 ml acto rūgštis. Į mišinį leidžiama argono dujų. Suberiama 0,3 g (1,37 mmol) 9-etil-9H-karbazol-3-karbaldehido, 1,05 g (13,7 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,153 g (1,64 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 2 val. 115 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsintas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanolio, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 3:1. Gaunama 0,6 g gelsvos spalvos miltelių. Išieiga 68 proc.

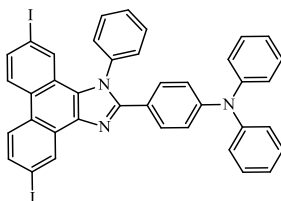
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ , m.d.): 1,30 (t, $J = 7,1$ Hz, **3H**, -CH₃), 4,44 (k, $J = 7,1$ Hz, **2H**, -CH₂-), 7,04 (d, $J = 8,9$ Hz, **1H**), 7,14–7,28 (m, **1H**), 7,46–7,51

(m, **1H**), 7,56–7,61 (m, **2H**), 7,63 (d, $J = 8,2$ Hz, **1H**), 7,69–7,74 (m, **3H**), 7,76–7,80 (m, **2H**), 7,95–8,01 (m, **3H**), 8,29 (d, $J = 1,5$ Hz, **1H**), 8,68 (d, $J = 8,6$ Hz, **1H**), 9,20 (d, $J = 1,7$ Hz, **1H**), 9,22 (d, $J = 1,9$ Hz, **1H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 153 (2C), 140 (2C), 139 (2C), 131, 130 (4C), 129 (4C), 128, 127 (2C), 126 (3C), 125, 123 (2C), 122 (3C), 120 (2C), 119 (2C), 109, 108, 38, 14. IR KBr, (cm^{-1}): 3050, ν (CH_{ar}); 2968, ν (CH_{al}); 1598, ν ($\text{C} = \text{C-N}$); 1508, 1495, 1452, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 1350, ν (C-N); 810, 751, 702, γ (C-H_{ar}); 539, ν (C-Br). MS (APCI $^+$, 25 V), m/z : 646 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{35}\text{H}_{23}\text{Br}_2\text{N}_3$, MM = 645,39 g/mol).



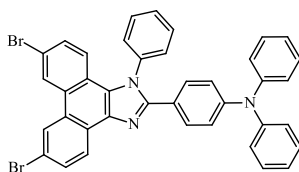
4-(difenilamino)benzaldehydas buvo sintetintas pagal metodiką [193].

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 7,02–7,07 (m, **2H**), 7,17–7,22 (m, **6H**), 7,34–7,40 (m, **4H**), 7,68–7,73 (m, **2H**), 9,83 (s, **1H**, $-\text{CHO}$). IR, KBr, (cm^{-1}): 3037, ν (CH_{ar}); 2742, ν ($\text{CH}_{\text{aldehydo}}$); 1689, ν ($\text{C} = \text{O}$); 1503, 1489, 1450, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 1331, ν (C-N); 770, 757, 696, γ (C-H_{ar}).



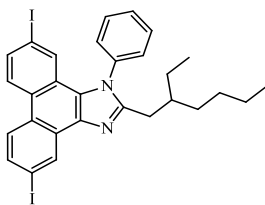
4-(5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-N,N-difenilanilinas (5). 0,5 g (1,08 mmol) 2,7-dijodo-9,10-fenantrachinono ištirpinama 5 ml acto rūgšties. Į mišinį leidžiama argono dujų. Suberiama 0,3 g (1,08 mmol) 4-(difenilamino)benzaldehydo, 0,83 g (10,8 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,12 g (1,3 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 2 val., 120 $^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsinamas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 3:1. Gaunama 0,6 g gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 71 proc.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 6,94–6,98 (m, **2H**), 7,05–7,12 (m, **9H**), 7,25–7,31 (m, **6H**), 7,37 (d, $J = 1,7$ Hz, **1H**), 7,45–7,48 (m, **2H**), 7,74 (dd, $J = 6,2$ Hz, $J = 2,6$ Hz, **1H**), 7,91 (dd, $J = 6,0$ Hz, $J = 2,0$ Hz, **1H**), 8,33 (d, $J = 8,9$ Hz, **1H**), 8,38 (d, $J = 8,9$ Hz, **1H**), 9,23 (d, $J = 1,9$ Hz, **1H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 177 (2C), 147, 134 (2C), 133, 130 (7C), 129 (9C), 127, 125 (9C), 124 (3C), 122 (2C), 94, 93. IR, KBr, (cm^{-1}): 3058, ν (CH_{ar}); 1610, ν ($\text{C} = \text{C-N}$); 1592, 1524, 1490, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 1331, ν (C-N); 797, 742, 695, γ (C-H_{ar}); 436, ν (C-I). MS (APCI $^+$, 25 V), m/z : 712,21 ($[\text{M}-\text{C}_6\text{H}_5]^+$), ($\text{C}_{39}\text{H}_{25}\text{I}_2\text{N}_3$, MM = 789,44 g/mol).



4-(6,9-dibrom-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)-N,N-difenilanilinas (6). 0,5 g (1,37 mmol) 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono ištirpinama 5 ml acto rūgšties. Į mišinį leidžiama argono dujų. Suberiama 0,37 g (1,37 mmol) 4-(difenilamino)benzaldehido, 1,05 g (13,7 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,15 g (1,65 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 2 val., 120 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsinamas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 3:1. Gaunama 0,5 g gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 53 proc.

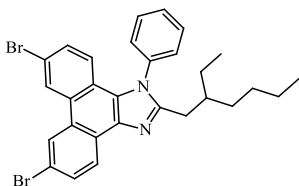
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 7,08–7,17 (m, **11H**), 7,33–7,41 (m, **6H**), 7,90 (d, *J* = 8,5 Hz, **2H**), 8,15 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 8,46 (d, *J* = 8,6 Hz, **2H**), 9,11 (d, *J* = 1,4 Hz, **2H**). ¹³C BMR (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 150, 147 (2C), 131 (3C), 130 (9C), 129 (2C), 128 (3C), 125 (8C), 124 (7C), 123 (2C), 119 (2C). IR KBr, (cm⁻¹): 3035, ν (CH_{ar}); 1612, ν (C = C-N); 1591, 1519, 1477, ν (C = C_{ar}); 1331, ν (C-N); 812, 738, 695, γ (C-H_{ar}); 542, ν (C-Br). MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 618,03([M-C₆H₅]⁺), (C₃₉H₂₅Br₂N₃, MM = 695,44 g/mol).



2-(2-etilheksil)-5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (7). 0,5 g (1,09 mmol) 2,7-dijodo-9,10-fenantrachinono ištirpinama 6 ml acto rūgšties. Į mišinį leidžiama argono dujų. Sulašinama 0,155 g (1,09 mmol) 2-etilheksanalio, 0,84 g (10,9 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,121 g (1,31 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 24 val. 115 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsinamas ir lašinamas į metanolio ir vandens 1:1 mišinį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 1:1. Gaunama 0,3 g gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 42 proc.

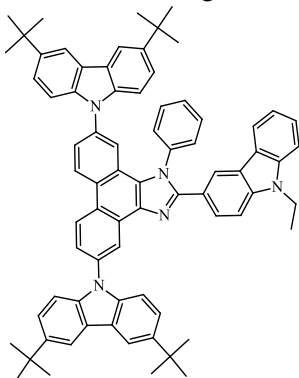
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 0,77 (t, *J* = 7,3 Hz, **6H**, 2×CH₃), 1,08–1,18 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,59–1,72 (m, **2H**, -CH₂-), 1,79–1,90 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,09 (s, **2H**, -CH₂-), 7,21 (d, *J* = 1,8 Hz, **1H**), 7,56–7,64 (m, **2H**), 7,76–7,82 (m, **4H**), 7,92 (dd, *J* = 8,7 Hz, *J* = 2,0 Hz, **1H**), 8,61 (d, *J* = 9,0 Hz, **1H**), 8,63 (d, *J* = 9,0 Hz, **1H**), 8,89 (d, *J* = 1,9 Hz, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 158, 137, 133, 131 (8C), 130 (2C), 129 (4C), 127 (2C), 126 (2C), 30 (2C), 23 (2C),

14 (2C), 13 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3063, ν (CH_{ar}); 2956, ν (CH_{al}); 1608, ν (C = C-N); 1593, 1513, 1497, ν (C = C_{ar}); 1327, ν (C-N); 797, 740, 700, γ (C-H_{ar}); 435, ν (C-I). **MS** (APCI⁺, 25 V), m/z: 643,04 ([M-CH₃]⁺), (C₂₉H₂₈I₂N₂, MM = 658,35 g/mol).



6,9-dibrom-2-(2-etilheksil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (8). 1,05 g (2,87 mmol) 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono ištirpinama 5 ml acto rūgšties. Į mišinį leidžiama argono dujų. Sulašinama 0,41 g (2,87 mmol) 2-etilheksanalio, 2,2 g (28,7 mmol) amonio acetato ir įlašinama 0,32 g (3,44 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 24 val. 115 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsintas ir lašinamas į metanolio ir vandens 1:1 mišinį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanolio, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 3:1. Gaunama 0,6 g gelsvos spalvos miltelių. Išeiga 38 proc.

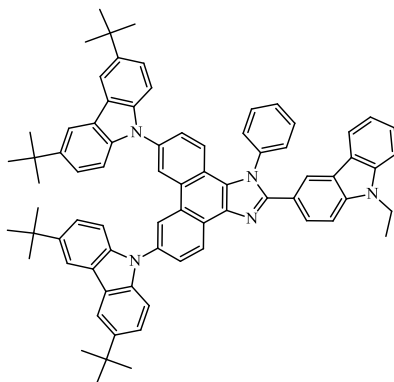
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 0,77 (t, J = 7,3 Hz, **6H**, 2×CH₃), 1,10–1,15 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,59–1,70 (m, **2H**, -CH₂-), 1,80–1,90 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,09 (s, **2H**, -CH₂-), 6,88 (d, J = 8,9 Hz, **1H**), 7,54 (dd, J = 8,9 Hz, J = 1,9 Hz, **1H**), 7,56–7,63 (m, **2H**), 7,74–7,80 (m, **3H**), 7,91 (dd, J = 8,6 Hz, J = 1,8 Hz, **1H**), 8,54 (d, J = 8,6 Hz, **1H**), 9,15 (d, J = 1,8 Hz, **1H**), 9,17 (d, J = 1,8 Hz, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 158, 138, 137, 131, 130 (6C), 129 (3C), 128, 127, 126 (2C), 125, 122, 119 (2C), 30 (2C), 28 (2C), 23 (2C), 14 (2C). **IR** KBr, (cm⁻¹): 3045, ν (CH_{ar}); 2949, ν (CH_{al}); 1595, ν (C = C-N); 1564, 1497, 1452, ν (C = C_{ar}); 1334, ν (C-N); 820, 783, 700, γ (C-H_{ar}); 544, ν (C-Br). **MS** (APCI⁺, 25 V), m/z: 549,06 ([M-CH₃]⁺), (C₂₉H₂₈Br₂N₂, MM = 564,35 g/mol).



5,10-bis(3,6-di-*tert*-butil-9H-karbazol-9-il)-2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-fenil-1H-fenantro-[9,10-d]imidazolas (9) sintezė vykdoma remiantis Ullmanno metodika [3]. 0,05 g (0,07 mmol) 2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-5,10-dijod-1-fenil-1H-

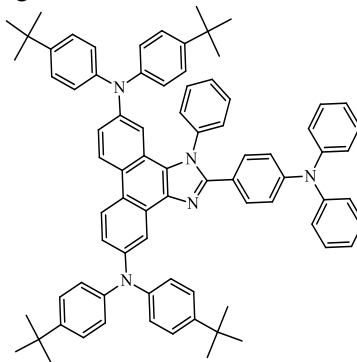
fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,06 g (0,21 mmol) 3,6-di-*tret*-butil-karbazolo ir 0,004 g (0,014 mmol) 18-krauno-6 ištirpinami 1 ml *o*-dichlorbenzeno, pridedama 0,027 g (0,21 mmol) smulkiai sumalto kalio karbonato ir 0,018 g (0,28 mmol) vario miltelių. Reakcija vykdoma apie 24 val. 190 °C temperatūroje, argono atmosferoje, eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: heksanas / acetonas 5:1). Pasibaigus reakcijai, mišinys filtruojamas plaunant nedideliu kiekiu tolueno. *o*-dichlorbenzenas nudistilijuojamas sumažintame slėgyje. Susidariusi derva lašinama į heksaną, susidariusios nuosėdos filtruojamos, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuntas heksanas:acetonas = 6:1. Gautas baltos spalvos miltelių pavidalo junginys. Išeiga 70 proc. (0,05 g).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 1,42 (t, *J* = 7,0 Hz, **3H**, -CH₃), 1,54 (d, *J* = 3,9 Hz, **36H**, 12×CH₃), 4,34 (k, *J* = 7,0 Hz, **2H**, -CH₂-), 7,16-7,69 (m, **17H**), 7,80-7,95 (m, **5H**), 8,15 (s, **1H**), 8,25 (s, **3H**), 8,97 (d, *J* = 8,9 Hz, **1H**), 9,03 (d, *J* = 9,0 Hz, **1H**), 7,56-7,64 (m, **2H**), 9,23 (d, *J* = 1,7 Hz, **1H**). **¹³C BMR** (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 153, 143 (3C), 140 (3C), 139 (3C), 138, 137, 136, 131 (3C), 130, 129 (2C), 128, 127 (3C), 126 (3C), 125, 124 (10C), 123 (2C), 122, 120 (4C), 119 (2C), 118, 116 (3C), 110 (4C), 109 (2C), 108, 35 (2C), 32 (16C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3045, ν (CH_{ar}); 2959, ν (CH_{al}); 1614, ν (C = C-N); 1531, 1479, 1452, ν (C = C_{ar}); 1349, ν (C-N); 810, 749, 703, γ (C-H_{ar}). **MS** (APCI⁺, 25 V), *m/z*: 1042,60 ([M]⁺), (C₇₅H₇₁N₅, MM = 1042,4 g/mol).



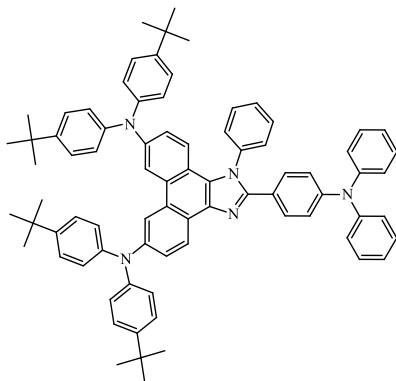
6,9-bis(3,6-di-*tret*-butil-9H-karbazol-9-il)-2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-fenil-1H-fenantro-[9,10-d]imidzolas (10). 0,2 g (0,31 mmol) 6,9-dibrom-2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,2 g (0,71 mmol) 3,6-di-*tret*-butil-karbazolo ir 0,18 g (1,86 mmol) *t*-BuONa tirpalas sausame toluene degazuojamas. Dedama 0,011 g (0,012 mmol) dipaladžio(0)tris(benziliden)acetono ir tri-*tret*-butilfosfino 0,003 g (0,012 mmol, 0,1 M tirpalas toluene). Reakcija vykdoma apie 24 val. 110 °C temperatūroje, azoto atmosferoje, eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (kaip eliuntas naudotas toluenas). Pasibaigus reakcijai, tirpiklis nudistilijuojamas sumažintu slėgiu. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuntas toluenas. Gauti gelsvos spalvos milteliai. Išeiga – 34 proc. (0,11 g).

^1H BMR (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 1,31 (t, $J = 7,0$ Hz, **3H**, $-\text{CH}_3$), 1,39 (d, $J = 5,7$ Hz, **36H**, $12 \times \text{CH}_3$), 4,46 (k, $J = 6,9$ Hz, **2H**, $-\text{CH}_2-$), 7,21–7,29 (m, **2H**), 7,38 (d, $^3J = 8,7$ Hz, **1H**), 7,34–7,54 (m, **6H**), 7,58–7,68 (m, **3H**), 7,73–7,79 (m, **3H**), 7,81 (dd, $J = 8,6$ Hz, $J = 1,7$ Hz, **1H**), 7,88–7,93 (m, **2H**), 8,03 (d, $J = 7,5$ Hz, **2H**), 8,26 (d, $J = 1,7$ Hz, **1H**), 8,31 (d, $J = 1,6$ Hz, **1H**), 8,37 (d, $J = 1,5$ Hz, **1H**), 9,03 (d, $J = 8,5$ Hz, **1H**), 9,25 (s, **1H**), 9,29 (s, **1H**). ^{13}C BMR (101 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 153, 149, 148, 143, 139, 138, 137, 136, 135 (2C), 134, 130 (4C), 129, 128 (2C), 126 (5C), 125, 124 (3C), 123 (3C), 122 (3C), 121 (4C), 120 (2C), 119 (3C), 118, 117 (2C), 116, 114, 113, 110 (3C), 109 (3C), 107 (3C), 35 (2C), 32 (16C). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3053, ν (CH_{ar}); 2954, ν (CH_{al}); 1616, ν ($\text{C} = \text{C}-\text{N}$); 1489, 1475, 1457, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 1348, ν ($\text{C}-\text{N}$); 809, 746, 702, γ ($\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$). **MS** (APCI $^+$, 25 V), m/z : 1042,60 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{75}\text{H}_{71}\text{N}_5$, MM = 1042,4 g/mol).



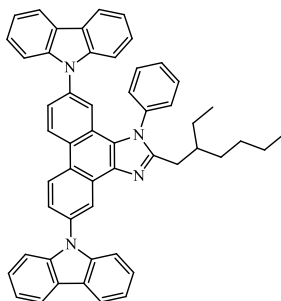
2-(4-(difenilamino)fenil)-5,10-(4-*tert*-butilfenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-5,10-diaminas (11) 0,5 g (0,6 mmol) 2-(4-(difenilamino)fenil)-5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,51 g (1,8 mmol) bis(4-*tert*-butilfenil)amino ir 0,032 g (0,12 mmol) 18-krauno-6 eterio ištirpinami 6 ml *o*-dichlorbenzeno, pridėdama 0,23 g (1,8 mmol) smulkiai sumalto kalio karbonato ir 0,15 g (2,4 mmol) vario miltelių. Reakcija vykdoma apie 48 val. 190 °C temperatūroje, argono atmosferoje, eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: toluenas). Pasibaigus reakcijai, mišinys filtruojamas plaunant nedideliu kiekiu tolueno. *o*-dichlorbenzenas nudistilijuojamas. Susidariusi derva lašinama į heksaną, susidariusios nuosėdos filtruojamos, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuntas toluenas:heksanas = 10:1. Gauti baltos spalvos milteliai. Išeiga – 15 proc. (0,1 g).

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 1,34–1,39 (m, **36H**, $12 \times \text{CH}_3$), 6,85–6,90 (m, **8H**), 7,00–7,07 (m, **14H**), 7,12–7,17 (m, **3H**), 7,20–7,27 (m, **14H**), 7,32–7,37 (m, **2H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 145 (14C), 130 (3C), 129 (6C), 128 (4C), 126 (9C), 125 (8C), 124 (19C), 32 (16C). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3060, ν (CH_{ar}); 2960, ν (CH_{al}); 1599, ν ($\text{C} = \text{C}-\text{N}$); 1510, 1460, ν ($\text{C} = \text{C}_{\text{ar}}$); 1317, ν ($\text{C}-\text{N}$); 807, 754, 695, γ ($\text{C}-\text{H}_{\text{ar}}$). **MS** (APCI $^+$, 25 V), m/z : 1096,9 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{79}\text{H}_{77}\text{N}_5$, MM = 1096,5 g/mol).



2-(4-(difenilamino)fenil)-N⁵,N⁵,N¹⁰,N¹⁰-tetrakis(4-tret-butilfenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-5,10-diaminas (12). 0,4 g (0,58 mmol) 2-(4-(difenilamino)fenil)-5,10-dibrom-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,37 g (1,33 mmol) bis(4-tret-butilfenil)amino ir 0,33 g (3,48 mmol) *t*-BuONa tirpalas sausame toluene degazuojamas. Dedama 0,024 g (0,02 mmol) dipaladžio(0)tris(benziliden)acetono ir tri-tret-butilfosfino 0,006 g (0,02 mmol, 0,1 M tirpalas toluene). Reakcija vykdoma apie 24 val. 110 °C temperatūroje, azoto atmosferoje, eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: toluenas). Pasibaigus reakcijai, tirpiklis distiluojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 10:1. Gauta geltonos spalvos miltelių pavidalo medžiaga. Išeiga – 56 proc. (0,35 g).

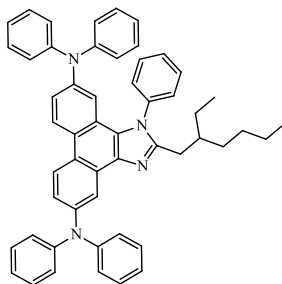
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 2,09 (m, **36H**, 12×CH₃), 7,11–7,21 (m, **25H**), 7,22–7,30 (m, **16H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 145 (6C), 130 (9C), 129 (14C), 128 (3C), 126 (25C), 124 (6C), 31 (16C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3034, ν (CH_{ar}); 2958, ν (CH_{al}); 1591, ν (C = C-N); 1510, 1473, ν (C = C_{ar}); 1317, ν (C-N); 828, 753, 695, γ (C-H_{ar}). MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 1096, 64 ([M]⁺), (C₇₉H₇₇N₅, MM = 1096,5 g/mol).



5,10-di(9H-karbazol-9-il)-2-(2-etilheksil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo (13). 0,1 g (0,151 mmol) 2-(2-etilheksil)-5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,076 g (0,453 mmol) karbazolo ir 0,008 g (0,03 mmol) 18-krauno-6 ištirpinami 2 ml *o*-dichlorbenzeno, pridedama 0,058 g (0,453 mmol) smulkiai sumalto kalio karbonato ir 0,039 g (0,604 mmol) vario miltelių. Reakcija vykdoma apie 24 val. 190 °C temperatūroje, argono atmosferoje, eigą sekant

plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas:acetonas = 5:1). Pasibaigus reakcijai, mišinys filtruojamas plaunant nedideliu kiekiu tolueno. *o*-dichlorbenzenas nudistilijuojamas. Susidariusi derva lašinama į heksaną, susidariusios nuosėdos filtruojamos, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas heksanas:acetonas = 5:1. Gauta baltos spalvos miltelių pavidalo medžiaga. Išeiga – 12 proc. (0,17 g).

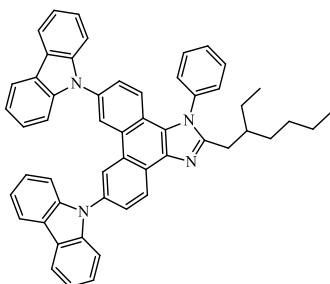
¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 0,88 (t, *J* = 6,8 Hz, **6H**, 2×CH₃), 1,15–1,30 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,65–1,80 (m, **2H**, -CH₂-), 1,90–2,05 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,22 (s, **2H**, -CH₂-), 7,30–7,44 (m, **8H**), 7,47–7,57 (m, **8H**), 7,66 (d, *J* = 8,1 Hz, **2H**), 8,17 (d, *J* = 7,6 Hz, **1H**), 8,26 (d, *J* = 7,8 Hz, **1H**), 8,98 (d, *J* = 9,0 Hz, **1H**), 9,03 (d, *J* = 9,0 Hz, **1H**), 9,12 (s, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 142 (4C), 138 (4C), 131, 128, 124 (10C), 123 (4C), 116 (10C), 110 (11C), 39, 35 (5C), 30, 29. IR, KBr, (cm⁻¹): 3049, ν (CH_{ar}); 2955, ν (CH_{al}); 1597, ν (C = C-N); 1519, 1494, 1468, ν (C = C_{ar}); 1334, ν (C-N); 816, 749, 656, γ (C-H_{ar}). MS (APCl⁺, 25 V), m/z: 720,34 ([M-CH₃]⁺), (C₅₃H₄₄N₄, MM = 736,94 g/mol).



2-(2-etilheksil)-N⁵,N⁵,N¹⁰,N¹⁰-tetrakis(4-tret-butilfenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-5,10-diamino (14) sintezė vykdoma remiantis Ullmanno metodika [3]. 0,2 g (0,3 mmol) 2-(2-etilheksil)-5,10-dijod-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,153 g (0,9 mmol) difenilamino ir 0,016 g (0,06 mmol) 18-krauno-6 ištirpinami 2 ml *o*-dichlorbenzeno, pridedama 0,116 g (0,91 mmol) smulkiai sumalto kalio karbonato ir 0,078 g (1,2 mmol) vario miltelių. Reakcija vykdoma apie 48 val. 190 °C temperatūroje, argono atmosferoje, eiga sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas:toluenas). Pasibaigus reakcijai, mišinys filtruojamas plaunant nedideliu kiekiu tolueno. *o*-dichlorbenzenas nudistilijuojamas. Susidariusi derva lašinama į heksaną, susidariusios nuosėdos filtruojamos, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas toluenas:heksanas = 10:1. Gauta baltos spalvos miltelių pavidalo medžiaga. Išeiga – 45 proc. (0,1 g).

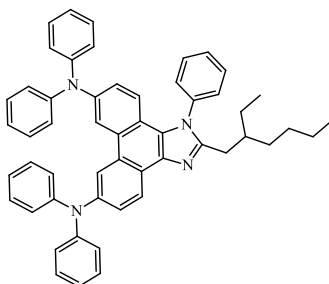
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 0,77 (t, *J* = 7,3 Hz, **6H**, 2×CH₃), 1,08–1,18 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,59–1,72 (m, **2H**, -CH₂-), 1,79–1,90 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,09 (s, **2H**, -CH₂-), 6,61 (d, *J* = 2,3 Hz, **1H**), 6,91–6,97 (m, **5H**), 6,99–7,08 (m, **2H**), 7,13–7,26 (m, **10H**), 7,29–7,34 (m, **12H**), 8,43–8,49 (m, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 158, 141 (3C), 130 (3C), 129 (4C), 126 (8C), 123 (3C), 122, 120 (15C), 110 (7C), 30 (2C), 29 (2C), 23 (2C), 14 (2C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3061, ν (CH_{ar}); 2957, ν (CH_{al}); 1616, ν (C = C-N); 1596, 1515, 1493, ν (C = C_{ar}); 1332, ν (C-N); 808, 752,

695, γ (C-H_{ar}). MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 726,39 ([M-CH₃]⁺), (C₅₃H₄₈N₄, MM = 741 g/mol).



6,9-di(9H-karbazol-9-il)-2-(2-etilheksil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (15). 0,2 g (0,35 mmol) 6,9-dibrom-2-(2-etilheksil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,13 g (0,81 mmol) karbazolo ir 0,18 g (2,1 mmol) tirpalas sausame toluene degazuojamas. Dedama 0,012 g dipaladžio(0)tris(benziliden)acetono ir tri-*tret*-butilfosfino 0,003 g (0,0014 mmol, 0,1 M tirpalas toluene). Reakcija vykdoma apie 24 val. 110 °C temperatūroje, azoto atmosferoje, eigą sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: toluenas). Pasibaigus reakcijai, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuantas toluenas. Gauta baltos spalvos miltelių pavidalo medžiaga. Išeiga – 62 proc. (0,16 g).

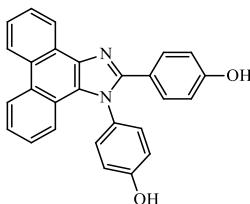
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ , m.d.): 0,92–0,98 (m, **6H**, 2×CH₃), 1,24–1,35 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,77–1,90 (m, **2H**, -CH₂-), 2,05–2,15 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,30 (s, **2H**, -CH₂-), 7,27–7,54 (m, **16H**), 7,99 (dd, $J = 8,5$ Hz, $J = 1,8$ Hz, **1H**), 8,15 (d, $J = 7,7$ Hz, **2H**), 8,18 (d, $J = 7,8$ Hz, **2H**), 8,80 (s, **1H**), 8,86 (s, **1H**), 9,15 (d, $J = 7,9$ Hz, **1H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ , m.d.) 129 (22C), 124 (17C), 123 (3C), 122 (3C), 30 (2C), 23 (2C), 14 (2C), 13 (2C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3051, ν (CH_{ar}); 2955, ν (CH_{al}); 1596, ν (C = C-N); 1616, 1498, 1478, ν (C = C_{ar}); 1334, ν (C-N); 820, 748, 639, γ (C-H_{ar}). MS (APCI⁺, 25 V), m/z: 720,36 ([M-CH₃]⁺), (C₅₃H₄₄N₄, MM = 736,94 g/mol).



2-(2-etilheksil)-N⁶,N⁶,N⁹,N⁹-tetrakis(4-*tret*-butilfenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-6,9-diaminas (16). 0,2 g (0,35 mmol) 6,9-dibrom-2-(2-etilheksil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazolo, 0,14 g (0,81 mmol) difenilamino ir 0,2 g (2,1 mmol) *t*-BuONa tirpalas sausame toluene degazuojamas. Dedama 0,012 g

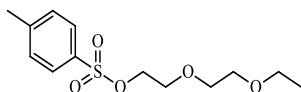
dipaladžio(0)tris(benziliden)acetono ir tri-*tret*-butilfosfino 0,003 g (0,0014 mmol, 0,1 M tirpalas toluene). Reakcija vykdoma apie 24 val. 110 °C temperatūroje, azoto atmosferoje, eiga sekant plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: toluenas). Pasibaigus reakcijai, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuntas toluenas. Gauta baltos spalvos miltelių pavidalo medžiaga. Išeiga – 38 proc. (0,1 g).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 0,77 (t, *J* = 7,3 Hz, **6H**, 2×CH₃), 1,10–1,15 (m, **4H**, -(CH₂)₂-), 1,59–1,70 (m, **2H**, -CH₂-), 1,80–1,90 (m, **3H**, -CH-CH₂-), 2,09 (s, **2H**, -CH₂-), 6,82 (s, **1H**), 6,92–7,08 (m, **10H**), 7,12 (d, *J* = 8,4 Hz, **4H**), 7,15–7,30 (m, **9H**), 7,43–7,56 (m, **3H**), 7,67 (s, **2H**), 7,90–8,05 (m, **2H**). **¹³C BMR** (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 160,141 (2C), 129 (36C), 121 (4C), 120,119,30 (2C), 28 (2C), 14 (2C), 13 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3060, ν (CH_{ar}); 2956, ν (CH_{al}); 1619, ν (C = C-N); 1585, 1564, 1492, ν (C = C_{ar}); 1345, ν (C-N); 817, 752, 662, γ (C-H_{ar}). **MS** (APCI⁺, 25 V), *m/z*: 726,39 ([M-CH₃]⁺), (C₅₃H₄₄N₄, MM = 740,98 g/mol).



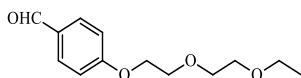
4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolis (17). 15 ml acto rūgšties ištirpinama 1 g (4,8 mmol) 9,10-fenantrachinono. Suberiama 0,59 g (4,8 mmol) 4-hidroksibenzaldehido, 3,7 g (48,0 mmol) amonio acetato ir 0,63 g (5,8 mmol) 4-aminofenolio. Reakcijos mišinys maišomas 2 val. 60 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsintas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos mažu kiekiu acto rūgšties ir metanolio, džiovinamos. Gaunama 1,5 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 78 proc.

¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 8,89 (dd, *J* = 19,6 Hz, *J* = 8,2 Hz, **2H**), 8,66 (dd, *J* = 8,0, *J* = 1,2 Hz, **1H**), 7,75 (dd, *J* = 11,0 Hz, *J* = 4,0 Hz, **1H**), 7,70–7,62 (m, **1H**), 7,53 (dd, *J* = 11,2 Hz, *J* = 4,2 Hz, **1H**), 7,48–7,39 (m, **4H**), 7,38 (dd, *J* = 11,2 Hz, *J* = 4,1 Hz, **1H**), 7,23–7,18 (m, **1H**), 7,05–6,98 (m, **2H**), 6,78–6,70 (m, **2H**). **¹³C BMR** (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 131 (5C), 129, 128 (3C), 127, 126 (2C), 125 (2C), 124, 121 (2C), 117 (3C), 115 (2C), 100 (2C), 89 (2C), 86. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3514, ν (OH); 3070, ν (CH_{ar}); 2924, ν (CH_{al}); 1610, ν (C = C-N); 1512, 1467, ν (C = C_{ar}); 1377, ν (C-N); 1241, ν (C-O-C); 757, 738, 725, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), *m/z*: 403,10([M+H]⁺), (C₂₇H₁₈N₂O₂, MM = 402,14 g/mol).



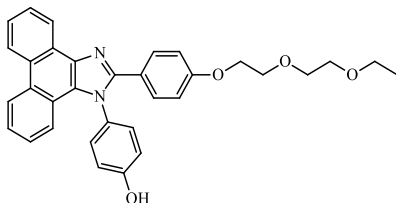
2-(2-etoksietoksi)etil-4-metilbenzensulfonatas buvo susintetintas pagal metodiką [194]. Gauta 3,76 g gelsvos spalvos klampaus skysčio. Išeiga – 87 proc.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3048, ν (CH_{ar}); 2975, ν (CH_{al}); 1594, 1495, 1452, ν (C = C_{ar}); 1354, ν (S = O); 1253, ν (C-O-C); 774,663, γ (C-H_{ar}).



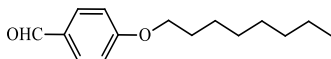
4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)benzaldehydas buvo sintetintas pagal metodiką [201]. Gauta 0,8 g gelsvos spalvos skysčio. Išeiga 84 proc.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3074, ν (CH_{ar}); 2972, ν (CH_{al}); 1686, ν (C = O); 1578, 1509, 1454, ν (C = C_{ar}); 1254, ν (C-O-C); 770, 640, γ (C-H_{ar}).



4-(2-(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (18). 7 ml acto rūgšties ištirpinama 0,5 g (2,4 mmol) 9,10-fenantrachinono. Suberiama 0,58 g (2,4 mmol) 4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)benzaldehydo, 1,85 g (24,0 mmol) amonio acetato ir 0,33 g (3,0 mmol) 4-aminofenolio. Reakcijos mišinys maišomas 1 val. 60 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėšinamas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas perkristalintas iš acetono ir heksano mišinio. Gaunama 0,7 g baltos spalvos kristalų. Išeiga – 56 proc.

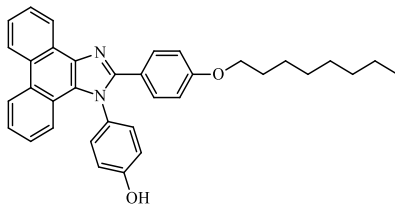
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 10,15 (s, **1H**), 8,87 (dd, *J* = 19,9 Hz, *J* = 8,3 Hz, **2H**), 8,66 (dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,3 Hz, **1H**), 7,78–7,71 (m, **1H**), 7,66 (ddd, *J* = 8,4 Hz, *J* = 7,1 Hz, *J* = 1,5 Hz, **1H**), 7,57–7,50 (m, **3H**), 7,47–7,41 (m, **2H**), 7,40–7,34 (m, **1H**), 7,20 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 1,0 Hz, **1H**), 7,04–6,98 (m, **2H**), 6,96–6,90 (m, **2H**), 4,09 (dd, *J* = 5,4 Hz, *J* = 3,8 Hz, **2H**), 3,75–3,68 (m, **2H**), 3,57 (dd, *J* = 5,9 Hz, *J* = 3,6 Hz, **2H**), 3,48 (dd, *J* = 6,0 Hz, *J* = 3,6 Hz, **2H**), 3,42 (k, *J* = 7,0 Hz, **2H**), 1,09 (t, *J* = 7,0 Hz, **3H**). **¹³C BMR** (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 159 (3C), 151, 137, 131 (4C), 130, 129, 128 (3C), 127 (2C), 126, 125 (2C), 124, 123 (2C), 122, 121, 117, 115 (2C), 70 (3C), 68, 66, 16. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3576, ν (OH); 3054, ν (CH_{ar}); 2972, ν (CH_{al}); 1611, ν (C = C-N); 1516, 1453, ν (C = C_{ar}); 1283, ν (C-N); 1248, ν (C-O-C); 833, 758, 724, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 519,34([M+H]⁺), (C₃₃H₃₀N₂O₄, MM = 518,22 g/mol).



4-(oktiloksi)benzaldehydas susintetintas pagal metodiką [195]. 4-hidroksibenzaldehydas (1 g, 8,19 mmol) ištirpinamas DMF (10 ml), beriama kalio karbonato (10,48 g, 81,9 mmol) ir sulašinama 1-bromoktano (1,7 ml, 9,8 mmol). Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje. Po 15 val. reakcijos mišinys vėšinamas iki kambario temperatūros, pilama distiliuoto vandens. Produktas ekstrahuojamas

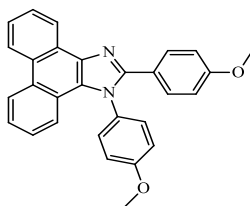
etilacetatu, gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (heksanas:etilacetatas = 2:1). Gaunama 2,1 g gelsvos spalvos skysčio. Išeiga – 92 proc.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3074, ν (CH_{ar}); 2926, ν (CH_{al}); 1691, ν (C = O); 1599, 1509, 1468, ν (C = C_{ar}); 1254, ν (C-O-C); 723, 638, γ (C-H_{ar}).



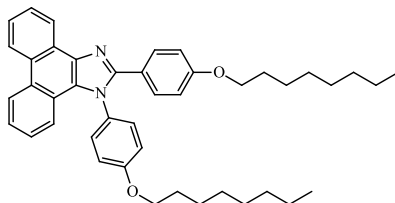
4-(2-(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (19). 7 ml acto rūgšties ištirpinama 0,5 g (2,4 mmol) 9,10-fenantrachinono. Suberiama 0,56 g (2,4 mmol) 4-(oktiloksi)benzaldehido, 1,85 g (24,0 mmol) amonio acetato ir 0,33 g (3,0 mmol) 4-aminofenolio. Reakcijos mišinys maišomas 1 val. 60 °C temperatūroje. Reakcijos mišinys atvėsinaamas, susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Gaunama 0,95 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 79 proc.

¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.) 10,17 (s, **1H**), 8,88 (dd, *J* = 19,8 Hz, *J* = 8,4 Hz, **2H**), 8,67 (dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,2 Hz, **1H**), 7,79–7,72 (m, **1H**), 7,70–7,62 (m, **1H**), 7,58–7,50 (m, **3H**), 7,47–7,41 (m, **2H**), 7,41–7,34 (m, **1H**), 7,21 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 0,9 Hz, **1H**), 7,06–6,98 (m, **2H**), 6,95–6,86 (m, **2H**), 3,95 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 1,74–1,62 (m, **2H**), 1,45–1,33 (m, **2H**), 1,33–1,20 (m, **8H**), 0,86 (dd, *J* = 9,1 Hz, *J* = 4,6 Hz, **3H**). **¹³C BMR** (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 151, 137, 131 (5C), 130, 129, 128 (3C), 127 (2C), 126, 125 (2C), 124, 123 (2C), 122, 121, 117 (2C), 115 (3C), 68, 32, 29 (3C), 26, 23, 14. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3582, ν (OH); 3053, ν (CH_{ar}); 2921, ν, (CH_{al}); 1609, ν (C=C-N); 1520, 1467, ν (C=C_{ar}); 1283, ν (C-N); 1248, ν (C-O-C); 840, 755, 722, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 506,66([M+H]⁺), (C₃₅H₃₄N₂O₂, MM = 505,14 g/mol).



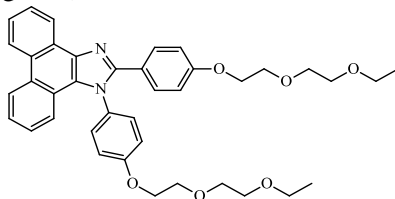
1,2-bis(4-metoksifenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (20). Į 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolio (0,10 g, 0,25 mmol) tirpalą dimetilformamide (2 ml) beriama 0,32 g (2,5 mmol) K₂CO₃ ir lėtai sulašinama 0,042 g (0,3 mmol) jodmetano. Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje. Po 20 val. reakcijos mišinys vėsinaamas iki kambario temperatūros, plaunamas vandeniu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kristalizacijos būdu, naudojant heksano ir etilacetato mišinį. Gaunama 0,08 g baltos spalvos kristalų. Išeiga – 73 proc. *T*_{lyd} = 199–201 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,91 (d, *J* = 7,8 Hz, **1H**), 8,79 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 8,72 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 7,76 (t, *J* = 7,4 Hz, **1H**), 7,70–7,63 (m, **1H**), 7,57 (t, *J* = 7,6 Hz, **2H**), 7,55–7,49 (m, **1H**), 7,42 (t, *J* = 6,0 Hz, **2H**), 7,34–7,25 (m, **2H**), 7,11 (t, *J* = 6,0 Hz, **2H**), 6,86 (d, *J* = 8,9 Hz, **2H**), 3,97 (s, **3H**), 3,83 (s, **3H**). **¹³C BMR** (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 160 (2C), 151, 131 (3C), 130 (2C), 129, 128, 127 (2C), 126 (2C), 125 (3C), 124, 123 (3C), 121, 115 (3C), 114 (2C), 56, 55. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3053, ν (CH_{ar}); 2967, ν (CH_{al}); 1608, ν (C = C-N); 1511, 1472, ν (C = C_{ar}); 1299, ν (C-N); 1249, ν (C-O-C); 764, 739, 728, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), *m/z*: 431,22 ([M+H]⁺), (C₂₉H₂₂N₂O₂, MM = 430,50 g/mol).



1,2-bis(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (21). Į 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolio (0,50 g, 1,2 mmol) tirpalą dimetilformamide (5 ml) beriama 3,18 g (24,8 mmol) K₂CO₃ ir lėtai sulašinama 0,56 g (2,9 mmol) 1-bromoktano. Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje. Po 20 val. reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros, plaunamas vandeniu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas:acetonas = 10:1). Gaunama 0,38 g baltos spalvos kristalų. Išėiga – 51 proc. *T*_{lyd} = 107-108 °C.

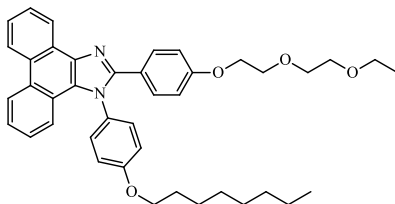
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 8,88 (dd, *J* = 20,6 Hz, *J* = 8,4 Hz, **2H**), 8,67 (d, *J* = 8,0 Hz, **1H**), 7,75 (t, *J* = 7,5 Hz, **1H**), 7,67 (t, *J* = 7,5 Hz, **1H**), 7,56 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 7,51 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 7,36 (t, *J* = 7,6 Hz, **1H**), 7,21–7,14 (m, **3H**), 6,90 (d, *J* = 8,6 Hz, **2H**), 4,10 (t, *J* = 6,3 Hz, **2H**), 3,96 (t, *J* = 6,3 Hz, **2H**), 1,84–1,75 (m, **2H**), 1,69 (dt, *J* = 14,4 Hz, *J* = 7,0 Hz, **2H**), 1,45–1,19 (m, **18H**), 0,87 (k, *J* = 6,8 Hz, **6H**). **¹³C BMR** (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 160 (2C), 151, 131 (4C), 130 (2C), 129, 128 (2C), 127, 126 (2C), 125 (3C), 124, 123 (3C), 121, 116 (2C), 114 (2C), 69, 68, 32 (2C), 30 (6C), 26 (2C), 23 (2C), 14 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3062, ν (CH_{ar}); 2924, ν (CH_{al}); 1610, ν (C = C-N); 1512, 1467, ν (C = C_{ar}); 1296, ν (C-N); 1247, ν (C-O-C); 757, 738, 725, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), *m/z*: 627,40([M+H]⁺), (C₄₃H₅₀N₂O₂, MM = 626,39 g/mol).



1,2-bis(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (22). Į 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolio (0,20 g, 0,50 mmol) tirpalą dimetilformamide (3 ml) beriama 0,16 g (1,2 mmol) K₂CO₃ ir lėtai

sulašinama 0,36 g (1,2 mmol) 2-(2-etoksietoksi)etil-4-metilbensulfonato. Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje. Po 20 val. reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros, plaunamas vandeniu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas:dichlormetanas = 1:2). Produktas gaunamas rekrystalizacijos būdu naudojant heksano ir dietileterio mišinį. Gaunama 0,18 g baltos spalvos kristalų. Išiga – 56 proc. $T_{lyd} = 108-110$ °C.

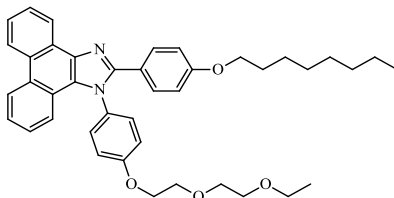
$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 8,88 (dd, $J = 20,2$ Hz, $J = 8,4$ Hz, **2H**), 8,67 (dd, $J = 8,0$ Hz, $J = 1,3$ Hz, **1H**), 7,78–7,72 (m, **1H**), 7,69–7,63 (m, **1H**), 7,60–7,54 (m, **2H**), 7,54–7,49 (m, **3H**), 7,40–7,34 (m, **1H**), 7,23–7,14 (m, **3H**), 6,95–6,90 (m, **2H**), 4,22 (dd, $J = 5,3$ Hz, $J = 3,5$ Hz, **2H**), 4,09 (dd, $J = 5,4$ Hz, $J = 3,8$ Hz, **2H**), 3,84–3,78 (m, **2H**), 3,72 (dd, $J = 5,3$ Hz, $J = 3,8$ Hz, **2H**), 3,65–3,60 (m, **2H**), 3,56 (dd, $J = 6,0$ Hz, $J = 3,6$ Hz, **2H**), 3,52 (dd, $J = 5,8$ Hz, $J = 3,7$ Hz, **2H**), 3,49–3,45 (m, **3H**), 3,43 (dd, $J = 8,6$ Hz, $J = 5,1$ Hz, **3H**), 1,10 (dt, $J = 10,8$ Hz, $J = 7,0$ Hz, **6H**). $^{13}\text{C BMR}$ (101 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 160, 159, 151, 137, 131 (4C), 129, 128 (3C), 127 (2C), 126, 125 (2C), 124, 123 (2C), 122, 121, 116 (2C), 115 (2C), 71, 70 (4C), 69 (2C), 68 (2C), 66 (3C). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3069, ν (CH_{ar}); 2867, ν (CH_{al}); 1610, ν (C = C-N); 1511, 1452, ν (C = C_{ar}); 1292, ν (C-N); 1250, ν (C-O-C); 834, 758, 735, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES^+ , 100 V), m/z : 635,30 ($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_6$, MM = 634,30 g/mol).



2-(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-1-(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolio (23). Į 4-(2-(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolio (0,20 g, 0,39 mmol) tirpalą dimetilformamide (3 ml) beriama 0,5 g (3,9 mmol) K_2CO_3 ir lėtai sulašinama 0,09 g (0,46 mmol) 1-bromoktano. Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje. Po 2 val. reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros, plaunamas vandeniu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas:etilacetatas = 2:1). Gaunama 0,22 g baltos spalvos miltelių. Išiga – 88 proc. $T_{lyd} = 118-119$ °C.

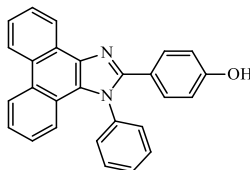
$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 8,88 (dd, $J = 20,6$ Hz, $J = 8,5$ Hz, **2H**), 8,67 (d, $J = 7,2$ Hz, **1H**), 7,76 (t, $J = 7,4$ Hz, **1H**), 7,67 (t, $J = 7,6$ Hz, **1H**), 7,54 (dd, $J = 14,4$ Hz, $J = 8,8$ Hz, **5H**), 7,36 (t, $J = 7,7$ Hz, **1H**), 7,17 (dd, $J = 8,0$ Hz, $J = 5,3$ Hz, **3H**), 6,93 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 4,09 (dd, $J = 8,9$ Hz, $J = 5,1$ Hz, **4H**), 3,76–3,69 (m, **2H**), 3,57 (dd, $J = 5,9$ Hz, $J = 3,7$ Hz, **2H**), 3,52–3,46 (m, **2H**), 3,43 (k, $J = 7,0$ Hz, **2H**), 1,84–1,73 (m, **2H**), 1,51–1,42 (m, **2H**), 1,31 (d, $J = 15,2$ Hz, **8H**), 1,09 (t, $J = 7,0$ Hz, **3H**), 0,88 (t, $J = 6,7$ Hz, **3H**). $^{13}\text{C BMR}$ (101 MHz, d_6 -DMSO, δ , m.d.): 151 (2C), 150 (2C), 137, 136, 135, 131 (3C), 128 (3C), 127 (2C),

126 (2C), 124 (2C), 123 (2C), 122, 121, 116, 115, 105, 104, 70 (2C), 69, 68 (3C), 66, 32, 29 (2C), 26, 23, 16, 14. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3063, ν (CH_{ar}); 2927, ν (CH_{al}); 1610, ν (C = C-N); 1514, 1467, ν (C = C_{ar}); 1293, ν (C-N); 1250, ν (C-O-C); 838, 757, 736, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 631,44([M+H]⁺), (C₄₁H₄₆N₂O₄, MM = 630,35 g/mol).



1-(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-2-(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (24). Į 4-(2-(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolio (0,50 g, 1,0 mmol) tirpalą dimetilformamide (3 ml) beriama 0,15 g (1,2 mmol) K₂CO₃ ir lėtai sulašinama 0,36 g (1,2 mmol) 2-(2-etoksietoksi)etil-4-metilbensensulfonato. Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje. Po 25 val. reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros, plaunamas vandeniu. Susidariusi emulsija ekstrahuojama etilacetatu. Tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas:etilacetatas = 3:1). Gaunama 0,36 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 57 proc. T_{lyd} = 114–115 °C.

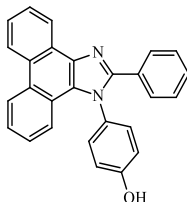
¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.): 8,90 (dd, J = 20,5 Hz, J = 8,4 Hz, **2H**), 8,67 (dd, J = 7,9 Hz, J = 1,3 Hz, **1H**), 7,81–7,74 (m, **2H**), 7,71–7,64 (m, **1H**), 7,59 (d, J = 8,9 Hz, **2H**), 7,56 (d, J = 8,3 Hz, **1H**), 7,54–7,51 (m, **2H**), 7,39 (t, J = 8,1 Hz, **1H**), 7,25–7,20 (m, **2H**), 7,19–7,15 (m, **1H**), 6,94–6,90 (m, **2H**), 4,26–4,22 (m, **2H**), 3,97 (t, J = 6,5 Hz, **2H**), 3,85–3,81 (m, **2H**), 3,64 (dd, J = 6,1 Hz, J = 3,5 Hz, **2H**), 3,56–3,52 (m, **2H**), 3,47 (k, J = 7,0 Hz, **2H**), 1,69 (dd, J = 14,5 Hz, J = 6,6 Hz, **2H**), 1,40 (s, **2H**), 1,26 (t, J = 10,6 Hz, **8H**), 1,16–1,09 (m, **3H**), 0,90–0,83 (m, **3H**). **¹³C BMR** (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 160 (2C), 151, 132, 131 (2C), 130 (2C), 129, 128 (2C), 127 (2C), 126, 125 (2C), 124, 123 (3C), 121 (2C), 116 (2C), 114 (3C), 71, 70 (2C), 68 (2C), 67, 32, 29 (3C), 26, 23, 15, 14. **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3079, ν (CH_{ar}); 2928, ν (CH_{al}); 1609, ν (C = C-N); 1515, 1469, ν (C = C_{ar}); 1295, ν (C-N); 1253, ν (C-O-C); 761, 736, 726, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 631,44([M+H]⁺), (C₄₁H₄₆N₂O₄, MM = 630,35 g/mol).



4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenolis (25). 25 ml acto rūgšties ištirpinama 2 g (9,6 mmol) 9,10-fenantrachinono. Suberiama 7,39 g (96 mmol) amonio acetato, 1,17 g (9,6 mmol) 4-hidroksibenzaldehido ir įlašinama 1,07 g (11,5 mmol) anilino. Reakcijos mišinys maišomas 60 °C temperatūroje. Po valandos

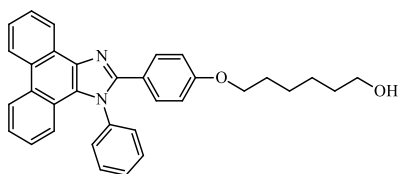
mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir susidariusios baltos nuosėdos filtruojamos, praplaunamos acetonu, džiovinamos. Gaunama 2,8 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 76 proc.

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 9,88 (pl. s, **1H**, -OH), 8,93 (d, *J* = 8,4 Hz, **1H**), 8,88 (d, *J* = 8,1 Hz, **1H**), 8,69 (dd, *J* = 7,9 Hz, *J* = 1,1 Hz, **1H**), 7,83–7,65 (m, **7H**), 7,55 (t, *J* = 7,5 Hz, **1H**), 7,44–7,38 (m, **2H**), 7,33 (t, *J* = 7,6 Hz, **1H**), 7,07 (d, *J* = 7,70 Hz, **1H**), 6,76–6,70 (m, **2H**). **¹³C BMR** (75 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 159, 152, 139, 137, 131 (4C), 130 (2C), 129, 128 (2C), 127, 126 (3C), 125 (2C), 124 (2C), 123 (2C), 122, 121, 116 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3049, ν (OH); 2587, ν (CH_{ar}); 1617, 1526, 1489, 1447, ν (C = C); 1350, 1168, 1035, ν (C-N, C = N); 1277, 1241, ν (C_{ar}OH); 841, 750, 719, γ (CH_{ar}). **MS** (APCI⁺), *m/z*: 387 ([M+H]⁺), (C₂₇H₁₈N₂O, MM = 386,1 g/mol).



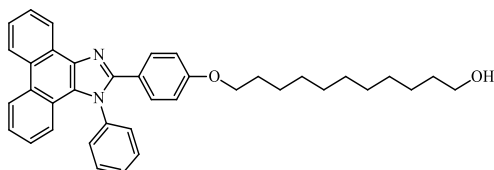
4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (26). 15 ml acto rūgštis ištirpinama 2 g (9,6 mmol) 9,10-fenantrachinono. Į mišinį leidžiama argono dujų. Suberiama 7,39 g (96 mmol) amonio acetato, 1,27 g (11,5 mmol) 4-aminofenolio ir įlašinama 1,02 g (9,6 mmol) benzaldehido. Reakcijos mišinys maišomas 1,5 val. 60 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai, mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir lašinamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, praplaunamos metanoliu, džiovinamos. Produktas ištirpintas dichlormetane ir filtruojamas per ploną silikagelio sluoksnį. Gaunama 3 g baltos spalvos kristalų. Išeiga 81 proc.

¹H BMR (400 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.) 10,17 (s, **1H**), 8,92 (d, *J* = 8,2 Hz, **1H**), 8,87 (d, *J* = 8,4 Hz, **1H**), 8,69 (dd, *J* = 8,0 Hz, *J* = 1,2 Hz, **1H**), 7,79–7,74 (m, **1H**), 7,67 (ddd, *J* = 9,2 Hz, *J* = 5,3 Hz, *J* = 1,8 Hz, **1H**), 7,65–7,61 (m, **2H**), 7,59–7,53 (m, **1H**), 7,49–7,44 (m, **2H**), 7,41–7,37 (m, **4H**), 7,23 (dd, *J* = 8,3 Hz, *J* = 0,9 Hz, **1H**), 7,04–6,99 (m, **2H**). **¹³C BMR** (101 MHz, d₆-DMSO, δ, m.d.) 159, 151, 137, 131 (3C), 130 (3C), 129 (4C), 128 (3C), 127 (2C), 126 (2C), 125, 124, 123, 122, 121, 117 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3377, ν (OH); 2942, ν (CH_{ar}); 1611, 1518, 1455, ν (C = C); 1350, 1162, ν (C-N, C = N); 1272, 1244, ν (C_{ar}OH); 842, 749, 697, γ (CH_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), *m/z*: 387,14([M+H]⁺), (C₂₇H₁₈N₂O, MM = 386,14 g/mol).



6-(4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenoksi)heksan-1-olis (27). Į 4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenolio (0,5 g, 1,3 mmol) ir 6-brom-1-heksanolio (0,23 g, 1,3 mmol) tirpalą dimetilformamide (4 ml) beriama K_2CO_3 (1,66 g, 13 mmol). Reakcija vykdoma argono atmosferoje 50 °C temperatūroje 2 val. Po to reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir metanoliumi. Gauta 0,59 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 94 proc.

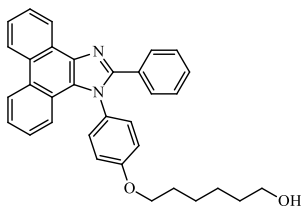
1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.) 8,90 (d, $J = 7,8$ Hz, **1H**), 8,79 (d, $J = 8,4$ Hz, **1H**), 8,72 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 7,76 (t, $J = 7,4$ Hz, **1H**), 7,66 (t, $J = 7,0$ Hz, **1H**), 7,59–7,48 (m, **4H**), 7,41 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 7,34–7,24 (m, **3H**), 7,08 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 6,84 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 4,10 (t, $J = 6,5$ Hz, **2H**), 3,97 (t, $J = 6,4$ Hz, **2H**), 3,70 (dt, $J = 17,0$ Hz, $J = 6,4$ Hz, **4H**), 1,91 (dd, $J = 13,8$ Hz, $J = 7,3$ Hz, **2H**), 1,80 (dd, $J = 14,1$ Hz, $J = 6,7$ Hz, **2H**). ^{13}C BMR (101 MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.) 160 (2C), 131 (4C), 130 (3C), 128 (2C), 127, 126, 125 (3C), 124, 123 (3C), 121, 116 (3C), 114 (3C), 29 (2C), 26 (4C). IR, KBr, (cm^{-1}): 3288, ν (OH); 3058, ν (CH_{ar}); 2932, ν (CH_{al}); 1609, ν (C = C-N); 1518, 1468, ν (C = C_{ar}); 1287, ν (C-N); 1254, ν (C-O-C); 840, 754, 721, γ (C- H_{ar}). MS (ES^+ , 100 V), m/z: 487,35([M+H] $^+$), ($C_{33}H_{30}N_2O_2$, MM = 486,60 g/mol).



11-(4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenoksi)undekan-1-olis (28). Į 4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenolio (1 g, 2,6 mmol) ir 11-brom-1-undekanolio (0,76 g, 3,0 mmol) tirpalą dimetilformamide (15 ml) beriama K_2CO_3 (2,6 g, 20 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 3 val. Po to reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu, džiovinamos. Gauta 1,8 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 84 proc.

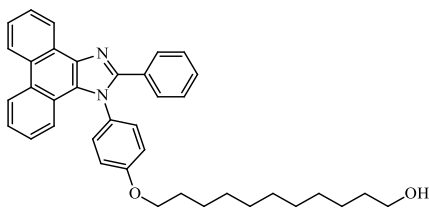
1H BMR (700 MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.): 9,08 (s, **1H**), 8,77 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 8,71 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 7,78 (t, $J = 7,4$ Hz, **1H**), 7,65 (ddd, $J = 25,1$ Hz, $J = 15,2$ Hz, $J = 7,2$ Hz, **4H**), 7,57–7,50 (m, **5H**), 7,31–7,26 (m, **2H**), 7,14 (d, $J = 8,2$ Hz, **1H**), 6,82 (d, $J = 9,2$ Hz, **2H**), 3,94 (t, $J = 6,5$ Hz, **2H**), 3,64 (td, $J = 6,6$ Hz, $J = 2,2$ Hz, **2H**), 1,79–1,73 (m, **2H**), 1,58–1,53 (m, **2H**), 1,45–1,39 (m, **2H**), 1,34–1,26 (m, **12H**). ^{13}C BMR (176 MHz, $CDCl_3$, δ , m.d.): 131 (3C), 130 (4C), 129 (3C), 128 (4C), 126 (3C), 125, 124 (2C), 123 (2C), 121 (2C), 114 (3C), 68, 63, 33, 30, 29

(5C), 26 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3282, ν (OH); 3063, ν (CH_{ar}); 2919, ν (CH_{al}); 1608, ν (C = C-N); 1520, 1470, ν (C = C_{ar}); 1284, ν (C-N); 1250, ν (C-O-C); 840, 755, 720, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 557,4([M+H]⁺), (C₃₈H₄₀N₂O₂, MM = 556,3 g/mol).



6-(4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenoksi)heksan-1-olis (29). Į 4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolio (0,7 g, 2 mmol) ir 6-brom-1-heksanolio (0,39 g, 2,2 mmol) tirpalą dimetilformamide (6 ml) beriama K₂CO₃ (2,56 g, 20 mmol). Reakcija vykdoma argono atmosferoje 50 °C temperatūroje 7 val. Po to reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu. Kristalinasi iš metanolio. Gauta 0,35 g baltos spalvos kristalų. Išeiga – 39 proc.

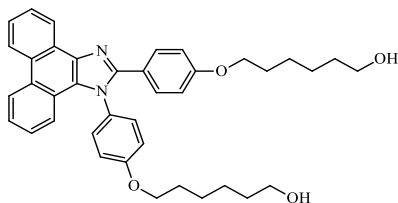
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 8,91 (d, *J* = 7,8 Hz, **1H**), 8,76 (dd, *J* = 25,3 Hz, *J* = 8,3 Hz, **2H**), 7,76 (t, *J* = 7,4 Hz, **1H**), 7,70–7,61 (m, **3H**), 7,57–7,49 (m, **1H**), 7,42 (t, *J* = 7,3 Hz, **2H**), 7,37–7,27 (m, **5H**), 7,07 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 4,08 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 3,71 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 1,95–1,86 (m, **2H**), 1,71–1,62 (m, **2H**), 1,62–1,44 (m, **5H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 160, 151, 130 (3C), 129 (5C), 128 (3C), 127 (2C), 126 (2C), 125, 124, 123 (4C), 121, 116 (3C), 68, 63, 33, 29, 26 (2C). **IR**, KBr, (cm⁻¹): 3275, ν (OH); 3061, ν (CH_{ar}); 2932, ν (CH_{al}); 1607, ν (C = C-N); 1512, 1470, ν (C = C_{ar}); 1295, ν (C-N); 1246, ν (C-O-C); 840, 758, 725, γ (C-H_{ar}). **MS** (ES⁺, 100 V), m/z: 487,33([M+H]⁺), (C₃₃H₃₀N₂O₂, MM = 486,60 g/mol).



11-(4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenoksi)undekan-1-olis (30). Į 4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolio (1 g, 2,6 mmol) ir 11-brom-1-undekanolio (0,76 g, 3,0 mmol) tirpalą dimetilformamide (10 ml) beriama K₂CO₃ (2,56 g, 20 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 5 val. Po to reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Ekstrahuojama dichlormetanu. Organinis tirpalas džiovinamas Na₂CO₃ tirpiklis nudistiliuojamas. Gauta 1,06 g baltos spalvos miltelių. Išeiga – 74 proc.

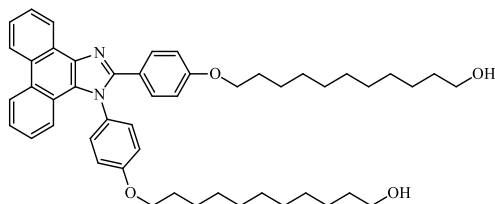
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 8,82–8,78 (m, **1H**), 8,69 (d, *J* = 8,4 Hz, **1H**), 8,62 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 7,68–7,62 (m, **1H**), 7,59–7,50 (m, **3H**), 7,43 (ddd,

$J = 10,5$ Hz, $J = 5,8$ Hz, $J = 2,8$ Hz, **1H**), 7,30 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 7,26–7,19 (m, **6H**), 6,97 (d, $J = 8,8$ Hz, **2H**), 3,98 (td, $J = 6,7$ Hz, $J = 2,1$ Hz, **2H**), 3,59–3,52 (m, **2H**), 1,83–1,74 (m, **2H**), 1,50–1,40 (m, **4H**), 1,25 (s, **10H**), 0,87–0,79 (m, **2H**). ^{13}C **BMR** (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 160, 151, 137, 131 (2C), 130 (3C), 129 (4C), 128 (4C), 127, 126 (2C), 125, 124, 123 (2C), 121, 116 (3C), 69 (2C), 63 (3C), 33 (2C), 26 (4C). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3322, ν (OH); 3074, ν (CH_{ar}); 2923, ν (CH_{al}); 1610, ν (C=C-N); 1515, 1471, ν (C=C $_{\text{ar}}$); 1299, ν (C-N); 1250, ν (C-O-C); 839, 751, 722, γ (C-H $_{\text{ar}}$). **MS** (ES^+ , 100 V), m/z : 557,30($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{38}\text{H}_{40}\text{N}_2\text{O}_2$, MM = 556,31 g/mol).



1,2-bis(6-(4-feniloksi)heksan-1-olil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (31). Į 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolio (0,5 g, 1,2 mmol) ir 6-brom-1-heksanolio (0,44 g, 2,4 mmol) tirpalą dimetilformamide (5 ml) beriama K_2CO_3 (3,07 g, 24 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 20 val. Po to reakcijos mišinys vėsinamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir metanoliumi. Gauta 0,65 g baltos spalvos miltelių. Išėja 90 proc.

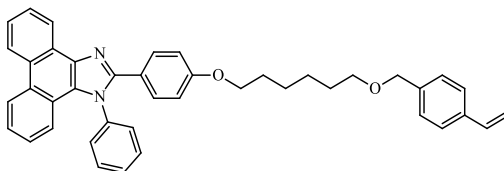
^1H **BMR** (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 8,78 (d, $J=7,9$ Hz, **1H**), 8,67 (d, $J=8,4$ Hz, **1H**), 8,61 (d, $J=8,3$ Hz, **1H**), 7,64 (dd, $J=13,4$ Hz, $J=5,9$ Hz, **1H**), 7,55 (dd, $J=11,2$ Hz, $J=4,1$ Hz, **1H**), 7,47–7,37 (m, **4H**), 7,29 (d, $J=8,8$ Hz, **2H**), 7,22–7,15 (m, **3H**), 6,96 (d, $J=8,8$ Hz, **2H**), 6,72 (d, $J=8,8$ Hz, **2H**), 3,97 (t, $J=6,5$ Hz, **2H**), 3,85 (t, $J=6,5$ Hz, **2H**), 3,63–3,52 (m, **4H**), 1,84–1,75 (m, **2H**), 1,71–1,64 (m, **2H**), 1,60–1,36 (m, **12H**). ^{13}C **BMR** (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.) 160 (2C), 151, 137, 131 (5C), 130 (3C), 129, 128 (2C), 127 (3C), 126, 125 (2C), 124, 123 (4C), 121, 29 (4C), 26 (8C). **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3294, ν (OH); 3062, ν (CH_{ar}); 2934, ν , (CH_{al}); 1607, ν (C=C-N); 1514, 1467, ν (C=C $_{\text{ar}}$); 1294, ν (C-N); 1252, ν (C-O-C); 837, 753, 723, γ (C-H $_{\text{ar}}$). **MS** (ES^+ , 100 V), m/z : 603,39($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$, MM=602,76 g/mol).



1,2-bis(11-(4-feniloksi)undekan-1-olil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (32). Į 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolio (0,5 g, 1,2 mmol) ir 11-brom-undekanolio (0,72 g, 2,9 mmol) tirpalą dimetilformamide (10 ml) beriamas K_2CO_3 (3,07 g, 24 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 1 val. Po to

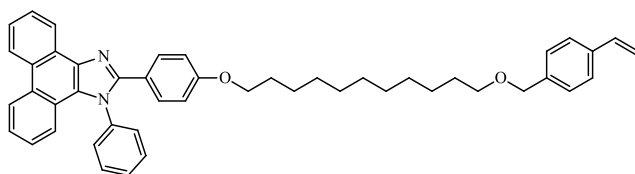
reakcijos mišinys vėsinaamas iki kambario temperatūros ir pilamas į vandenį. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir metanoliu. Gauta 0,72 g baltos spalvos miltelių. Išeiga 81 proc.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,87 (d, *J* = 7,7 Hz, **1H**), 8,73 (dd, *J* = 25,2 Hz, *J* = 8,4 Hz, **2H**), 7,73 (t, *J* = 7,4 Hz, **1H**), 7,67–7,60 (m, **1H**), 7,56–7,46 (m, **3H**), 7,38 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 7,32–7,23 (m, **3H**), 7,06 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 6,82 (d, *J* = 8,9 Hz, **2H**), 4,06 (k, *J* = 6,6 Hz, **2H**), 3,94 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 3,63 (dt, *J* = 6,5 Hz, *J* = 4,2 Hz, **6H**), 3,40 (t, *J* = 6,9 Hz, **1H**), 1,87 (ddd, *J* = 15,0 Hz, *J* = 9,2 Hz, *J* = 4,6 Hz, **3H**), 1,80–1,71 (m, **3H**), 1,58–1,54 (m, **5H**), 1,33–1,27 (m, **22H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.) 159,84 (2C), 131 (3C), 130 (3C), 129, 128, 127 (2C), 126, 125 (2C), 124, 123 (3C), 121, 116 (2C), 114 (4C), 33 (4C), 30 (8C), 29 (2C), 26 (8C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3351, ν (OH); 3078, ν (CH_{ar}); 2921, ν (CH_{al}); 1608, ν (C = C-N); 1516, 1467, ν (C = C_{ar}); 1296, ν (C-N); 1253, ν (C-O-C); 837, 752, 722, γ (C-H_{ar}). MS (ES⁺, 100 V), m/z: 743,57([M+H]⁺), (C₄₉H₆₂N₂O₄, MM = 742,47 g/mol).



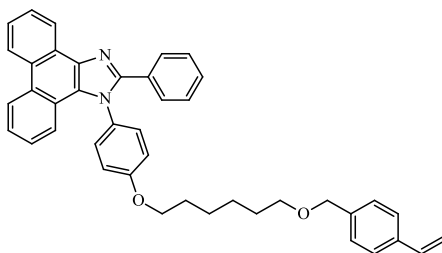
1-fenil-2-(4-((6-((4-vinilbenzil)oksi)heksil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (33). 6-(4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenoksi)heksan-1-olis (0,5 g, 1 mmol) ir NaH (0,1 g, 4 mmol) ištirpinami sausame DMF (12 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant į reakcijos mišinį lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,19 g, 1,2 mmol). Temperatūra keliama iki 60 °C. Po 5 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuoto vandens ir produktas ekstrahuojamas dichlormetanu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas. Gauta geltonos spalvos alyvos pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas:heksanas = 1:3. Gauta 0,27 g baltų miltelių. Išeiga – 45 proc.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,93 (d, *J* = 7,7 Hz, **1H**), 8,79 (d, *J* = 8,4 Hz, **1H**), 8,73 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 7,77 (t, *J* = 7,5 Hz, **1H**), 7,65 (dt, *J* = 18,9 Hz, *J* = 6,4 Hz, **4H**), 7,57–7,48 (m, **5H**), 7,42 (d, *J* = 7,9 Hz, **2H**), 7,34–7,25 (m, **3H**), 7,19 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 6,82 (d, *J* = 8,7 Hz, **2H**), 6,74 (dd, *J* = 17,6 Hz, *J* = 10,9 Hz, **1H**), 5,77 (d, *J* = 17,6 Hz, **1H**), 5,26 (d, *J* = 10,9 Hz, **1H**), 4,52 (s, **2H**), 3,95 (t, *J* = 6,4 Hz, **2H**), 3,50 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 1,86–1,75 (m, **2H**), 1,71–1,62 (m, **2H**), 1,48 (d, *J* = 3,4 Hz, **4H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 160, 139, 138, 137 (2C), 131 (2C), 130 (4C), 129 (3C), 128 (3C), 127 (2C), 126 (5C), 125, 124, 123 (3C), 121 (2C), 114 (4C), 73, 70, 68, 30, 29, 26 (2C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3057, ν (CH_{ar}); 2930 (CH_{al}); 1609 (C = C-N); 1515, 1466 (C = C_{ar}); 1291 (C-N); 1247 (C-O-C); 986, 920 (C = C_{al}), 826, 755, 724 (C-H_{ar}). MS (ES⁺, 100 V), m/z: 603,37 ([M+H]⁺), (C₄₂H₃₈N₂O₂, MM = 602,76 g/mol).



1-fenil-2-(4-((11-(4-vinilbenziloksi)undecil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (34). 11-(4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenoksi)undekan-1-olis (0,5 g, 0,89 mmol) ir *t*-BuOK (0,1 g, 0,89 mmol) ištirpinami sausame THF (12 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant į reakcijos mišinį, lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,16 g, 1 mmol). Temperatūra keliama iki 50 °C. Po 5 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuoto vandens (50 ml) ir produktas ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas, gauta geltonos spalvos alyvos pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas:heksanas = 1:3. Gauta 0,52 g baltų kristalų. Išeiga – 72 proc. $T_{\text{lyd}} = 96\text{--}99\text{ }^{\circ}\text{C}$.

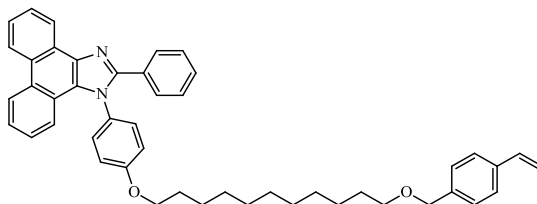
^1H BMR (700 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,76 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 8,70 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 7,78–7,73 (m, **1H**), 7,68–7,64 (m, **1H**), 7,64–7,62 (m, **1H**), 7,62–7,58 (m, **2H**), 7,53–7,49 (m, **5H**), 7,38 (d, $J = 8,1$ Hz, **2H**), 7,29 (d, $J = 8,1$ Hz, **2H**), 7,26–7,24 (m, **1H**), 7,17–7,12 (m, **1H**), 6,81 (t, $J = 5,8$ Hz, **2H**), 5,73 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 0,6$ Hz, **1H**), 5,24–5,20 (m, **1H**), 5,01 (k, $J = 5,5$ Hz, **1H**), 4,48 (s, **2H**), 3,92 (t, $J = 6,6$ Hz, **2H**), 3,47–3,43 (m, **2H**), 1,78–1,72 (m, **2H**), 1,64–1,57 (m, **2H**), 1,45–1,39 (m, **2H**), 1,37–1,31 (m, **8H**), 1,25–1,22 (m, **4H**). **^{13}C BMR** (176 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 138, 137 (2C), 131 (2C), 130 (3C), 129 (3C), 128 (4C), 127, 126 (4C), 125, 124, 123 (3C), 121, 114 (3C), 104, 73, 70, 68, 64, 30 (6C), 29 (2C), 26 (2C), 18, 15. **IR**, KBr, (cm^{-1}): 3086 (CH_{ar}); 2927 (CH_{al}); 1609 (C = C-N); 1513, 1452 (C = C_{ar}); 1311 (C-N); 1250 (C-O-C); 989, 907 (C = C_{al}), 840, 755, 720 (C- H_{ar}). **MS** (ES^+ , 100 V), m/z : 673,6($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{46}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_2$, MM = 672,9 g/mol).



2-fenil-1-(4-((6-((4-vinilbenzil)oksi)heksil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (35). 6-(4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenoksi)heksan-1-olis (0,5 g, 1 mmol) ir NaH (0,1 g, 4 mmol) ištirpinami sausame DMF (5 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant, į reakcijos mišinį lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,19 g, 1,2 mmol). Temperatūra keliama iki 60 °C. Po 24 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuoto vandens ir produktas ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas, gauta geltonos spalvos alyvos pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas

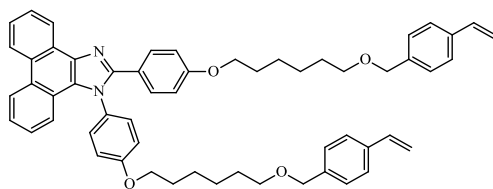
etilacetatas:heksanas = 1:3. Perkristalinta iš eliuento. Gauta 0,53 g baltų kristalų. Išeiga – 86 proc. T_{lyd} = 128–131 °C.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,93 (d, J = 7,8 Hz, **1H**), 8,79 (d, J = 8,4 Hz, **1H**), 8,73 (d, J = 8,3 Hz, **1H**), 7,77 (t, J = 7,2 Hz, **1H**), 7,70–7,63 (m, **3H**), 7,54 (ddd, J = 8,3 Hz, J = 6,4 Hz, J = 1,9 Hz, **1H**), 7,42 (t, J = 8,3 Hz, **4H**), 7,36–7,27 (m, **7H**), 7,07 (d, J = 8,8 Hz, **2H**), 6,74 (dd, J = 17,6 Hz, J = 10,9 Hz, **1H**), 5,77 (d, J = 17,6 Hz, **1H**), 5,25 (d, J = 10,9 Hz, **1H**), 4,54 (s, **2H**), 4,08 (t, J = 6,5 Hz, **2H**), 3,54 (t, J = 6,5 Hz, **2H**), 1,95–1,87 (m, **2H**), 1,77–1,68 (m, **2H**), 1,55 (m, **4H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 160, 151, 138, 137 (2C), 131 (2C), 130 (2C), 129 (5C), 128 (5C), 127 (2C), 126 (4C), 125, 124 (2C), 123 (3C), 121, 116 (2C), 114, 73, 70, 68, 30, 29, 26 (2C). IR, KBr, (cm^{-1}): 3055, ν (CH_{ar}); 2934 (CH_{al}); 1609 ($\text{C}=\text{C}-\text{N}$); 1514, 1455 ($\text{C}=\text{C}_{ar}$); 1297 ($\text{C}-\text{N}$); 1255 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 990, 898 ($\text{C}=\text{C}_{al}$), 835, 754, 723 ($\text{C}-\text{H}_{ar}$). MS (ES^+ , 100 V), m/z : 603,35($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{42}\text{H}_{38}\text{N}_2\text{O}_2$, MM = 602,76 g/mol).



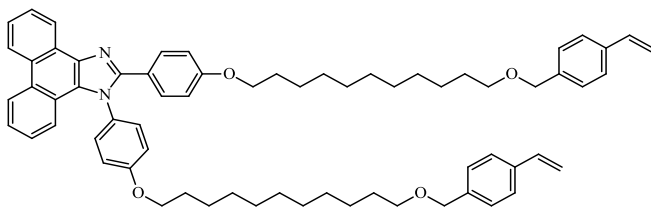
2-fenil-1-(4-((11-((4-vinilbenzil)oksi)undecil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (36). 11-(4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenoksi)undekan-1-olis (0,5 g, 0,89 mmol) ir *t*-BuOK (0,09 g, 0,89 mmol) ištirpinami sausame THF (12 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant, į reakcijos mišinį lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,17 g, 1,1 mmol). Temperatūra keliama iki 50 °C. Po 5 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuotas vandens ir produktas ekstrahuojamas chloroformu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas, gauta geltonos spalvos alyvos pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas:heksanas = 1:3. Gauta 0,57 g baltų miltelių. Išeiga – 94 proc.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,95 (s, **1H**), 8,80 (d, J = 8,4 Hz, **1H**), 8,73 (d, J = 8,4 Hz, **1H**), 7,77 (t, J = 7,4 Hz, **1H**), 7,70–7,63 (m, **3H**), 7,54 (t, J = 7,4 Hz, **1H**), 7,41 (d, J = 8,0 Hz, **4H**), 7,37–7,27 (m, **9H**), 7,09 (d, J = 7,8 Hz, **2H**), 6,74 (dd, J = 17,5 Hz, J = 10,7 Hz, **1H**), 5,76 (d, J = 17,6 Hz, **1H**), 5,25 (d, J = 10,9 Hz, **1H**), 4,52 (s, **2H**), 4,09 (t, J = 6,3 Hz, **2H**), 3,49 (t, J = 6,5 Hz, **2H**), 1,94–1,85 (m, **3H**), 1,64 (dd, J = 13,6 Hz, J = 6,7 Hz, **3H**), 1,59–1,50 (m, **3H**), 1,41 (s, **3H**), 0,94–0,85 (m, **6H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 160, 158 (3C), 137 (4C), 135, 134, 130 (5C), 129 (2C), 128 (5C), 127, 126 (4C), 125, 124, 123, 121, 120, 116 (2C), 114, 73, 71, 69, 30 (5C), 29 (2C), 26 (2C). IR, KBr, (cm^{-1}): 3054, ν (CH_{ar}); 2924 (CH_{al}); 1609 ($\text{C}=\text{C}-\text{N}$); 1514, 1456 ($\text{C}=\text{C}_{ar}$); 1299 ($\text{C}-\text{N}$); 1250 ($\text{C}-\text{O}-\text{C}$); 985, 905 ($\text{C}=\text{C}_{al}$), 822, 751, 722 ($\text{C}-\text{H}_{ar}$). MS (ES^+ , 100 V), m/z : 673,44($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{47}\text{H}_{48}\text{N}_2\text{O}_2$, MM = 672,37 g/mol).



1,2-bis(4-((6-((4-vinilbenzil)oksi)heksil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (37). 1,2-bis(6-(4-feniloksi)heksan-1-olil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (0,5 g, 0,83 mmol) ir NaH (0,16 g, 6,6 mmol) ištirpinami sausame DMF (10 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant, į reakcijos mišinį lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,28 g, 1,8 mmol). Temperatūra keliama iki 60 °C. Po 24 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuoto vandens ir produktas ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas, gauta geltonos spalvos alyvos pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas:heksanas = 1:3. Gauta 0,48 g baltų miltelių. Išeiga – 69 proc.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 8,93 (d, *J* = 7,5 Hz, **1H**), 8,79 (d, *J* = 8,4 Hz, **1H**), 8,73 (d, *J* = 8,3 Hz, **1H**), 7,76 (t, *J* = 7,4 Hz, **1H**), 7,67 (t, *J* = 7,2 Hz, **1H**), 7,60–7,49 (m, **3H**), 7,45–7,38 (m, **6H**), 7,31 (dt, *J* = 11,4 Hz, *J* = 6,2 Hz, **6H**), 7,08 (d, *J* = 8,7 Hz, **2H**), 6,84 (d, *J* = 8,8 Hz, **2H**), 6,74 (ddd, *J* = 17,5 Hz, *J* = 10,9 Hz, *J* = 1,3 Hz, **2H**), 5,76 (d, *J* = 17,6 Hz, **2H**), 5,25 (d, *J* = 10,9 Hz, **2H**), 4,53 (d, *J* = 9,8 Hz, **4H**), 4,09 (t, *J* = 6,4 Hz, **2H**), 3,96 (t, *J* = 6,5 Hz, **2H**), 3,52 (dt, *J* = 16,4 Hz, *J* = 6,5 Hz, **4H**), 1,90 (dd, *J* = 13,8 Hz, *J* = 6,6 Hz, **2H**), 1,82–1,77 (m, **2H**), 1,75–1,65 (m, **4H**), 1,56 (dd, *J* = 12,0 Hz, *J* = 9,5 Hz, **4H**), 1,50–1,46 (m, **4H**). ¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃, δ, m.d.): 160 (2C), 151, 138, 137 (3C), 131 (4C), 130 (3C), 129, 128 (6C), 127 (2C), 126 (5C), 125 (3C), 124, 123 (3C), 121, 116 (2C), 114 (4C), 73 (2C), 70 (2C), 68 (2C), 30 (3C), 29 (2C), 26 (4C). IR, KBr, (cm⁻¹): 3051, ν (CH_{ar}); 2928 (CH_{al}); 1607 (C = C-N); 1515, 1464 (C = C_{ar}); 1297 (C-N); 1252 (C-O-C); 991, 904 (C = C_{al}), 834, 751, 723 (C-H_{ar}). MS (ES⁺, 100 V), m/z: 835,55([M]⁺), (C₅₇H₅₈N₂O₄, MM = 835,08 g/mol).



1,2-bis(4-((11-((4-vinilbenzil)oksi)undecil)oksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (38). 1,2-bis(11-(4-feniloksi)undekan-1-olil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazolas (0,5 g, 0,67 mmol) ir NaH (0,09 g, 5 mmol) ištirpinami sausame DMF (12 ml) argono atmosferoje. Intensyviai maišant, į reakcijos mišinį lašinama 4-vinilbenzilo chlorido (0,23 g, 1,5 mmol). Temperatūra keliama iki 60 °C. Po 24 val. į reakcijos mišinį pilama distiliuoto vandens ir produktas ekstrahuojamas etilacetatu. Po ekstrakcijos organinis tirpiklis nudistiliuojamas, gauta geltonos spalvos alyvos

pavidalo medžiaga gryninama kolonėlinės chromatografijos metodu, eliuentas etilacetatas:heksanas = 1:3. Gauta 0,36 g baltų miltelių. Išeiga – 55 proc.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 8,93 (d, $J = 7,6$ Hz, **1H**), 8,79 (d, $J = 8,4$ Hz, **1H**), 8,73 (d, $J = 8,3$ Hz, **1H**), 7,76 (t, $J = 7,4$ Hz, **1H**), 7,67 (t, $J = 7,5$ Hz, **1H**), 7,60–7,49 (m, **3H**), 7,41 (d, $J = 7,0$ Hz, **6H**), 7,35–7,27 (m, **6H**), 7,09 (d, $J = 8,7$ Hz, **2H**), 6,85 (d, $J = 8,7$ Hz, **2H**), 6,74 (dd, $J = 17,6$ Hz, $J = 10,9$ Hz, **2H**), 5,76 (d, $J = 17,6$ Hz, **2H**), 5,25 (d, $J = 10,9$ Hz, **2H**), 4,51 (s, **4H**), 4,09 (t, $J = 6,5$ Hz, **2H**), 3,96 (t, $J = 6,5$ Hz, **2H**), 3,49 (td, $J = 6,6$ Hz, 2,3 Hz, **4H**), 1,94–1,85 (m, **2H**), 1,83–1,75 (m, **2H**), 1,68–1,61 (m, $J = 11,4$ Hz, $J = 6,9$ Hz, **4H**), 1,60–1,51 (m, **2H**), 1,33 (d, $J = 14,2$ Hz, **26H**). ^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3 , δ , m.d.): 160 (2C), 151 (2C), 138 (2C), 137 (4C), 131 (2C), 130 (2C), 129, 128 (5C), 127 (2C), 126 (6C), 125 (2C), 124, 123 (3C), 121, 116 (2C), 114 (4C), 73 (2C), 71 (2C), 69, 68, 30 (13C), 29 (3C), 26 (4C). IR, KBr, (cm^{-1}): 3054, ν (CH_{ar}); 2924 (CH_{al}); 1609 (C = C-N); 1514, 1456 (C = C_{ar}); 1299 (C-N); 1250 (C-O-C); 985, 905 (C = C_{al}), 822, 751, 722 (C-H_{ar}). MS (ES^+ , 100 V), m/z : 975,73($[\text{M}+\text{H}]^+$), ($\text{C}_{67}\text{H}_{78}\text{N}_2\text{O}_4$, MM = 974,60 g/mol).

2.3 Tyrimų metodai

2.3.1. Branduolių magnetinis rezonansas. Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai (^1H ir ^{13}C) buvo registruoti „Varian Unity Inova“ (300 MHz (^1H), 75 MHz (^{13}C)) ir „Bruker Ascend“ (300 MHz, 700 MHz (^1H), 75 MHz, 176 MHz (^{13}C)) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Kaip vidinis standartas naudotas tetrametilsilanas (TMS). Junginių analizė atlikta deuteriuoto chloroformo (CDCl_3) ir deuteriuoto dimetilsulfoksido (d_6 -DMSO) tirpaluose.

2.3.2. Infraraudonoji spektroskopija. Junginių IR pralaidumo spektrai užrašyti Spectrum BX II FT-IR System („Perkin Elmer“) ir Vertex 70 („Bruker“) FT-IR spektrometrais. Medžiagos buvo supresuotos į tabletes KBr matricoje.

2.3.3. Masių spektrometrija. Masių spektrai buvo užrašyti „Waters ZQ 2000 (Waters)“ spektrometru. Bandiniai paruošti ištirpinant tiriamą junginį metanolyje.

2.3.4. Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ). Bandinių sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Lambda 35 („Perkin Elmer“) ir UV/Vis Lambda 25 („Perkin Elmer“) spektrometrais.

2.3.5. Fluorescencinė spektroskopija. Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti „Perkin Elmer LS 55“ ir „Edinburgh Instruments FLS980“ spektrometrais. Fluorescencijos kvantinė išeiga išmatuota palyginamuoju metodu [196]. Kietos būsenos liuminescencijos kvantinės išeigos nustatytos FLS980 spektrometru („Edinburgh Instruments“) integruojančios sferos metodu [197]. Fluorescencijos gyvavimo trukmių (τ) vertės apskaičiuotos derinant vienos arba daugiaekspontines funkcijas, kol χ^2 vertės pasieks 1 ($\pm 0,1$).

2.3.5.1. Spalvotumo koordinatėms (x , y) apskaičiuoti naudotas sudėties metodas. Tam bandinio emisijos spektre kas 20 nm bangos ilgio žingsnį surandamos fluorescencijos intensyvumo $\phi(\lambda)$ vertės. Tuomet spalvos koordinatei X apskaičiuoti

apskaičiuojamos sandaugų $\Phi_w(\lambda) \cdot x(\lambda) \cdot \phi(\lambda)$ vertės ir sudedamos. Gauta suma yra spalvos koordinatė X. Analogiškai apskaičiuota ir spalvos koordinatė Y ir Z. Spalvotumo koordinatės apskaičiuojamos padalijus atitinkamą spalvos koordinatę iš modulio. Modulis yra spalvos koordinatė suma. Tarptautinės apšvietimo komisijos (CIE) dokumentuose (*CIE Technical Report CIE 15:2004 3rd Edition*) yra pateikiamos visų standartinių šviesos šaltinių monochromatinių spindulių galingumo $\Phi_w(\lambda)$ ir šių monochromatinių spindulių spalvos palyginamųjų spalvos koordinatė x(λ), y(λ), z(λ) vertės bei jų sandaugos.

2.3.6. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) tyrimai atlikti DSC 8500 („Perkin Elmer“) ir DSC Q200 („TA Instruments“) kalorimetrais. Stiklėjimo temperatūra (T_{st}) nustatyta liestinių metodu iš antrojo kaitinimo metu užfiksuoto signalo. Lydymosi temperatūra (T_{lyd}) nustatyta iš pirmojo kaitinimo metu užfiksuoto virsmo maksimumo reikšmės.

2.3.7. Termogravimetrinės analizės (TGA) tyrimai atlikti azoto atmosferoje TGA Q50 („TA Instruments“) termogravimetru. Kaitinimo greitis – 10 °C/min.

2.3.8. Krūvininkų judrio (μ) matavimai. Dreifinis krūvininkų judris nustatytas lėkio trukmės metodu (ToF) [198]. Bandiniai ruošiami tiriamojo junginio sluoksnį užgarinant giliame vakuume ant skaidriu indžio alavo oksidu padengto stiklo. Optiniu mikroskopu išmatuojamas sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10 μm . Dreifinis skylių judris (μ_h) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0,5 \div 1 \cdot 10^6$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriama vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda = 337$ nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas tesudaro 1–5 proc. pradinio potencialo prieš apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą dU/dt . Lėkio laikas t_l bandiniams su tiriamuoju junginiu nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje. Kitais atvejais, kai srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Dreifinis krūvininkų judris skaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_{ot}$, čia d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

2.3.9. Ciklinė voltamperometrija (CV). Matavimai atlikti potenciostatu / galvanostatu, naudojant $\mu\text{AutolabIII}$ („Metrohm Autolab B.V.“). Elektrocheminė celė sudaryta iš trijų elektrodų sistemos (darbinio – anglies, pagalbinio – platinos, palyginamojo – Ag/Ag⁺). Ciklinės voltamperometrinės kreivės užrašytos DCM tirpale, kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonioheksafluorofosfatą, esant 100 mV/s skenavimo greičiui.

2.3.10. Jonizacijos potencialų matavimai. Jonizacijos potencialai (IP_{EP}) buvo išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu [199] fotoelektronų emisijos spektrometru. Bandiniai matavimams atlikti buvo paruošti liejant sluoksnius iš junginių tirpalų THF ant indžio alavo oksidu (ITO) padengtų stiklo substratų.

2.3.11. Molekulinių sietų chromatografija (MSC). Polimerų masinės ir skaitinės molekulinės masės buvo nustatytos molekulinių sietų chromatografine sistema „Malvern/Viscotek GPC“. Kaip standartas kalibracijai atlikti naudotas

polistirenas, „Viscotek T5000“ (300×7,8 mm) kolonėlės, tetrahidrofuranas naudojamas kaip eliuentas. Eliucijos greitis – 1 ml/min, kolonėlių temperatūra – 30 °C.

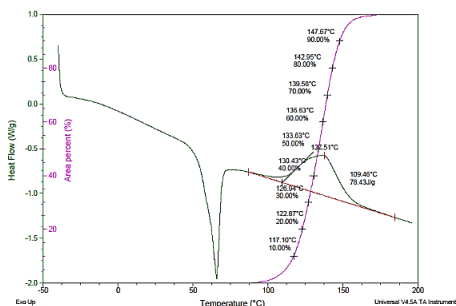
2.3.12. Lydymosi temperatūros nustatymas. Junginių lydymosi temperatūros buvo nustatytos „Electrothermal MEL-TEMP“ aparatu, kaitinimo greitis – 5 °C/min.

2.4 Polimerizacijos kinetikos tyrimas DSK metodu

DSK matavimai atlikti DSC Q2000 „TA Instruments“ spektrometru standartiniuose aliuminio tigluose. Analizei atlikti naudota 2,9 mg monomero. Terminės polimerizacijos reakcijos tirtos dviem metodais.

Dinaminiu metodu tyrimai atlikti 5 °C/min., 10 °C/min., 15 °C/min. ir 20 °C/min. temperatūros kėlimo greičiu azoto atmosferoje.

Integruojant polimerizacijos šiluminio efekto pika, gaunamos proceso temperatūros vertės, esant konversijos laipsniams nuo 10 iki 90 proc. (2.1 pav.).



2.1 pav. Temperatūros parinkimas esant skirtingiems proceso konversijos laipsniams (junginio 38 DSK termograma užrašyta 10 °C/min. temperatūros kėlimo greičiu)

Tyrimuose naudota reakcijos greičio lygtis:

$$-\frac{d\alpha}{dt} = kf(\alpha) \quad (2.1)$$

2.1 lentelė. Aktyvacijos energijai nustatyti naudoti kinetiniai metodai

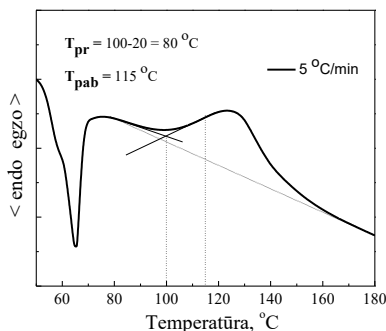
Metodas	Išraiška	Grafinė priklausomybė
Ozawa [200]	$\ln(\beta) = \ln A - 1,052 \cdot \frac{E_a}{RT}$	$\ln(\beta)$ nuo $\frac{1}{T}$
Kissinger [201]	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT}$	$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right)$ nuo $\frac{1}{T}$

Ozawa ir Kissingerio metodai yra dažnai naudojami nustatant terminės polimerizacijos aktyvacijos energiją E_a . Iš grafinių priklausomybių kiekvienam konversijos laipsniui gaunamos tiesės, kurių polinkis nurodo $-E_a/R$.

Izoterminiu:

- užrašoma monomero DSK termograma 5 °C/min. greičiu;

- iš pirmo kaitinimo kreivės nustatomas temperatūrų intervalas, kurio pradžia yra 20 °C žemesnė nei polimerizacijos pradžia, pabaiga – polimerizacijos pradžios ir polimerizacijos šiluminio efekto maksimumo temperatūrų vidurkis (**2.2 pav.**);



2.2 pav. Junginio **38** DSK pirmojo kaitinimo termograma, užrašyta 5 °C/min. greičiu. Temperatūros intervalo pasirinkimo metodika

- intervalas padalijamas į 4 dalis;
- pasirenkama eksperimento trukmė (5, 15, 30, 60, 120, 180 min.).
- parinkus sąlygas skirtingiems monomerams, bandiniai išlaikomi pastovioje temperatūroje skirtingą laiką. Po išlaikymo užrašomos DSK termogramos.

Konversijos laipsnis išreiškiamas lygtimi:

$$\alpha_t = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_b} = \frac{\Delta H_b - \Delta H_1}{\Delta H_b}, \quad (2.2)$$

čia: α_t – konversijos laipsnis, ΔH_b – bendras šilumos kiekis (J/g), reikšmė paimama iš DSK termogramos, užrašytos 10 °C/min. greičiu; ΔH_1 – šilumos kiekis (J/g), išsiskyręs užrašant DSK termogramas po kiekvieno bandinio išlaikymo.

Greičio konstantą aprašo Arenijaus lygtis:

$$k = Ae^{-\frac{E_a}{RT}} \quad (2.3)$$

čia: k – reakcijos greičio konstanta, R – universalioji dujų konstanta (8,314 J/K·mol); T – absoliutinė temperatūra (K).

2.2 lentelė. Aktyvacijos energijai nustatyti naudotas kinetinis metodas

Metodas	Išraiška	Grafinė priklausomybė
Izoterminis [202]	$-\ln(1 - \alpha) = kt$	$-\ln(1 - \alpha)$ nuo t

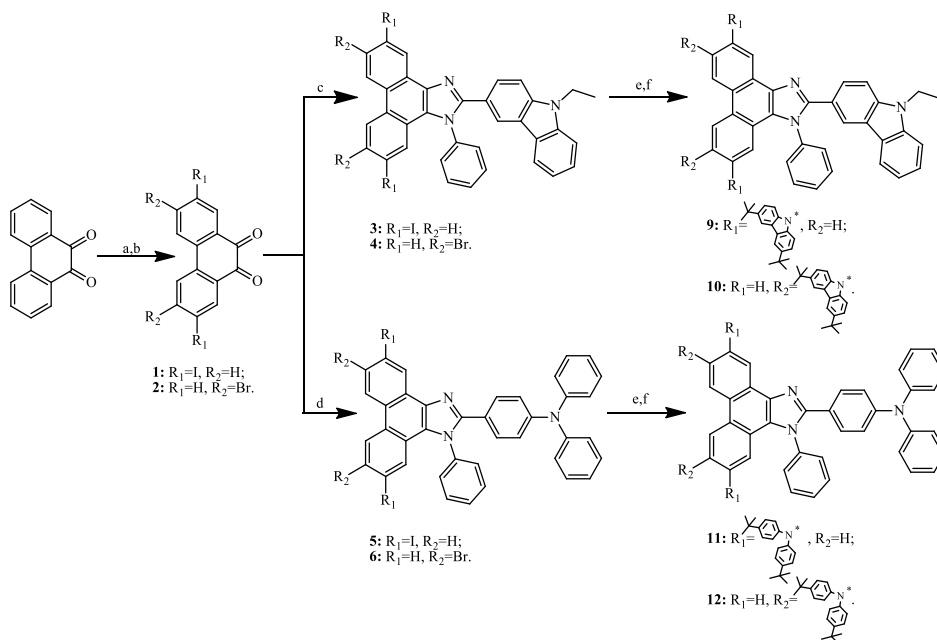
Tyrimą atliekant izoterminiu metodu iš grafinės priklausomybės $-\ln(1 - \alpha)$ nuo t gaunamos tiesės polinkis nurodo greičio konstantos k reikšmę. Naudojant logaritminę Arenijaus lygties formą $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, brėžiamas priklausomybės $\ln k$ nuo $\frac{1}{T}$ grafikas, iš gautos tiesės polinkio gaunama E_a/R reikšmė.

3. REZULTATŲ APTARIMAS

Naujausios mokslinės literatūros analizė parodė, kad fenantroimidazolai pasižymi puikiais terminėmis, fotofizikinėmis ir fotoelektrinėmis savybėmis. Šie junginiai pritaikomi įvairiose srityse. Todėl, norint išsiaiškinti junginių struktūros įtaką jų savybėms, buvo susintetintos kelios serijos fenantroimidazolo junginių, turinčių skirtingus pakaitus skirtingose fenantroimidazolo žiedo padėtyse. Šioje darbo dalyje aptarta fenantroimidazolo darinių sintezė, savybių tyrimas bei fenantroimidazolo fragmentą turinčių monomerų polimerizacijos proceso kinetikos tyrimas.

3.1 Aromatinius pakaitus 5,10-oje bei 6,9-oje padėtyse turintys fenantroimidazolo dariniai

Pirmiausia susintetinti fenantroimidazolo dariniai, turintys aromatinius pakaitus 2,5-oje ir 10-oje bei 2,6-oje ir 9-oje fenantroimidazolo žiedo padėtyse. Tiksliniai junginiai **9–12** gauti pagal sintezės schemą, kuri parodyta **3.1 pav.**

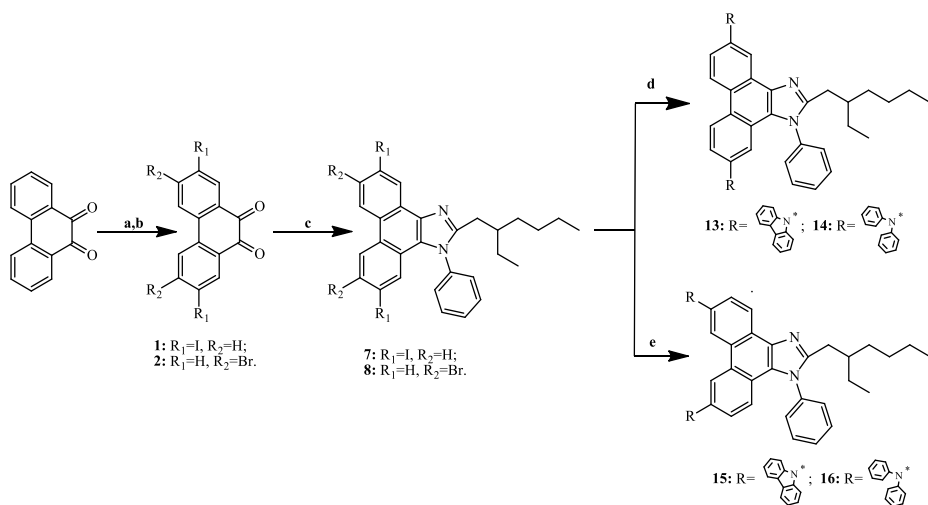


3.1 pav. Aromatinius pakaitus turinčių fenantroimidazolo darinių sintezė

2,7-dijodo-9,10-fenantrachinono (**1**) sintezė buvo vykdoma trifluormetansulfitinėje rūgštyje, naudojant N-jodsukcinimidą, kambario temperatūroje. Produktas išskirtas raudonų kristalų pavidalu. 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono (**2**) sintezė buvo vykdoma nitrobenzene, naudojant bromą ir natrio hidrosulfitą, 115 °C temperatūroje. Tarpiniai junginiai **3-6** gauti vykdant reakcijas acto rūgštyje, naudojant aniliną, amonio acetatą ir atitinkamą aldehydą, 115 °C temperatūroje. Reakcijos mišinį lašinant į vandens ir metanolio 1:1 mišinį, išskirti

tiksliniai produktai, kurie gryninami kolonėlinės chromatografijos metodu. Tiksliniai junginiai **9** ir **11** gauti Ullmanno metodu *o*-dichlorbenzene, naudojant varį, kalio karbonatą, 18-krauną-6, 180 °C temperatūroje. Vykdamt Buchwaldo ir Hartwigo reakcijas sausame toluene, 110 °C temperatūroje, naudojant paladžio katalizatorius, gauti junginiai **10** ir **12**. Tiksliniai produktai išgryninti kolonėlinės chromatografijos metodu. Fenantroimidazolai **9–12** išskirti baltų kristalų pavidalu.

Tešiant eksperimentą, susintetinti fenantroimidazolo dariniai, turintys aromatinčius pakaitus 6,9-oje ir 5,10-oje bei alifatinčius pakaitus 2-oje fenantroimidazolo žiedo padėtyse. Tiksliniai fenantroimidazolo dariniai **13–16** gauti naudojant tą pačią sintezės strategiją, kaip ir sintetinant prieš tai aprašytus junginius **9–12**. Sintezės schema parodyta **3.2 pav.**



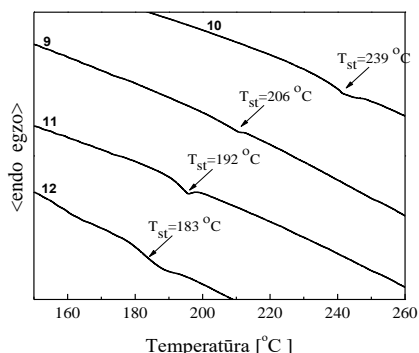
3.2 pav. Alifatinčius pakaitus antroje imidazolo žiedo padėtyje turinčių fenantroimidazolo darinių sintezė

Tarpiniai junginiai **7–8** gauti vykdamt reakcijas acto rūgštyje, naudojant aniliną, amonio acetatą ir 2-etilheksanalį, 115 °C temperatūroje. Reakcijos mišinį lašinant į vandens ir metanolio (1:1) mišinį, išskirti tiksliniai produktai, kurie gryninami kolonėlinės chromatografijos metodu. Tiksliniai junginiai **13** ir **14** gauti Ullmanno metodu *o*-dichlorbenzene, naudojant varį, kalio karbonatą, 18-krauną-6, 180 °C temperatūroje. Vykdamt Buchwaldo ir Hartwigo reakcijas sausame toluene, 110 °C temperatūroje, naudojant paladžio katalizatorius, gauti junginiai **15** ir **16**. Tiksliniai produktai išgryninti kolonėlinės chromatografijos metodu. Fenantroimidazolai **13–16** išskirti baltos spalvos miltelių pavidalu.

Gautų junginių struktūra buvo įrodyta ¹H BMR, ¹³C BMR, IR spektroskopijų ir masių spektrometrijos metodais.

3.1.1 Terminės savybės

Fenantroimidazolo darinių fazinės būsenos ir jų viršmai buvo tiriami diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK), o junginių terminis stabilumas – termogravimetrinės analizės (TGA) metodu. Susintetintų junginių **9–12** stiklėjimo temperatūrų pokytis pavaizduotas **3.3 pav.**, tyrimų rezultatai apibendrinti **3.1 lentelėje**.



3.3 pav. Junginių **9–12** DSK termogramos (2 kaitinimas), kaitinimo greitis 20 °C/min., N₂ atmosferoje

Visi junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Skilimo pradžios temperatūros (T_d), kai bandinio masės nuostoliai siekia 5 proc., yra 321–524 °C. Junginių **9–16** DSK antro kaitinimo termogramos rodo, kad šie fenantroimidazolai gali egzistuoti stikliškos būsenos ir sudaryti amorfinius sluoksnius. Stiklėjimo temperatūros yra nuo 81 iki 239 °C (**3.1 lentelė**).

3.1 lentelė. Terminės junginių **9–16** charakteristikos

Junginys	9	10	11	12	13	14	15	16
T_{st} , °C ^a	206	239	192	183	146	81	115	87
T_{lyd} , °C ^b	-	-	394	-	313	-	-	-
T_d , °C ^c	524	511	491	503	399	392	327	321

^a stiklėjimo temperatūra; ^b lydymosi temperatūra; ^c temperatūra esant 5 proc. masės nuostoliui, nustatyta iš termogravimetrinės analizės metodu gautų termogramų.

Aukštesne stiklėjimo temperatūra pasižymi junginiai **9**, **10** ir **13**, **15** su karbazolilo pakaitais, o junginiai (**11**, **12** ir **14**, **16**) su difenilamino pakaitais pasižymi mažesnėmis stiklėjimo temperatūromis. Junginio **12**, turinčio vieną trifenilamin- ir du difenilamino fragmentus, ir junginio **16**, turinčio tik du difenilamino fragmentus, stiklėjimo temperatūros skiriasi 96 °C. Panaši tendencija išlieka lyginant junginius **10** ir **15**, besiskiriančius karbazolilo pakaitų skaičiumi. Taip pat didelę įtaką stiklėjimo temperatūrai turi fragmentų padėtis fenantroimidazolo žiede. Prijungus karbazolilo pakaitus prie C5 ir C10 fenantroimidazolo atomų, **9** junginio stiklėjimo temperatūra padidėja 30 °C, o, prijungus karbazolilo pakaitus prie C6 ir C9 fenantroimidazolo atomų (junginys **10**), T_{st} sumažėja. Mažesnis T_{st} pokytis matomas junginių **11–12** poroje dėl liaunesnio

difenilamino fragmento. Priešinga tendencija matoma **13–16** junginių atžvilgiu, matyt, dėl stipraus etilheksilo grupės plastifikuojamojo efekto.

Aukštos junginių T_{st} ir T_d vertės įgalina šiuos junginius panaudoti amorfiniams sluoksniams gauti terminio vakuuminio garinimo metodu. Aukštos stiklėjimo temperatūros (>150 °C) nulemia gerą amorfinių sluoksnių morfologinį stabilumą.

3.1.2 Optinės ir fotofizikinės savybės

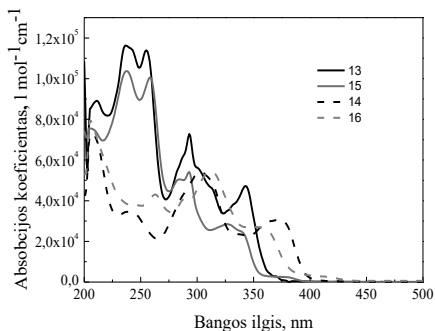
Fenantroimidazolo darinių, praskiestų tirpalų THF, ir kietos būsenos optinės savybės buvo tiriamos UV-R spektroskopijos metodu. Fluorescencinės spektroskopijos metodu ištirtos tirpalų ir kietos būsenos fotofizikinės savybės. Rezultatai apibendrinti **3.2 lentelėje**.

3.2 lentelė. Junginių **9–16** fotofizikinės charakteristikos

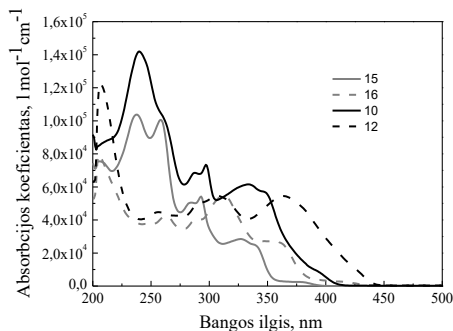
Junginys	λ_{abs}^a , nm		λ_{FL}^b , nm		$\Phi_{f(tirp/pl)}^c$		CIE (x;y) ^d
	tirp	pl	tirp	pl	tirp	pl	
9	349	353	414	421	0,35	0,55	(0,16;0,03)
10	348	350	417;434	424;444	0,09	0,49	(0,15;0,03)
11	365	374	435	443	0,22	0,51	(0,15;0,09)
12	364	364	444;467	443;468	0,26	0,27	(0,14;0,07)
13	343	348	378;395	378;413	0,11	0,24	(0,16;0,02)
14	373	375	406;416	406;417	0,25	0,28	(0,16;0,06)
15	339	344	399;417	404;427	0,12	0,34	(0,16;0,02)
16	359	359	435;456	434;456	0,09	0,11	(0,15;0,05)

^a absorbcijos maksimumai; ^b fluorescencijos maksimumai; ^c kvantinių išeių vertės; ^d spalvotumo koordinatės.

Buvo pastebėta, kad junginių, kurių struktūroje yra difenilamino pakaitų, absorbcijos spektrų ilgabangiai maksimumai labiausiai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę. Taip yra dėl to, kad šiuose junginiuose π -elektronai persikloja efektyviau, palyginti su fenantroimidazolais turinčiais karbazolilo pakaitus. **3.4, a pav.** pateikti junginių, turinčių etilheksilo pakaitą antroje fenantroimidazolo žiedo padėtyje, praskiestų tirpalų THF, elektroniniai spektrai. Matome, kad junginių **14** ir **16**, turinčių difenilamino pakaitus 5,10-oje ir 6,9-oje fenantroimidazolo žiedo padėtyse, absorbcijos kraštas pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginiais **13** ir **15**, kurių struktūroje yra karbazolo pakaitai. Lyginant tarpusavyje junginius, kurie skiriasi tik pakaitų padėtimi, matosi, kad junginio **13** absorbcijos spektro maksimumas pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginio **13**, o fenantroimidazolo **14** absorbcijos spektro maksimumas pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginio **16**. Prijungus pakaitus prie C5 ir C10 fenantroimidazolo atomų, susiformuoja ilgesnė konjuguotų π -elektronų sistema, kurią sudaro bifenilo fragmentas su dviem azoto atomais, prijungtais *para* padėtyse.



a)



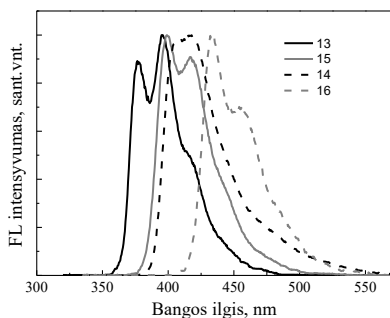
b)

3.4 pav. Junginių, turinčių alifatinius pakaitus (a), ir junginių, turinčių skirtingus pakaitus (b) 2-oje imidazolo žiedo padėtyje, praskiestų tirpalų THF, absorbcijos spektrai

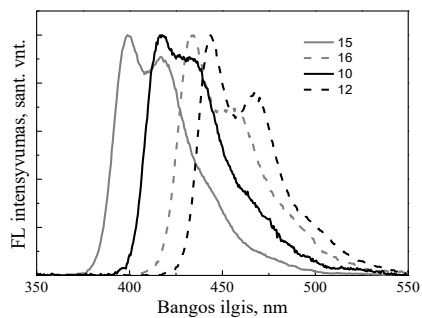
Pakaitų įtaką junginių savybėms matome **3.4, b pav.**, kuriame pavaizduoti junginių, turinčių skirtingus pakaitus 6,9-oje fenantroimidazolo žiedo padėtyse, praskiestų tirpalų, absorbcijos spektrai. Junginio **12**, turinčio vieną trifenilamino- ir du difenilamino fragmentus, ir junginio **16**, turinčio tik du difenilamino fragmentus, apskaičiuoti absorbcijos kraštai yra panašūs, atitinkamai lygūs 2,81 eV ir 2,54 eV (**3.2 lentelė**), tačiau junginio **12** beveik dvigubai išauga ilgabangių juostų absorbcijos koeficientai (**3.4, b pav.**). Tai galima paaiškinti trifenilamino fragmento įjungimu į imidazolo žiedo 2-rą padėtį. Taip absorbcijos koeficientas gali išaugti dėl krūvio pernašos tarp donorinio trifenilamino fragmento bei akceptorinio imidazolo žiedo. Lyginant karbazolo fragmentų skaičiumi besiskiriančius fenantroimidazolus **10** ir **15**, matomi panašūs efektai, kaip ir lyginant **12** ir **16** junginius.

Galima daryti išvadą, jog šiame darbe tirtų fenantroimidazolo darinių optinės savybės priklauso nuo pakaitų prigimties bei jų prijungimo padėties.

Užrašius susintetintų junginių fluorescencijos spektrus pastebėta, kad gauti rezultatai koreliuoja su duomenimis, gautais iš absorbcijos spektrų. Junginių, turinčių difenilamino pakaitus, fluorescencijos maksimumai labiausiai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginiais, kurių struktūroje yra karbazolo pakaitų.



a)



b)

3.5 pav. Junginių, turinčių etilheksilo pakaitus 2-oje imidazolo žiedo padėtyje (a), ir junginių, turinčių aromatinis pakaitus 6,9-oje fenantroimidazolo padėtyse (b), normalizuoti fluorescencijos spektrai

3.5, a pav. pateikti junginių, turinčių etilheksilo pakaitą antroje fenantroimidazolo žiedo padėtyje, praskiestų THF tirpalų, spektrai. Matome, kad junginių **14** ir **16**, turinčių mažiau fiksuotus (liaunesnius) difenilamino pakaitus 5,10-oje ir 6,9-oje fenantroimidazolo žiedo padėtyse, fluorescencijos maksimumai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginiais **13** ir **15**, kurių struktūroje yra suvaržyti (stangresni) karbazolo pakaitai. Lyginant tarpusavyje junginius, kurie skiriasi tik pakaitų padėtimi, pvz., junginius **13** ir **15**, galima pastebėti, kad fluorescencijos spektrų maksimumų vertės priklauso nuo pakaito prijungimo padėties. Junginio **13** struktūra yra stangresnė dėl linijinės formos ir suvaržytų karbazolo pakaitų, todėl fluorescencijos maksimumo padėtis 22 nm pasislinkusi hipsochromiškai, palyginti su junginio **15**, kur molekulė savo forma yra panaši į „banana“. Fenantroimidazolo **16** fluorescencijos maksimumas pasislinkęs net 40 nm į ilgesnių bangų pusę, palyginti su junginiu **14**, nes šių molekulių liaunumas skiriasi dar labiau nei molekulių su karbazolo pakaitais. Banano formos molekulė su difenilamino pakaitais (**16**) yra liauniausia dėl to, kad tokia geometrinė forma nulemia didesnę galimų molekulių konformacijų skaičių. Pakaitų įtaką skleidžiamų spindulių spalvai matome **3.5, b pav.**, kuriame pavaizduoti junginių, turinčių skirtingus pakaitus 6,9-oje fenantroimidazolo padėtyje, emisijos spektrai. Junginio **12** emisijos maksimumas labiausiai pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę (467 nm) dėl prijungto trifenilamino fragmento. Junginio **16** atveju, trifenilaminą pakeitus etilheksilo fragmentu, emisijos maksimumas pasislenka į trumpesnių bangų pusę. Junginiai, struktūroje turintys karbazolilo pakaitus, fluorescuoja violetinės spalvos spindulius. **10** junginio atveju dėl papildomo karbazolo fragmento emisijos maksimumas pasislenka 17 nm batochromiškai.

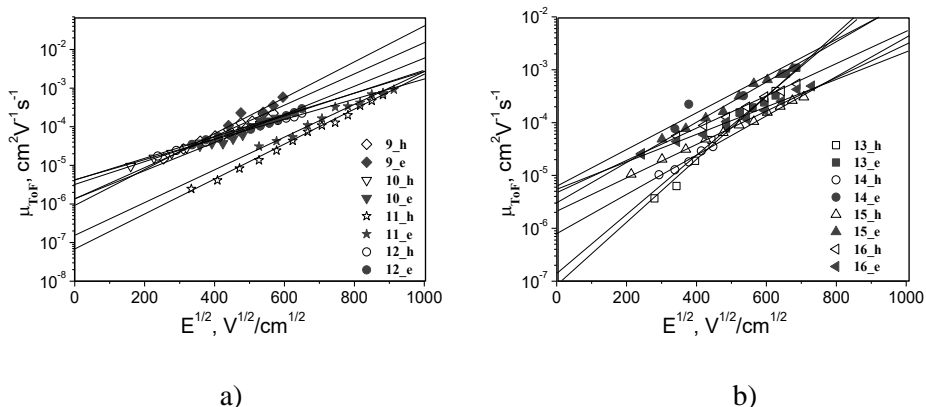
Iš fluorescencijos spektrų apskaičiuotos junginių emisijos spalvotumo koordinatės pateiktos **3.2 lentelėje**. Junginių, praskiestų tirpalų THF, fluorescuojamos spalvos spalvotumo koordinatės yra mėlynoje CIE spalvų grafiko dalyje. Junginių **12**, **14** ir **16** koordinatės parodo, kad gauti junginiai fluorescuoja

mėlynos spalvos spindulius. Šių spindulių spalva artima mėlynai spalvai (0,15; 0,06).

Buvo išmatuotos junginių, praskiestų tirpalų, ir sluoksnių emisijos kvantinės išeigos. Rezultatai pateikti **3.2 lentelėje**. Iš gautų rezultatų matome, kad efektyviausia emisija yra **9** junginio atveju. Galima pastebėti tendenciją, kad 5,10 padėtyse turinčios pakaitus molekulės pasižymi maždaug dvigubai didesne emisijos kvantine išeiga. Kaip matome iš lentelėje pateiktų duomenų, kietos būsenos fluorescencijos kvantinės išeigos didesnės už tirpaluose nustatytas Φ_f vertes, todėl šiuos junginius galime įvardinti kaip kietos būsenos efektyviai fluorescuojančius.

3.1.3 Fotoelektrinės savybės

Lėkio trukmės metodu buvo nustatytos susintetintų junginių **9–16** sluoksnių krūvininkų pernašos savybės. **3.6 pav.** pateiktos junginių **9–16** amorfinių sluoksnių teigiamų ir neigiamų krūvininkų judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.



3.6 pav. Junginių **9-12 (a)** ir **13-16 (b)** amorfinių sluoksnių teigiamų ir neigiamų krūvininkų judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Gauti rezultatai rodo gerai subalansuotą krūvininkų pernašą. Susintetintų junginių krūvininkų pernašos charakteristikos pateiktos **3.3 lentelėje**.

3.3 lentelė. Junginių **9–16** krūvininkų judriai

Junginys	d (μm) ^a	μ_h ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ^b	μ_e ($\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$) ^c
9	3,1	$3,14 \times 10^{-4}$	$5,69 \times 10^{-4}$
10	3,9	$1,91 \times 10^{-4}$	$2,14 \times 10^{-4}$
11	1,8	$3,02 \times 10^{-5}$	$8,52 \times 10^{-5}$
12	7,1	$1,60 \times 10^{-4}$	$1,91 \times 10^{-4}$
13	5,1	$3,07 \times 10^{-4}$	$2,74 \times 10^{-4}$
14	2,2	$1,28 \times 10^{-4}$	$7,68 \times 10^{-4}$
15	3,5	$1,62 \times 10^{-4}$	$5,90 \times 10^{-4}$
16	1,7	$3,20 \times 10^{-4}$	$1,90 \times 10^{-4}$

^a sluoksnio storis; ^b skylių judriai, kai elektrinis laukas lygus $3,6 \cdot 10^5$ V/cm; ^c elektronų judriai, kai elektrinis laukas lygus $3,6 \cdot 10^5$ V/cm.

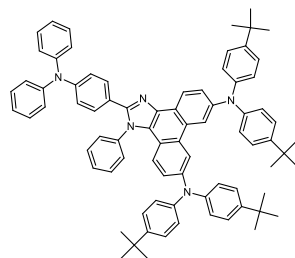
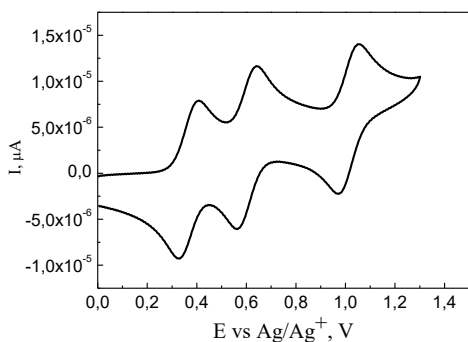
μ_e vertės yra tik šiek tiek aukštesnės už μ_h , išskyrus junginių **13** ir **16** atveju, kur vyrauja atvirkštinis efektas (**3.6 pav.**) ir išsidėsto $3,02 \cdot 10^{-5} - 3,20 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (skylių), $8,52 \cdot 10^{-5} - 7,68 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$ (elektronų), kai elektrinis laukas lygus $3,6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$.

Galima teigti, jog susintetinti junginiai pasižymi subalansuota skylių ir elektronų pernaša, kuri labai svarbi tokius junginius naudojant kaip matricas fosforescuojantiems spinduoliams imobilizuoti.

3.1.4 Elektrocheminės savybės

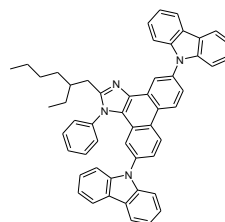
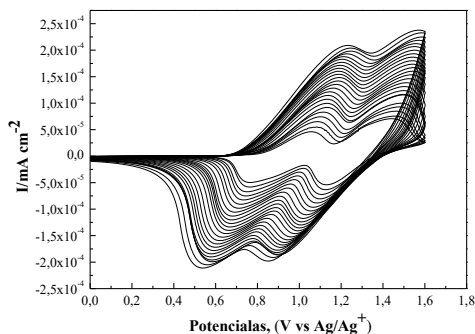
Junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos buvo nustatytos ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais.

Junginio **12** ciklinės voltamperometrijos kreivė pateikta **3.7 pav.** Kaip matome iš **3.7 pav.** pateiktos junginio **12** voltamperogramos, procesas yra trielektroninis ir grįžtamas. Nustatyta, kad junginys yra elektrochemiškai stabilus, t. y. po 5 skenavimų nebuvo pastebėta jokių pokyčių voltamperogramose.



3.7 pav. Imidazolo **12** tirpalo (10^{-3} M) ciklinė voltamperograma (5 ciklai)

3.8 pav. pateiktos junginio **13** 25 skenavimų voltamperogramos. Pastebėta, kad vyksta junginio elektropolimerizacija. Vykdam pakartotinius skenavimus, nuosekliai didėjo anodinės ir katodinės srovių dydžiai ir keitėsi redukcijos bei oksidacijos potencialai. Galima spėti, kad susidariusio produkto jonizacijos potencialas bus mažesnis, palyginti su pradiniu junginiu.



3.8 pav. Imidazolo **13** tirpalo (10^{-3} M) elektropolimerizacijos ciklinė voltamperograma (25 ciklai)

Ciklinės voltamperometrijos eksperimento metu buvo matomi grįžtami oksidacijos ir redukcijos procesai, todėl galima daryti išvadą, kad gauti junginiai yra elektrochemiškai stabilūs. Mažesnėmis IP_{CV} vertėmis pasižymi junginiai **11**, **12** ir **16**, turintys difenilamino fragmentus, o didesnėmis – **9**, **10** ir **13**, turintys karbazolo fragmentus. Tai susiję su skirtingomis karbazolo ir trifenilamino (difenilamino) fragmentų elektrondonorinėmis savybėmis. Gauti rezultatai pateikti **3.4 lentelėje**.

3.4 lentelė. Elektrocheminės junginių **9–16** charakteristikos

Junginys	E_{ox}^a (V)	IP_{CV}^b (eV)	E_{opt}^c (eV)	EA_{CV}^d (eV)	IP_{EP}^e (eV)
9	1,02	5,52	3,14	2,38	5,29
10	0,85	5,38	3,04	2,34	5,31
11	0,51	5,03	3,02	2,01	5,27
12	0,42	4,96	2,81	2,15	5,15
13	0,73	5,31	3,19	2,12	5,41
14	0,64	5,22	2,87	2,35	5,11
15	0,52	5,10	3,11	1,99	5,39
16	0,48	5,06	2,54	2,52	5,17

^a elektrocheminės oksidacijos pradžios potencialas; ^b jonizacijos potencialas, nustatytas ciklinės voltamperometrijos metodu $IP_{CV} = (E_{ox} - E_{Fc/Fc^+}) + 4,8$ (eV); ^c optinis tarpas, nustatytas iš praskiestų tirpalų THF absorbcijos spektrų, apskaičiuotas pagal formulę: $E_{opt}^g = 1240/\lambda_{elge}$; ^d giminingumas elektronui, apskaičiuotas pagal formulę $EA_{CV} = IP_{CV} - E_{opt}^g$; ^e kietos būsenos jonizacijos potencialas, nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu.

Skirtumai tarp IP reikšmių, gautų elektronų fotoemisijos ore (IP_{EP}) ir ciklinės voltamperometrijos (IP_{CV}) metodais, atsiranda dėl nevienodų matavimo sąlygų, t.y. matuojant kietos būsenos bandinius (IP_{EP}) ir tirpalus (IP_{CV}).

3.1.5 Prietaisų formavimas

Kadangi junginiai **9–12** pasižymi efektyvia kietos būsenos mėlynos spalvos spindulių emisija ($\Phi_f = 0,27-0,55$) ir gerai subalansuota ambipoline krūvininkų pernaša, nuspręsta iširti šių junginių elektroliuminescencines savybes.

Paruošti elektroliuminescuojantys prietaisai, kuriuose kaip emiteriai panaudoti gryni junginių **9–12** sluoksniai. Bendra prietaisų struktūra: ITO/MoO₃(3 nm)/m-MTDATA (30 nm)/**9**, **10**, **11**, **12** (20 nm)/PBD (10 nm)/TPBi (25 nm)/Ca (10

nm)/Al (60 nm) (lentelėje atitinkamai A, B, C, ir D). Norint pasiekti aukštą krūvininkų balansą, pasirinkta daugiasluoksnė OŠD struktūra. Prietaisuose molibdeno trioksidas (MoO₃) panaudotas kaip skylių injekcinis sluoksnis, 4,4', 4''-tris[3-metilfenil(fenil)amino]trifenilaminas (*m*-MTDATA) – kaip skyles pernešantis ir elektronus blokuojantis sluoksnis, 2-(4-bifenilil)-5-fenil-1,3,4-oksadiazolas (PBD) – kaip elektronus transportuojantis ir skyles blokuojantis sluoksnis, 1,3,5-tris(*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas (TPBi) panaudotas kaip elektronus injektuojantis sluoksnis.

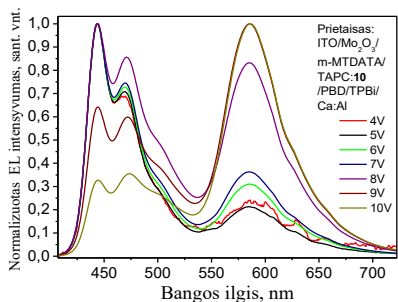
Prietaisų A-D charakteristikos pateiktos **3.5 lentelėje**. Prietaisų įsijungimo įtampa (V_{on}) yra nuo 4 iki 5,5 V, kai skaitis yra 1 cd/m², maksimalus skaitis – 130–750 cd/m², esant 10 V įtampai. Šių prietaisų parametrai panašūs į prietaisų, skleidžiančių sodrios mėlynos spalvos spindulius [203, 204]. Tačiau prietaisų efektyvumai gana maži (maksimalūs srovės, galios ir išorinis kvantinis efektyvumai yra atitinkamai mažesni nei 1,3 cd/A, 0,8 lm/W, 0,95 proc.). Prietaisų skleidžiamos spalvos spalvotumo koordinatės yra mėlynoje CIE spalvų grafiko dalyje.

3.5 lentelė. Prietaisų elektroluminescencinės charakteristikos

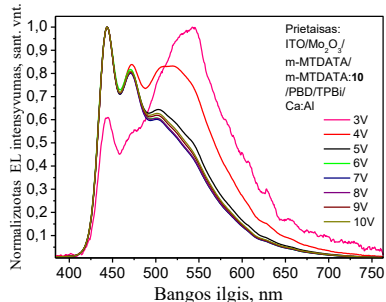
Prietaisas	Emiteris	Matrica	V_{on}, V^a	Skaistis, cd/m ²	Srovės efektyvumas, cd/A	Galios efektyvumas, lm/W	Kvantinis efektyvumas, proc.	CIE koordinatės, (x,y)
A	9	-	5,5	750	1,30	0,80	0,95	(0,183;0,162)
B	10	-	4,5	270	0,06	0,03	0,03	(0,265;0,250)
C	11	-	4,0	140	1,15	0,80	0,75	(0,190;0,184)
D	12	-	4,0	130	0,97	0,64	0,70	(0,166;0,133)
AI	9	TAPC	4,8	1970	4,00	1,50	1,75	(0,275;0,467) ^b
AII	9	<i>m</i> -MTDATA	5,1	6130	5,30	1,70	2,90	(0,468;0,381) ^b
DI	12	TAPC	2,6	870	0,58	0,53	0,24	(0,324;0,289) ^b
DII	12	<i>m</i> -MTDATA	2,5	1300	0,56	0,53	0,24	(0,207;0,268) ^b

^a įsijungimo įtampa, kai skaitis lygus 1 Cd/m²; ^b spalvotumo koordinatės, kai įtampa lygi 8 V.

Norint padidinti prietaisų efektyvumą, paruošti organiniai šviesos diodai, kuriuose šviesą skleidžiantys sluoksniai paruošti naudojant junginius **9** ir **12**, kurių sluoksniai pasižymėjo geriausiai subalansuota ambipoline krūvininkų pernaša. *m*-MTDATA ir 4,4'-cikloheksilidenbis[*N*, *N*-bis(4-metilfenil)benzenaminas] (TAPC) panaudoti kaip matricos. Bendra prietaisų struktūra: ITO/MoO₃ (3 nm)/*m*-MTDATA (30 nm)/ TAPC:**9**,*m*-MTDATA:**9**,TAPC:**12** arba *m*-MTDATA:**12** (20 nm)/PBD(10 nm)/TPBi (25 nm)/Ca (10 nm)/Al (60 nm) (lentelėje atitinkamai AI, AII, DI ir DII).



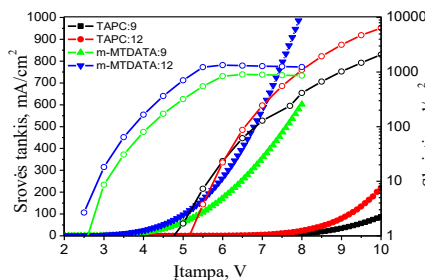
a)



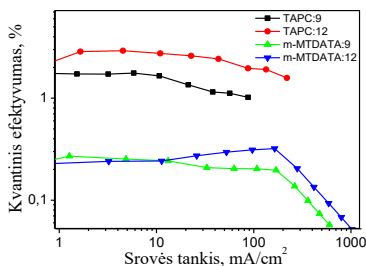
b)

3.9 pav. Prietaisų, kuriuose kaip emisinis sluoksnis naudojami TAPC:12 (a) ir m-MTDATA:12 (b) elektroluminescencijos spektrai

Prietaisų elektroluminescencijos spektruose (3.9 pav.) esančių maksimumų ties 585 nm (prietaisų AI ir DI) ir 540 nm (prietaisų AII ir DII) pobūdis gali būti paaiškinamas dimerinių sužadintų būsenų susidarymu (eksipleksų arba elektropleksų) emiterio sluoksnyje arba tarp prietaiso sluoksnių dėl sąveikos tarp donoro skylių ir akceptorius elektronų [205]. Prietaisų AI ir DI elektroluminescencijos atveju – elektropleksų susiformavimas tarp TAPC ir 9 (12), kuris atsiranda tik veikiant elektriniam laukui. Panaši elektroplekso emisija tarp TAPC ir bipolinės medžiagos (2,6-bis(3-(karbazol-9-il) fenil)piridino) aprašyta anksčiau [206].



a)



b)

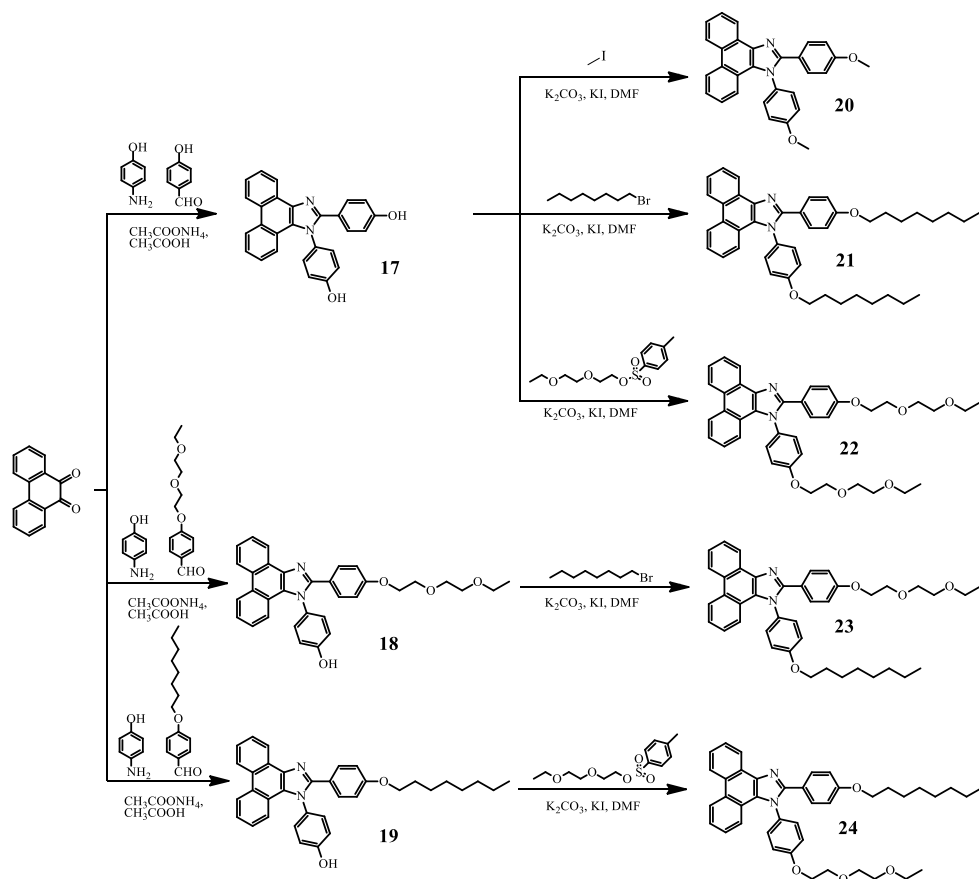
3.10 pav. Srovės tankio ir įtampos bei skaisčio ir įtampos priklausomybės (TAPC:9,m-MTDATA:9,TAPC:12 and m-MTDATA:12) (a); prietaisų išorinio kvantinio efektyvumo priklausomybė nuo srovės tankio (b)

Prietaiso, kurio sudėtyje yra TAPC:12, esant įtampai nuo 8 V iki 9 V, fluorescencijos spalva yra artima idealiai baltai spalvai (0,33; 0,33) dėl susimaišiusios mėlynos junginio emisijos ir oranžinės elektroplekso emisijos TAPC:12 emisiniame sluoksnyje. Pagerintas srovės efektyvumas (4 ir 5,3 cd/A,

galios efektyvumas (1,5 ir 1,7 lm/W) ir išorinis kvantinis efektyvumas (1,75 ir 2,9 proc.) buvo pasiekti atitinkamai prietaisuose AI ir DI (3.5 lentelė, 3.10 pav.).

3.2 Amfifilinius pakaitus turintys fenantroimidazolo dariniai

Norint išsiaiškinti alkilinių pakaitų įtaką junginių savybėms, buvo susintetinta serija fenantroimidazolo junginių, turinčių amfifilines grandines, prijungtas prie fenantroimidazolo struktūroje esančių fenilo fragmentų C2- ir N1- padėtyse. Tiksliniai junginiai **20–24** gauti pagal sintezės schemą, kuri parodyta **3.11 pav.**



3.11 pav. Amfifilinius pakaitus turinčių fenantroimidazolo darinių sintezė

Tarpiniai junginiai **17–19** gauti vykdant reakcijas acto rūgštyje, naudojant amonio acetatą ir atitinkamus aminorius bei aldehidus, 60 °C temperatūroje. Po reakcijos, atvėsinus reakcijos mišinį, susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos acto rūgštimi bei metanoliu, džiovinamos. 4,4'-(1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1,2-diil)difenolis (**17**) ir 4-(2-(4-(oktiloksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (**19**) išskirti kaip balti milteliai, o 4-(2-(4-(2-(2-etoksietoksi)etoksi)fenil)-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (**18**) – baltų kristalų pavidalu. Tiksliniai junginiai **20–24** gauti vykdant alkilavimo reakcijas

dimetilformamide (DMF), naudojant K_2CO_3 , KI bei skirtingus alkilinimo agentus, 60 °C temperatūroje.

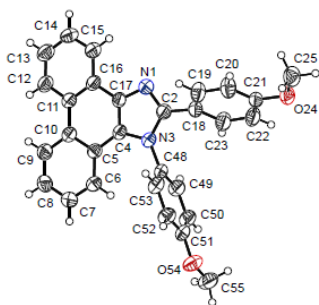
Tiksliniai produktai išgryninti kolonėlinės chromatografijos metodu. Fenantroimidazolai **20–24** išskirti baltų kristalų pavidalu.

Buvo užauginti tikslinių junginių **20–23** monokristalai ir atlikta jų rentgenostruktūrinė analizė. Kristalografinių modelių charakteristikos pateiktos **3.6 lentelėje**.

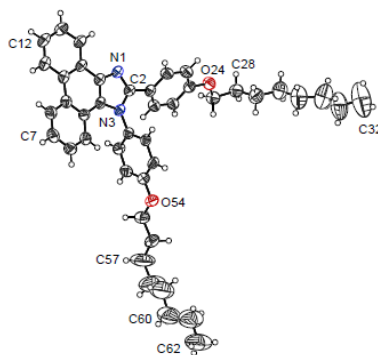
3.6 lentelė. Kristalografinių modelių charakteristikos

Junginys		20	21	22	23
Charakteristikos					
Kristalo kraštinės ilgis	a , Å	10,421(8)	18,37(4)	10,435(8)	10,886(11)
	b , Å	18,393(8)	17,87(4)	13,232(8)	13,369(15)
	c , Å	11,848(6)	11,77(3)	13,6753(10)	13,801(16)
Kristalo kampo dydis	α , °	90	90	73,65(3)	75,90(4)
	β , °	106,34(3)	107,07(2)	77,319(19)	74,64(4)
	γ , °	90	90	77,05(3)	75,12(4)
Molekulių skaičius gardelėje Z		4	4	2	2
ρ apsk., g/cm ³		1,312	1,127	1,211	1,14
Gardelės tipas		monoklininė	monoklininė	triklininė	triklininė
Erdvinė grupė		P2(1)/n	P2(1)/c	P-1	P-1

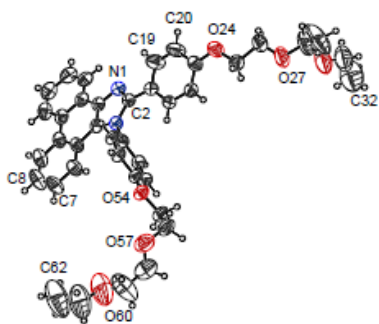
Molekulių kristalografinių modelių projekcijos pavaizduotos **3.12 pav.**



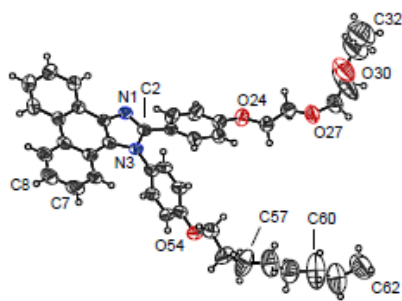
20



21



22



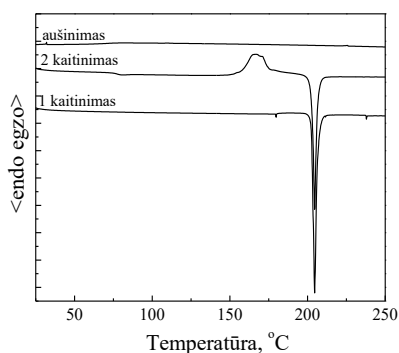
23

3.12 pav. Junginių 20–23 molekulių kristalografinių modelių projekcijos

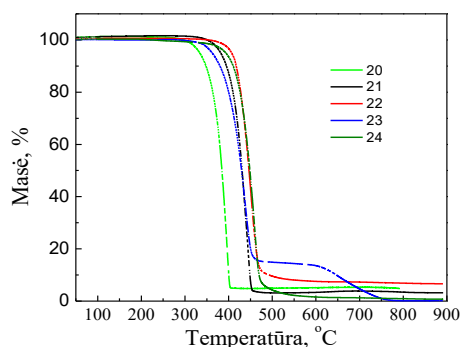
Kaip matome iš 3.6 lentelėje pateiktų duomenų, molekulių skaičiaus gardelėje (Z), gardelės tipo bei tankio, molekulių išsidėstymas kristalų gardelėse skiriasi ir priklauso nuo prijungtų pakaitų pobūdžio. Junginių 20 ir 21, turinčių atitinkamai po du metoksi- ir oktilokspakaitus, kristalo gardeles sudaro keturios molekulės. Junginiams būdingos monoklininės kristalo gardelės. O junginių 22 ir 23, savo struktūroje turinčių atitinkamai du ir vieną etoksietoksipakaitus, kristalų gardeles sudaro dvi molekulės. Kristalo gardelės tipas – triklininė. Kaip matome iš apskaičiuotų tankio reikšmių, junginių 20 ir 22 atveju molekulės yra kompaktiškesnės ir kristalinėje gardelėje susipakuoja glaudžiau.

3.2.1 Terminės savybės

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais buvo tiriamos fenantroimidazolo darinių 20–24 terminės savybės. Visi junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų temperatūra, kai masės nuostolis yra 5 proc. (T_d), yra 334–407 °C (3.13, b pav.).



a)



b)

3.13 pav. Junginio 20 DSK termogramos (a) ir junginių 20–24 TGA kreivės (b)

Šių tyrimų rezultatai apibendrinti 3.7 lentelėje.

3.7 lentelė. Terminės junginių 20–24 charakteristikos

Junginys	20	21	22	23	24
T_{lyd} , °C ^a	205	110	114	122	119
T_{kr} , °C ^b	167	79	-	-	86
T_{st} , °C ^c	77	-	-	-	-
T_d , °C ^d	334	382	407	362	394

^a lydymosi temperatūra; ^b kristalizacijos temperatūra; ^c stiklėjimo temperatūra; ^d temperatūra esant 5 proc. masės nuostoliui, nustatyta iš termogravimetrinės analizės metodu gautų termogramų.

Medžiagos išskirtos kaip kristalinės, visų junginių pirmojo kaitinimo termogramose užfiksuotos endoterminės lydymosi smailės, antrojo kaitinimo metu junginių **20**, **21** ir **24** termogramose užfiksuotas egzoterminės kristalizacijos bei endoterminės lydymosi smailės. Junginio **24** DSK termogramos antro kaitinimo metu užfiksuota stiklėjimo temperatūra, kuri lygi 77 °C (**3.13 pav.**), kitų junginių termogramose teigiamos stiklėjimo temperatūros reikšmės neužfiksuotos.

3.2.2 Optinės ir ofofizikinės savybės

Junginių, praskiestų tirpalų THF, ir kietos būsenos optinės savybės buvo tiriamos UV-R absorbcinės spektroskopijos metodu. Fluorescencinės spektroskopijos metodu ištirtos tirpalų ir kietos būsenos fotofizikinės savybės. Matavimų rezultatai pateikti **3.8 lentelėje**.

3.8 lentelė. Junginių 20–24 optinės ir fotofizikinės savybės

Junginys	λ_{abs}^a , nm		λ_{FL}^b , nm		Φ_f^c		λ_{fos}^d , nm	E_T^e , eV	CIE (x;y) ^f
	tirp	pl	tirp	pl	tirp	pl			
20	364	366	378;393	384;398	0,50	0,02	478	2,59	(0,17;0,03)
21	366	368	379;395	379;402	0,56	0,18	473	2,62	(0,17;0,03)
22	365	369	378;394	398	0,53	0,06	491	2,53	(0,17;0,03)
23	365	367	372;390	400	0,51	0,15	470	2,64	(0,17;0,03)
24	365	368	378;395	383;398	0,52	0,15	466	2,66	(0,17;0,04)

^a absorbcijos maksimumai; ^b fluorescencijos maksimumai; ^c kvantinių išeių vertės; ^d fosforescencijos maksimumai; ^e tripletinės energijos vertės, apskaičiuotos pagal formulę $E_T = 1240/\lambda_{fos}$; ^f spalvotumo koordinatės.

Pastebėta, kad susintetintų junginių, tiek praskiestų tirpalų THF, tiek kietos būsenos, absorbcijos spektrų ilgabangiai absorbcijos maksimumai yra labai panašūs ir yra: 364–366 nm (tirpalų), 366–369 nm (plėvelių).

Užrašius susintetintų junginių, praskiestų tirpalų THF, fluorescencijos spektrus, pastebėta, kad emisijos spektrų maksimumai yra ties vienodu bangos ilgiu (apie 378, 395 nm), išskyrus junginio **23**, kurio struktūroje yra skirtingos alkilinės grandinėlės, emisijos spektro maksimumai pasislinkę į trumpesnių bangų pusę kitų junginių spektrų maksimumų atžvilgiu. Lyginant junginius **23** ir **24**, kurių struktūra skiriasi alkilinių grandinelių padėtimi, junginio **23** fluorescencijos maksimumas pasislinkęs 6 nm į trumpesniųjų bangų pusę. Užrašius kietos būsenos emisijos spektrus, visų junginių atveju stebimas poslinkis į ilgesniųjų bangų pusę. Didžiausias pokytis yra junginio **23** ir siekia 10 nm.

Užrašyti junginių THF tirpalų fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje. Junginių **20–24** žemiausios energijos fosforescencijos smailės yra nuo 466 iki 491 nm. Apskaičiuotos tripletinės energijos yra nuo 2,53 iki 2,66 eV.

Iš gautų tripletinės energijos reikšmių galima daryti išvadą, kad šie junginiai būtų tinkami raudoniems iridžio spinduoliams imobilizuoti, pvz., formuojant baltą šviesą skleidžiančius OŠD.

Iš fluorescencijos spektrų apskaičiuotos junginių emisijos spalvotumo koordinatės pateiktos **3.8 lentelėje**. Junginių fluorescencuojamos spalvos spalvotumo koordinatės yra mėlynoje CIE spalvų grafiko dalyje.

Buvo išmatuotos junginių, praskiestų tirpalų, ir sluoksnių emisijos kvantinės išeigos (Φ_f). Praskiestų tirpalų Φ_f išsidėsto nuo 0,50 iki 0,56, kietų bandinių Φ_f dėl chromoforų persidengimo ir savigesinimo yra mažesnės ir siekia 0,02–0,18. Iš gautų rezultatų matome, kad efektyviausia emisija tiek tirpale, tiek sluoksnyje pasižymi **21** junginys, turintis dvi oksioکتلو grupes.

Norint nustatyti molekulių agregacijos įtaką fotofizikinėms savybėms, atliktas eksperimentas tiriant bandinius, kuriuose skirtinga koncentracija tiriamojo junginio paskirstyta matricioje. Bandinių sudėtis ir gauti rezultatai pateikti **3.9 lentelėje**.

3.9 lentelė. Mišinių (junginys ir polistirenas) sluoksnių fotofizikinės savybės

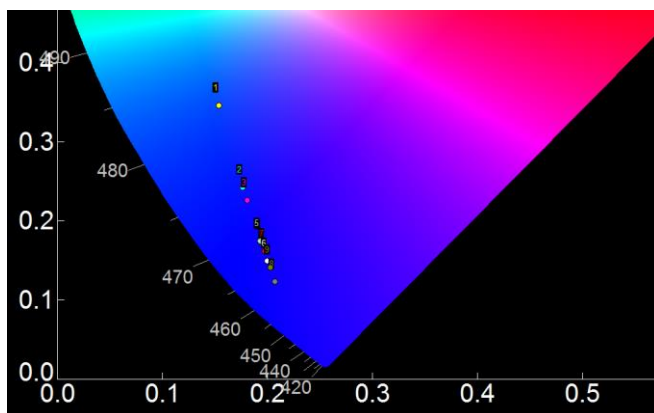
Junginys	Koncentracija (proc.) mišinyje	λ_{FL} , ^a nm	Φ_n^b , proc.	CIE ^c (x;y)	τ^d , ns			χ^2
					τ_1	τ_2	τ_3	
20	100	398	2	(0,20;0,25)	0,01(68%)	0,92(22%)	5,05(10%)	0,999
	90	399	3	(0,20;0,26)	0,05(62%)	0,92(30%)	5,65(8%)	1,081
	80	399	4	(0,19;0,24)	0,08(48%)	0,89(46%)	5,09(6%)	1,067
	70	390	5	(0,18;0,19)	0,05(54%)	0,97(38%)	5,00(8%)	1,214
	60	396	6	(0,18;0,18)	0,14(47%)	1,10(43%)	5,28(10%)	1,459
	50	399	8	(0,18;0,17)	0,10(52%)	0,97(39%)	5,13(9%)	1,142
	40	398	9	(0,17;0,16)	0,33(31%)	1,64(38%)	5,91(31%)	1,100
	30	397	12	(0,17;0,12)	0,56(31%)	1,91(53%)	4,91(16%)	1,006
	20	396	16	(0,17;0,10)	0,79(31%)	2,11(60%)	5,8(9%)	0,960
	10	395	23	(0,17;0,08)	0,52(10%)	2,52(55%)	5,14(35%)	1,022
tirpalas	393	50	(0,17;0,03)	1,27(5%)	5,80(95%)	-	1,032	
21	100	402	18	(0,18;0,13)	0,58(25%)	2,22(54%)	5,08(21%)	0,939
	90	400	33	(0,17;0,10)	0,30(10%)	2,58(74%)	5,84(16%)	1,032
	80	399	27	(0,17;0,08)	0,37(20%)	2,21(46%)	5,91(34%)	1,081
	70	401	32	(0,17;0,07)	0,13(8%)	2,60(77%)	7,21(15%)	1,028
	60	399	31	(0,17;0,05)	0,65(7%)	2,89(79%)	7,54(14%)	1,044
	50	398	40	(0,17;0,06)	0,58(4%)	3,44(81%)	7,63(15%)	1,022
	40	398	43	(0,17;0,04)	0,87(4%)	3,44(79%)	7,10(17%)	1,073
	30	397	37	(0,17;0,04)	0,60(4%)	3,45(71%)	6,46(25%)	0,989
	20	396	55	(0,17;0,04)	0,20(4%)	3,50(63%)	6,14(33%)	0,983
	10	395	69	(0,17;0,04)	0,04(7%)	3,43(29%)	5,91(64%)	1,020
tirpalas	395	56	(0,16;0,03)	1,13(6%)	5,73(94%)	-	1,041	
22	100	398	6	(0,20;0,23)	0,23(48%)	1,20(42%)	5,52(10%)	1,000
	90	398	13	(0,18;0,16)	0,35(39%)	1,93(42%)	5,31(19%)	1,087
	80	397	18	(0,18;0,14)	0,39(27%)	1,97(44%)	5,20(29%)	1,117
	70	397	21	(0,17;0,10)	0,39(17%)	2,70(54%)	5,54(29%)	1,005
	60	397	23	(0,17;0,10)	0,45(17%)	2,66(50%)	5,58(33%)	1,029
	50	396	26	(0,17;0,09)	0,62(14%)	3,08(53%)	5,97(33%)	1,030
	40	396	30	(0,17;0,08)	0,01(13%)	2,46(34%)	5,36(53%)	1,035
	30	395	36	(0,17;0,07)	0,22(6%)	3,21(39%)	5,93(55%)	1,052
	20	394	48	(0,17;0,05)	0,31(5%)	3,19(26%)	6,07(69%)	1,021
	10	393	52	(0,17;0,05)	0,02(9%)	2,55(10%)	6,38(81%)	1,031
tirpalas	394	53	(0,17;0,04)	1,11(4%)	5,79(96%)	-	1,068	

Jung- inys	PS (%)(pro c.) mišinys	λ_{FL}^a , nm	Φ_f^b , proc.	CIE ^c (x;y)	$\tau, ^d$ ns			χ^2
					τ_1	τ_2	τ_3	
23	100	400	15	(0,18;0,15)	0,26(39%)	1,40(51%)	5,44(10%)	1,003
	90	399	15	(0,19;0,19)	0,49(45%)	1,95(45%)	6,39(10%)	1,012
	80	399	16	(0,17;0,11)	0,58(29%)	2,10(59%)	6,88(12%)	1,087
	70	399	15	(0,17;0,10)	0,50(48%)	1,74(44%)	6,56(8%)	1,020
	60	399	18	(0,17;0,07)	0,93(21%)	2,83(67%)	8,16(12%)	1,056
	50	399	18	(0,17;0,07)	0,72(22%)	2,52(64%)	7,40(14%)	1,130
	40	398	20	(0,17;0,06)	0,84(18%)	2,74(71%)	7,66(11%)	1,039
	30	398	30	(0,17;0,06)	0,79(16%)	2,79(66%)	6,14(18%)	0,994
	20	397	30	(0,17;0,04)	1,11(5%)	4,15(76%)	7,91(19%)	1,065
	10	395	31	(0,17;0,05)	0,32(9%)	2,56(31%)	5,69(60%)	1,039
	tirpalas	395	51	(0,17;0,03)	1,08(6%)	5,85(94%)	-	1,050
24	100	398	15	(0,18;0,13)	0,68(40%)	2,15(47%)	7,04(13%)	1,000
	90	398	19	(0,17;0,11)	0,72(31%)	2,40(57%)	7,80(12%)	1,078
	80	398	26	(0,17;0,10)	0,88(28%)	2,83(58%)	10,3(14%)	1,229
	70	398	27	(0,17;0,09)	0,82(42%)	2,45(48%)	7,51(10%)	1,085
	60	398	31	(0,17;0,06)	1,14(11%)	3,60(72%)	8,40(17%)	1,107
	50	397	34	(0,17;0,06)	0,95(10%)	3,69(73%)	8,16(17%)	1,036
	40	397	38	(0,17;0,05)	1,02(18%)	3,09(69%)	6,92(13%)	1,035
	30	396	37	(0,17;0,05)	1,11(5%)	4,36(69%)	7,55(26%)	1,007
	20	396	59	(0,17;0,04)	0,27(3%)	3,56(43%)	6,24(54%)	1,068
	10	395	67	(0,17;0,04)	0,72(8%)	3,76(30%)	6,27(62%)	0,995
	tirpalas	395	52	(0,16;0,03)	1,69(3%)	5,78(97%)	-	1,025

^a fluorescencijos maksimumai; ^b kvantinių išeių vertės; ^c spalvotumo koordinatės; ^d fluorescencijos gyvavimo trukmės.

Bandiniai fotofizikiniams matavimams atlikti paruošti iš junginio ir polistireno mišinių tirpalų, liejant juos ant kvarcinio stiklo. Tyrimas parodė, kad, mažėjant junginio koncentracijai sluoksnyje, fluorescencijos kvantinė išeiga (Φ_f) didėja. Didžiausias Φ_f pokytis, kai junginio koncentracija bandinyje kito nuo 10 iki 100 proc., užfiksuota junginių **21** ($\Phi_f = 18$ ir 69) ir **24** ($\Phi_f = 15$ ir 67) atveju. Žemiausiomis Φ_f vertėmis pasižymėjo junginio **20**, turinčio metoksipakaitus, sluoksniai. Junginio **20** fluorescencijos kvantinės išeišos vertės kito nuo 2 iki 23 proc. Kaip parodė rentgenostruktūrinės analizės rezultatai, šio junginio molekūlės kristale išsidėsto labai tvarkingai, todėl šiuo atveju galėjo efektyviai pasireikšti agregacijos sukeltas emisijos gesinimas (ASEG).

Iš fluorescencijos spektrų apskaičiuotos spalvotumo koordinatės. Rezultatai pateikti **3.9 lentelėje**. Pastebėta, kad fluorescuojamos spalvos spalvotumo koordinatčių reikšmės yra mėlynoje CIE spalvų grafiko dalyje, tačiau, mažėjant tiriamo junginio koncentracijai sluoksnyje, spalvos grynumas didėja (**3.14 pav.**).

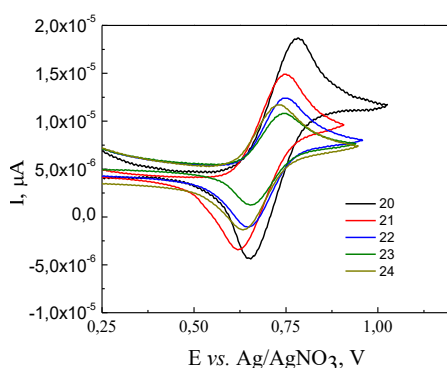


3.14 pav. Junginio **23** emisijos spalvos vietos CIE spalvų grafike priklausomybė nuo koncentracijos

Nustatytos paruoštų mišinių fluorescencijos gesimo trukmės. Kaip matome iš rezultatų, pateiktų **3.9 lentelėje**, sluoksniuose fluorescencijos gesimo kreivėms buvo pritaikytas trieksponentinis modelis. Toks fluorescencijos gesimas yra nulemtas kietoje būsenoje vykstančių savigesinimo procesų. Trečiasiojo ilgiausio gesimo kreivės komponento trukmės kinta nuo 5 iki 10 ns. Junginių praskiestuose tirpaluose tetrahidrofurane užfiksuotas dviejų komponentų fluorescencijos slopimo profilis. Vyraujančio komponento FL slopimo (τ_2) reikšmės labai panašios ir yra nuo 5,73 iki 5,85 ns.

3.2.3 Elektrocheminės savybės

Junginių elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos buvo nustatytos ciklinės voltamperometrijos ir elektronų fotoemisijos ore metodais. **3.15 pav.** pateiktos junginių **20–24** ciklinės voltamperogramos.



3.15 pav. Fenantroimidazolo darinių **20–24** ciklinės voltamperogramos

Pastebėta, kad gautos medžiagos yra elektrochemiškai stabilios, ciklinės voltamperometrijos eksperimento metu buvo matomi grįžtami oksidacijos ir redukcijos procesai.

Gauti rezultatai pateikti **3.10 lentelėje**.

3.10 lentelė. Elektrocheminės junginių **20–24** charakteristikos

Junginys	E_{ox}^a , V	IP_{CV}^b , eV	$E_g^{opt\ c}$, eV	EA_{CV}^d , eV	IP_{EP}^e , eV
20	0,629	5,48	3,30	2,18	5,70
21	0,616	5,46	3,30	2,16	5,59
22	0,638	5,49	3,30	2,19	5,51
23	0,629	5,48	3,28	2,20	5,55
24	0,611	5,45	3,28	2,17	5,60

^a elektrocheminės oksidacijos pradžios potencialas; ^b jonizacijos potencialas, nustatytas ciklinės voltamperometrijos metodu, apskaičiuotas pagal formulę $IP_{CV} = (E_{ox} - E_{Fe/Fe^+}) + 4,8$ (eV); ^c optinis tarpas, nustatytas iš praskiestų tirpalų THF absorbcijos spektrų, apskaičiuotas pagal formulę: $E_{opt}^g = 1240/\lambda_{edge}$; ^d giminingumas elektronui, apskaičiuotas pagal formulę $EA_{CV} = IP_{CV} - E_{opt}^g$; ^e kietos būsenos jonizacijos potencialas, nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu.

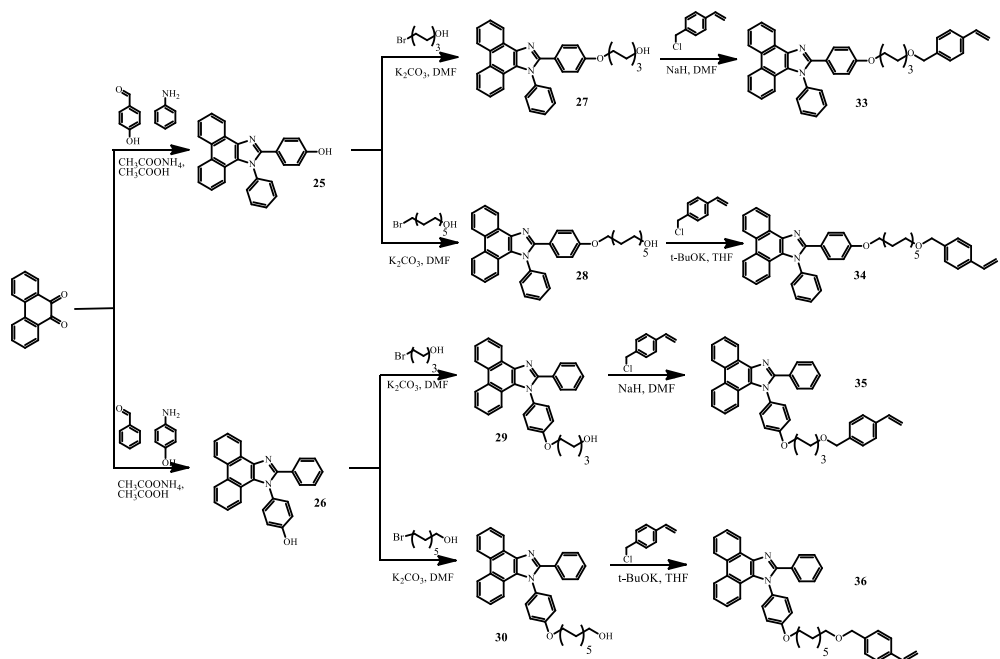
Jonizacijos potencialo (IP_{CV}) vertės (**3.10 lentelė**) tarpusavyje labai panašios ir yra 5,45–5,49 eV (**3.15 pav.**). Elektronų fotoemisijos ore metodu užfiksuotos IP_{EP} vertės yra 5,51–5,70 eV.

3.3 Reaktyvias funkcinės grupes turintys fenantroimidazolo dariniai

Literatūroje nerasta duomenų apie fenantroimidazolų su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis sintezę ir jų panaudojimą netirpiems sluoksniams formuoti. Todėl buvo susintetinti šeši fenantroimidazolo monomerai, turintys po vieną arba dvi reaktyvias vinilbenzilo grupes skirtingose padėtyse ir prijungtas skirtingo ilgio alkilinėmis grandinėlėmis.

Vinilbenzilo grupės buvo pasirinktos dėl to, kad terminės polimerizacijos reakcijai pakanka temperatūros poveikio, nėra reikalingi iniciatoriai, kurie dažniausiai reikalingi fotopolimerizacijos reakcijoms. Ilgų alkilinių grandinių tilteliai, prijungti prie fenantroimidazolo N1- ir C2- padėčių, turėtų palengvinti molekulių jungimąsi.

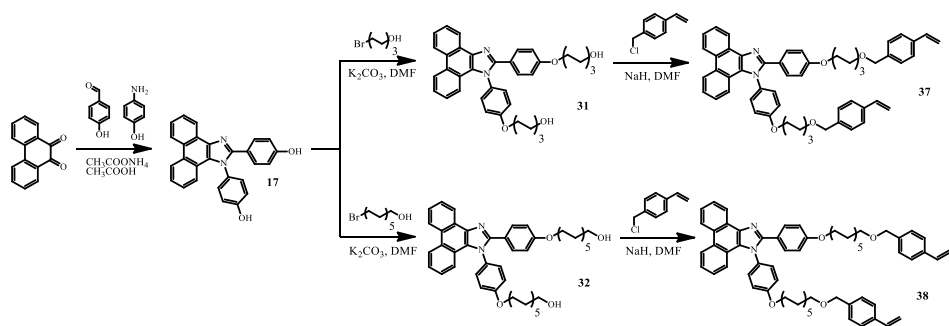
Keturi monomerai, turintys po vieną reaktyvią vinilbenzilo grupę fenantroimidazolo C2- padėtyje (**33-34**) arba N1- padėtyje (**35-36**), susintetinti pagal sintezės schemą, pateiktą **3.16 pav.**



3.16 pav. Fenantroimidazolo darinių su viena reaktyvia funkicine grupe sintezės schema

4-(1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-2-il)fenolis (**25**) ir 4-(2-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-1-il)fenolis (**26**) gauti vykdant reakcijas acto rūgštyje, naudojant amonio acetatą, aniliną ir 4-hidroksibenzaldehydą (**25**) bei 4-aminofenolį ir benzaldehydą (**26**), 60 °C temperatūroje. Junginiai **25**, **26** išskirti baltų miltelių pavidalu. Tarpiniai fenantroimidazolo dariniai **27–30** gaunami vykdant alkilavimo reakcijas dimetilformamide (DMF) naudojant K_2CO_3 . Reakcijos vykdomos 50 °C temperatūroje. Junginiai **27**, **28** ir **30** išskirti baltų miltelių, o junginys **29** – baltų kristalų pavidalu. Tiksliniai junginiai **33–36** gauti vykdant reakcijas su vinilbenzilo chloridu dimetilformamide, kaip bazę naudojant NaH junginių **33** ir **35** atveju bei THF ir *t*-BuOK junginių **34**, **36** atveju. Reakcijos vykdomos 50–60 °C temperatūroje, po ekstrakcijos produktai gryninami kolonelinės chromatografijos metodu. Monomerai **33**, **36** išskirti baltų miltelių, o monomerai **34**, **35** – baltų kristalų pavidalu.

Monomerai, turintys dvi reaktyvias vinilbenzilo grupes fenantroimidazolo C2- ir N1- padėtyse (**37–38**), susintetinti pagal sintezės schemą, pateiktą **3.17 pav.**



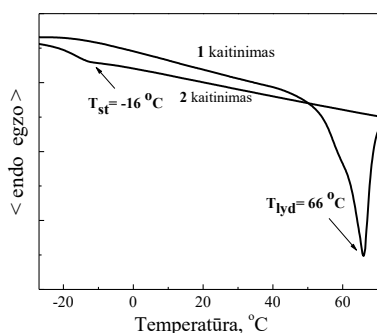
3.17 pav. Fenantroimidazolo darinių su dviem reaktyviomis funkcinėmis grupėmis sintezės schema

4,4'-(1*H*-fenantro[9,10-*d*]imidazol-1,2-diil)difenolis (**17**) gautas vykdant reakciją acto rūgštyje, naudojant amonio acetatą, 4-aminofenolį ir 4-hidroksibenzaldehydą, 60 °C temperatūroje. Tarpiniai fenantroimidazolo dariniai **31** ir **32** gaunami vykdant alkilini mo reakcijas dimetilformamide (DMF), naudojant K₂CO₃. Reakcijos vykdomos 50 °C temperatūroje. Tiksliniai junginiai **37** ir **38** gauti vykdant reakcijas su vinilbenzilo chloridu dimetilformamide, kaip bazę naudojant NaH. Reakcijos vykdomos 60 °C temperatūroje, po ekstrakcijos produktai gryninami kolonėlinės chromatografijos metodu. Monomerai **37**, **38** išskirti baltų miltelių pavidalu.

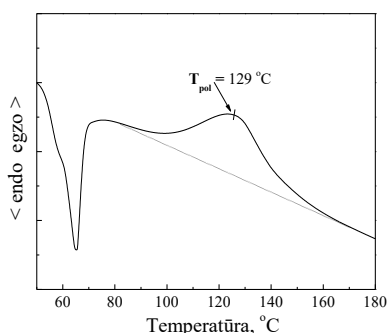
Gautų junginių struktūra buvo įrodyta ¹H BMR, ¹³C BMR, IR spektroskopijū ir masių spektrometrijos metodais.

3.3.1 Terminės savybės

Susintetintų monomerų terminės savybės buvo tiriamos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais azoto atmosferoje.



a)



b)

3.18 pav. Junginio **38** DSK termogramos: a – bandinys kaitinamas iki 70 °C temperatūros 10 °C/min. temperatūros kėlimo greičiu; b – bandinys kaitinamas iki 300 °C temperatūros 5 °C/min. temperatūros kėlimo greičiu

Junginių **33–38** DSK pirmo kaitinimo termogramose užfiksuotos endoterminės lydymosi temperatūrų smailės (59–131 °C). Antrojo kaitinimo metu užfiksuota stiklėjimo temperatūra yra nuo -16 iki 38 °C. Aukštesne stiklėjimo temperatūra pasižymi junginiai **33–35**, turintys po vieną pakaitą imidazolo žiede. Junginių **36, 37** termogramose užfiksuotos stiklėjimo temperatūros artimos nuliui, o junginio **38**, kurio struktūroje dvi vinilbenzilo grupės prijungtos prie fenantroimidazolo per C11 grandinėle, DSK termogramoje užfiksuota stiklėjimo temperatūra lygi -16 °C (**3.18a pav.**). Šių tyrimų rezultatai apibendrinti **3.11 lentelėje**.

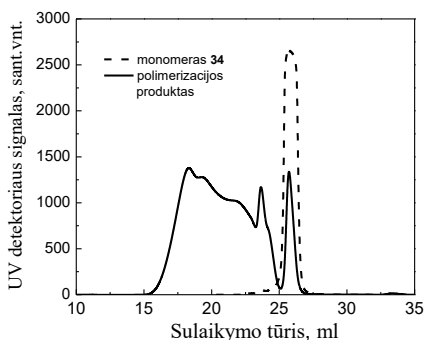
3.11 lentelė. Terminės monomerų **33–38** charakteristikos

Junginys	33	34	35	36	37	38
$T_{st}, ^\circ C^a$	19	22	38	-2	1	-16
$T_{lyd}, ^\circ C^b$	76	100	131	72	59	66
$T_d, ^\circ C^{c*}$	386	378	402	400	315	409

^a stiklėjimo temperatūra; ^b lydymosi temperatūra; ^c temperatūra esant 5 proc. masės nuostoliui, nustatyta iš termogravimetrinės analizės metodu gautų termogramų.

Visi junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir gali egzistuoti stikliškos būsenos. Skilimo pradžios temperatūra T_d (kai masės nuostoliai siekia 5 proc.), išsidėsto 315–409 °C.

Atlikus DSK analizę pastebėta, kad vyksta monomerų polimerizacijos reakcijos (junginio **38** DSK termogramoje egzoterminis virsmas, kurio maksimumas lygus 129 °C, **3.18, b pav.**), todėl bandiniai po eksperimento buvo ištirpinti tetrahidrofurane ir užrašytos MSC chromatogramos. **3.19 pav.** pateiktos monomero **34** ir polimerizacijos produkto MSC kreivės.



3.19 pav. Junginio **34** ir jo polimerizacijos produkto MSC chromatogramos

Iš gautų duomenų nustatyta susidariusių produktų vidurkinė skaitinė bei vidurkinė masinė molekulinė masė, polidispersiškumo indeksas ir monomerų konversijos laipsnis (**3.12 lentelė**).

3.12 lentelė. Monomerų 33–36 polimerizacijos produktų MSC duomenys

Junginys	M_n^a	M_w^b	PDI^c	p^d
33	18500	213000	11	84
34	8030	100100	12	90
35	17900	235000	13	91
36	19000	196000	10	94

^a vidurkinė skaitinė molekulinė masė; ^b vidurkinė masinė molekulinė masė; ^c polidispersiškumo indeksas, apskaičiuotas pagal formulę: $PDI = M_w/M_n$; ^d monomero konversijos laipsnis, apskaičiuotas naudojant MSC duomenis.

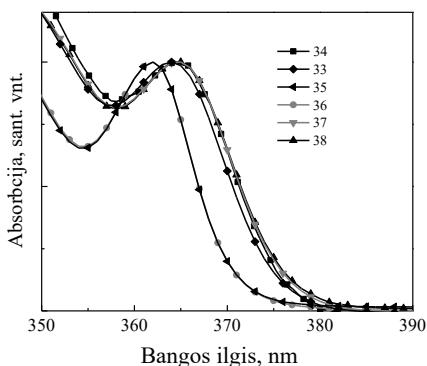
Iš pateiktų duomenų matome, kad polimerizacijos produktų masinė molekulinė masė kinta nuo 100100 iki 235000, polidispersiškumo indeksas yra 10–13. Bandiniai turi aukštą polidispersiškumo indeksą dėl to, kad, vykstant polimerizacijai, keičiasi bandinio būseną ir lėtėja monomerų migracija, todėl sukuriama sąlyga susidaryti nevienodo ilgio makromolekulių grandinėms.

Iš MSC chromatogramų apskaičiuoti monomerų konversijos laipsniai, kurie yra nuo 84 iki 94 proc. Didžiausia konversija užfiksuota monomero 36 polimerizacijos atveju.

3.3.2 Optinės ir fotofizikinės savybės

Fenantroimidazolo darinių 33–38, praskiestų tirpalų THF, ir kietos būsenos optinės savybės buvo tiriamos UV-R spektroskopijos metodu. Fluorescencinės spektroskopijos metodu iširtos tirpalų ir kietos būsenos fotofizikinės savybės.

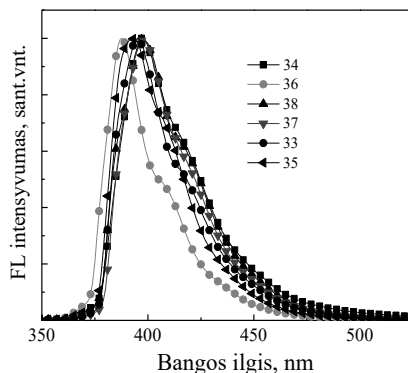
Buvo pastebėta, kad junginių 35 ir 36, turinčių po vieną pakaitą imidazolo žiedo N2-padėtyje, praskiestų tirpalų THF, absorbcijos spektrų ilgabangiai absorbcijos maksimumai yra labiausiai pasislinkę į trumpesnių bangų pusę (3.20 pav.). Šiam poslinkiui įtakos gali turėti fenilo grupės pasisukimas fenantroimidazolo fragmento atžvilgiu prijungus pakaitą. Dėl to šiuose junginiuose π elektronai persikloja ne taip efektyviai, palyginti su fenantroimidazolais, turinčiais pakaitus kitose padėtyse.



3.20 pav. Junginių 34–38, praskiestų tirpalų THF (10^{-4} M), normalizuoti absorbcijos spektrai

Lyginant tirpalų ir plėvelių optines savybes, matomas plėvelių sugerties spektrų maksimumų poslinkis į ilgesnių bangų pusę, didžiausias batochrominis poslinkis, lygus 6 nm, yra junginio **34** atveju.

Užrašius susintetintų junginių, tiek praskiestų tirpalų THF, tiek kietos būsenos, fluorescencijos spektrus, gauta, kad rezultatai koreliuoja su duomenimis, gautais iš absorbcijos spektrų. Junginių **35**, **36** emisijos spektrų maksimumai pasislinkę į trumpesnių bangų pusę (**3.21 pav.**). Plėvelių emisijos spektrų maksimumai pasislinkę batochromiškai, palyginti su tirpalų emisijos spektrų bangų ilgiu, kuriems esant gauta maksimali emisija, vertėmis.



3.21 pav. Junginių **33–38**, praskiestų tirpalų THF (10^{-4} M), normalizuoti fluorescencijos spektrai

Junginių **33–38** fosforescencijos spektrų maksimumai yra nuo 468 iki 476 nm. Apskaičiuotos tripletinės energijos vertės yra nuo 2,61 iki 2,65 eV (**3.13 lentelė**).

3.13 lentelėje pateiktos emisijos spindulių spalvotumo koordinatės, apskaičiuotos iš fluorescencijos spektrų, patvirtina, kad šių spindulių spalva yra mėlyna ir artima mėlynai spalvai, kurios spalvotumo koordinatės 0,15 ir 0,06.

Buvo išmatuotos junginių, praskiestų tirpalų, ir sluoksnių emisijos kvantinės išieigos (Φ_f). Rezultatai pateikti **3.13 lentelėje**. Nustatytos Φ_f vertės panašios ir yra nuo 0,46 iki 0,50 tirpaluose, nuo 0,01 iki 0,13 kietuose bandiniuose. Iš gautų rezultatų matyti, kad mažiausias emisijos kvantinės išieigos vertes turi junginiai, kurių sudėtyje yra dvi vinilbenzilo grupės. Kietos būsenos junginių fluorescencijos kvantinės išieigos yra mažesnės nei tirpaluose dėl plokščių fenantroimidazolo chromoforų persiklojimo nulemiamo savigesinimo efekto.

Gauti rezultatai apibendrinti **3.13 lentelėje**.

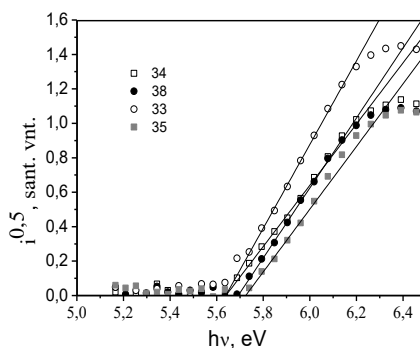
3.13 lentelė. Optinės ir fotofizikinės junginių 33–38 charakteristikos

Junginys	λ_{abs}^a , nm		λ_{Fl}^b , nm		Φ_{r}^c		λ_{fosf}^d , nm	E_{T}^e , eV	CIE (x;y) ^f
	tirp	pl	tirp	pl	tirp	pl			
33	364	368	395	381;398	0,48	0,02	468	2,65	(0,16;0,03)
34	364	370	397	379;398	0,50	0,03	474	2,62	(0,16;0,04)
35	362	365	392	375;397	0,49	0,06	476	2,61	(0,16;0,02)
36	362	366	388	372;391	0,49	0,13	476	2,61	(0,16;0,02)
37	365	367	398	381;398	0,46	0,02	469	2,64	(0,16;0,02)
38	365	367	398	379;398	0,46	0,01	472	2,63	(0,16;0,03)

^a absorbcijos maksimumai; ^b fluorescencijos maksimumai; ^c kvantinių išeių vertės; ^d fosforescencijos maksimumai; ^e tripletinės energijos vertės, apskaičiuotos pagal formulę $E_{\text{T}} = 1240/\lambda_{\text{fosf}}$; ^f spalvotumo koordinatės.

3.3.3 Elektrocheminės savybės

Buvo užrašytos junginių 33–38 tirpalų dichlormetane (DCM) ciklinės voltamperogramos, kaip elektrolitą naudojant tetrabutilamonio heksafluorofosfatą (TBAHFP₆), iš jų nustatytos junginių elektrocheminės charakteristikos. Elektronų fotoemisijos ore metodu nustatytos kietos būsenos junginių elektrocheminės savybės. 3.22 pav. pavaizduoti junginių 33–35 bei 38 elektronų fotoemisijos ore spektrai.



3.22 pav. Junginių 33–35, 38 elektronų fotoemisijos ore spektrai

Iš junginių ciklinių voltamperogramų gauti duomenys rodo, kad gauti junginiai yra elektrochemiškai stabilūs, nes ciklinės voltamperometrijos eksperimento metu buvo matomi grįžtami oksidacijos ir redukcijos procesai. Gauti rezultatai pateikti 3.14 lentelėje.

3.14 lentelė. Elektrocheminės junginių 33–38 charakteristikos

Junginys	E_{ox}^a , V	IP_{CV}^b , eV	E_{opt}^c , eV	EA_{CV}^d , eV	IP_{EP}^e , eV
33	0,639	5,49	3,30	2,19	5,56
34	0,637	5,49	3,29	2,20	5,54
35	0,749	5,65	3,34	2,31	5,62
36	0,734	5,63	3,34	2,29	6,16
37	0,621	5,47	3,29	2,18	5,62
38	0,598	5,44	3,28	2,16	5,60

^a elektrocheminės oksidacijos pradžios potencialas; ^b jonizacijos potencialas, nustatytas ciklinės voltamperometrijos metodu $IP_{\text{CV}} = (E_{\text{ox}} - E_{\text{Fe/Fe}^+}) + 4,8$ (eV); ^c optinis tarpas, nustatytas iš praskiestų tirpalų THF absorbcijos spektrų,

apskaičiuotas pagal formulę: $E_{opt}^g = 1240/\lambda_{edge}$; ^d giminingumas elektronui, apskaičiuotas pagal formulę $EA_{CV} = IP_{CV} - E_{opt}^g$; ^e kietos būsenos jonizacijos potencialas, nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu.

Mažesnėmis IP_{CV} vertėmis pasižymi junginiai **33**, **34** ir **37**, **38**, turintys vinilbenzilo grupes, atitinkamai C1- padėtyje ir C1- bei N2- imidazolo žiedo padėtyse. Iš elektronų fotoemisijos ore metodu gautų rezultatų matyti, kad IP_{EP} vertės tarpusavyje labai panašios, koreliuoja su vertėmis, nustatytomis ciklinės voltamperometrijos metodu (**3.14 lentelė**) ir yra nuo 5,54 iki 6,16 eV.

3.4 Polimerizacijos kinetikos tyrimas

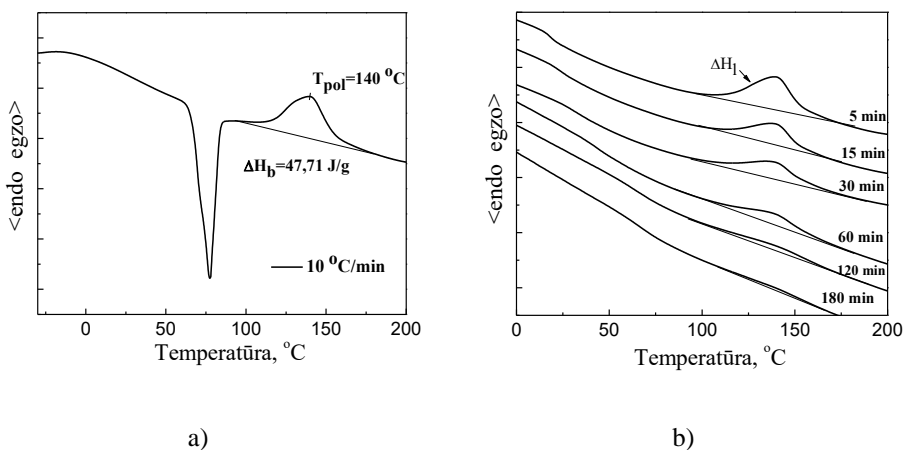
Susintetintų junginių **33–38** DSK analizė parodė, kad, veikiant temperatūrai, vyksta terminė polimerizacija.

Norint nustatyti optimalią monomerų **33**, **34**, **36–38** polimerizacijos reakcijos trukmę ir temperatūrą, buvo tiriama terminės polimerizacijos kinetika. Polimerizacijos reakcijos tirtos dviem metodais:

- izoterminiu;
- dinaminiu.

3.4.1 Polimerizacijos kinetikos tyrimas izoterminiu metodu

Tiriant polimerizacijos kinetiką izoterminiu metodu, priklausomai nuo DSK tyrimo rezultatų, buvo parinktos sąlygos skirtingiems monomerams, t. y. bandiniai buvo išlaikomi skirtingose temperatūrose izotermiškai skirtingą laiką. Po išlaikymo užrašytos DSK termogramos. **3.23**, **b pav.** pateiktos monomero **33** DSC termogramos.



3.23 pav. Monomero **33** DSK pirmojo kaitinimo termogramos, užrašytos 10 °C/min. temperatūros kėlimo greičiu: a – be išlaikymo; b – išlaikius bandinius atitinkamą laiką 85 °C temperatūroje

Iš gautų duomenų nubraižytas priklausomybės $-\ln(1 - \alpha) = kt$ grafikas. Iš polinkio kampo tangento apskaičiuotos reakcijos greičio konstantos.

Naudojant logaritminę Arenijaus lygties formą $\ln k = \ln A - \frac{E_a}{RT}$, nubraižytas grafikas, iš kurio polinkio kampo tangento gaunama reikšmė lygi $-E_a/T$. Taškas, kur tiesė atkerta x ašį, lygi $\ln A$. Gautos E_a ir $\ln A$ vertės pateiktos **3.15 lentelėje**.

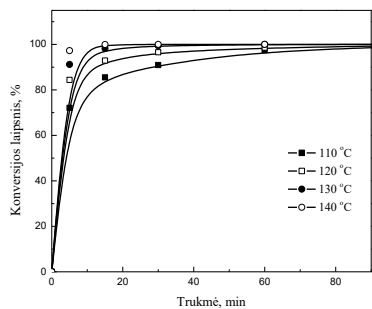
3.153 lentelė. Polimerizacijos kinetikos tyrimo izoterminiu metodu rezultatai

Junginys	Išlaikymo temperatūros, °C	E_a , kJ/mol	$\ln A$	R^2
33	85/100/110/120	108,0	28,2	0,9880
34	110/120/130/140	132,1	33,5	0,9996
36	170/190/210/230	88,2	15,8	0,9997
37	135/150/165/180	118,7	25,3	0,9588
38	80/90/100/115	122,9	33,3	0,9771

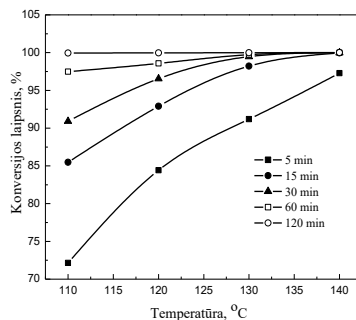
Iš gautų rezultatų matome, kad junginių su viena funkcinė grupe polimerizacijos proceso aktyvacijos energijos koreliuoja su monomerų stiklėjimo temperatūromis (**3.11 lentelė**). Monomero **36**, kurio T_{st} vertė maža, polimerizacijos aktyvacijos energijos vertė taip pat yra mažiausia ir yra 88,2 kJ/mol. Junginių **37** ir **38**, turinčių dvi reaktyvias funkcinės grupes, aktyvacijos energijų vertės panašios (atitinkamai 118,7 kJ/mol ir 122,9 kJ/mol), tačiau dėl didesnės monomerų klampos, vykstant polimerizacijos reakcijai, kurios metu susidaro tinklas, su žema monomerų stiklėjimo temperatūra nekoreliuoja.

Nepavyko apskaičiuoti monomero **35** polimerizacijos proceso kinetinių parametru dėl labai greitos polimerizacijos. Užrašytos DSK termogramos parodė, kad polimerizacija vyksta monomerui lydantis. Užrašius bandinio, paruošto po monomero išsilydymo, MSC chromatogramas, pastebėta, kad monomero konversija lygi 63 proc., o po DSK eksperimento – 91 proc.

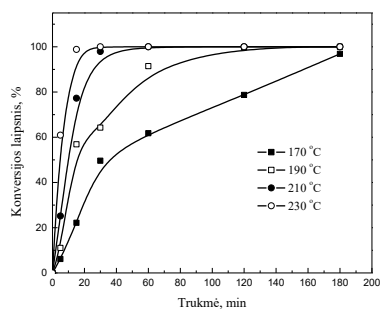
3.24 a, c, e pav. pateiktos konversijos laipsnio priklausomybės nuo bandinių išlaikymo trukmės, **3.24 b, d, f pav.** – nuo temperatūros, kurioje buvo laikomi bandiniai. Iš pateiktų kreivių buvo parinktos optimalios sąlygos, monomero polimerizacijos trukmė ir temperatūra.



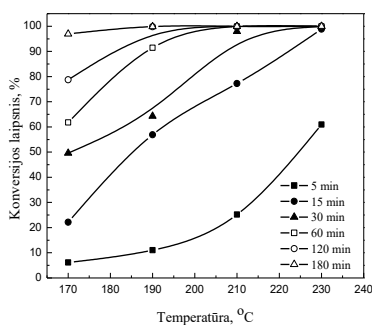
a)



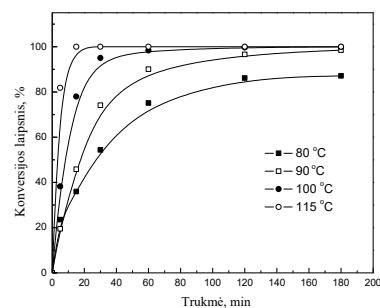
b)



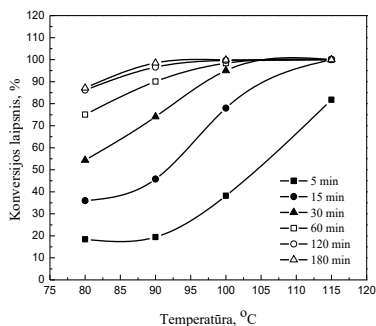
c)



d)



e)



f)

3.24 pav. Polimerizacijos konversijos laipsnio priklausomybės nuo bandinių išlaikymo trukmės (34a, 36c, 38e), nuo išlaikymo temperatūros (34b, 36d, 38f)

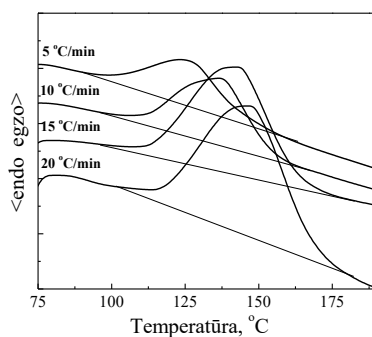
Sprendžiant iš priklausomybių, pateiktų **3.24, a–b pav.**, matosi, kad 34 junginio polimerizacijai įvykti 140 °C temperatūroje užtenka 15 min. Junginio **36** 100 proc. polimerizacijos konversija pasiektą bandinį išlaikius 30 min. 230 °C temperatūroje. Sumažinus temperatūrą iki 210 °C, bandinį reikėtų išlaikyti 60 min., 190 °C temperatūroje – apie 150 min. (**3.24, c pav.**). Monomero su dviem funkcinėmis grupėmis (**38**) 100 proc. polimerizacijos konversija pasiektą bandinį išlaikius 30 min. 115 °C temperatūroje. Pažeminus bandinio išlaikymo temperatūrą

iki 100 °C, polimerizacijos konversija pasiektų 100 proc. tik po 130 min. (3.24 e pav.).

Apibendrinant galima daryti išvadą, kad izoterminis metodas (naudojant DSK) tinka besilydančių junginių su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis terminio polimerizacijos proceso optimalioms sąlygoms nustatyti.

3.4.2 Polimerizacijos kinetikos tyrimas dinaminiumi metodu

Tiriant polimerizacijos kinetiką dinaminiumi metodu, pirmiausia buvo užrašomos monomerų DSK termogramos skirtingais temperatūros kėlimo greičiais (5, 10, 15, 20 °C/min.). 3.25 pav. pateiktos monomero 38 DSK pirmojo kaitinimo termogramos, užrašytos skirtingais greičiais.



3.25 pav. Junginio 38 DSK pirmojo kaitinimo termogramos, užrašytos skirtingais greičiais

Kaip ir tikėtasi, esant mažesniai temperatūros kėlimo greičiui, polimerizacijos temperatūra mažėja (3.25 pav.). Kadangi skirtumas tarp reakcijos metu išsiskyrusio šilumos kiekio, nustatyto esant skirtingiems temperatūros kėlimo greičiams, nedidelis, buvo integruojami egzoterminiai polimerizacijos proceso pikai ir nustatoma proceso temperatūra esant skirtingiems konversijos laipsniams.

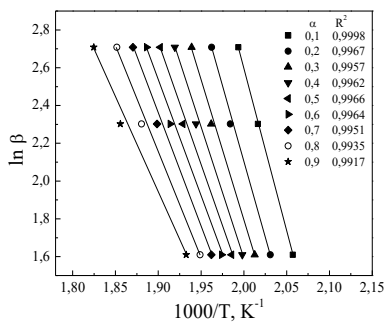
Naudojant gautus duomenis apskaičiuoti kinetiniai parametrai Ozawa ir Kissinger metodais (Ozawa – formulė 3.3, Kissingerio – formulė 3.4):

$$\ln(\beta) = \ln A - 1,052 \cdot \frac{E_a}{RT} \quad (3.3)$$

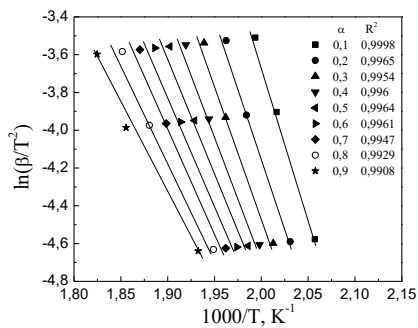
$$\ln\left(\frac{\beta}{T^2}\right) = \ln\left(\frac{AR}{E_a}\right) - \frac{E_a}{RT} \quad (3.4)$$

čia: β – kaitinimo greitis, °C/min., R – universalioji dujų konstanta (8,314 J/K·mol); T – absoliutinė temperatūra (K).

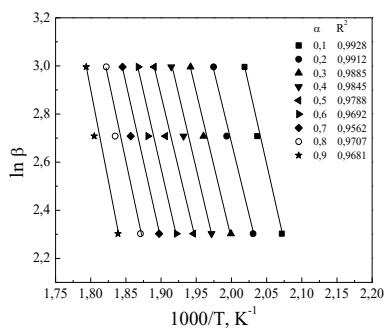
Kadangi 3.26 pav. pateiktos pasiklovimo lygmens (R^2) vertės yra didesnės už 0,95, taikomi teoriniai modeliai atitinka eksperimentinius duomenis. Todėl aktyvacijos energijos ir priešeksponentinio faktoriaus vertės apskaičiuojamos iš grafinių priklausomybių.



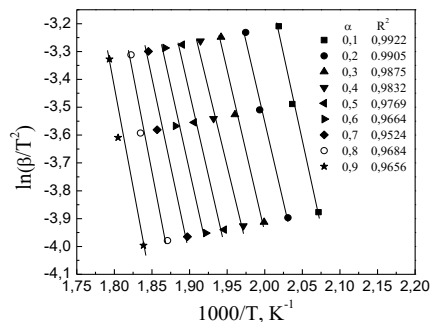
a)



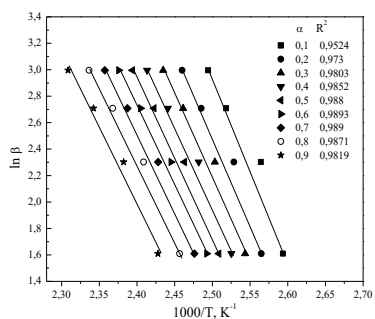
b)



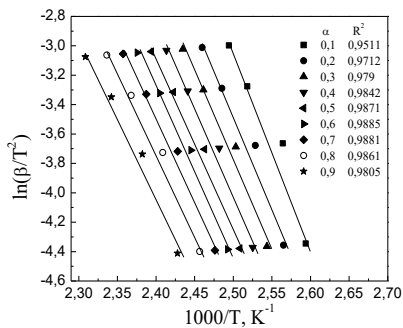
c)



d)



e)

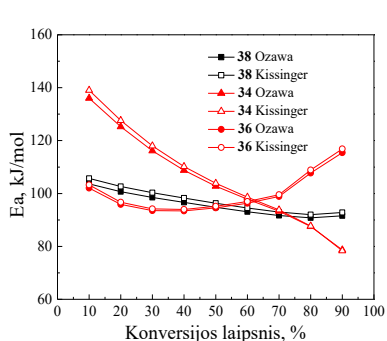


f)

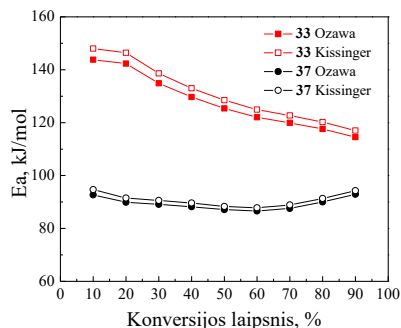
3.26 pav. Izokonversiniai grafikai: Ozawa metodo **34** (a), **36** (c), **38** (e) bandiniams, Kissinger metodo **34** (b), **36** (d), **38** (f) bandiniams

E_a ir $\ln A$ priklausomybių nuo konversijos laipsnio grafikai pateikti **3.27 pav.** Abiem metodais apskaičiuoti kinetiniai parametrai panašūs. Nustatytos susintetintų

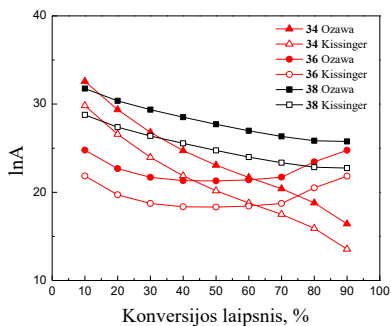
monomerų polimerizacijos reakcijų E_a vertės panašios su literatūroje rastomis stireno polimerizacijos E_a vertėmis, kurios kito nuo 80,6 iki 97,1 kJ/mol [207].



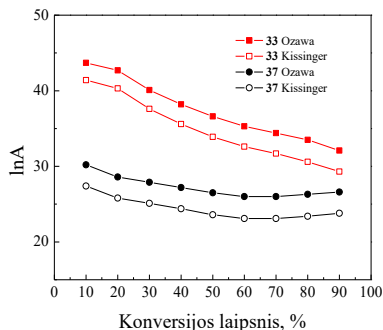
a)



b)



c)



d)

3.27 pav. Junginių polimerizacijos kinetinių parametų priklausomybė nuo konversijos laipsnio: E_a priklausomybė nuo konversijos laipsnio: a – monomerų, turinčių C11 anglies atomų grandinėles; b – monomerų, turinčių C6 anglies atomų grandinėles; $\ln A$ priklausomybė nuo konversijos laipsnio: c – monomerų, turinčių C11 anglies atomų grandinėles; d – monomerų, turinčių C6 anglies atomų grandinėles

Monomerų **37** ir **38**, turinčių dvi funkcines grupes, polimerizacijos reakcijos aktyvacijos energijų vertės panašios ir visame konversijos laipsnio intervale kinta labai nedaug (**3.27 a, b pav.**). Tai rodo, kad polimerizacijos reakcijų, kurių metu susidaro tinklas, greičiui nei alifatinių grandinių ilgis, nei reakcijos temperatūra įtakos neturi.

Linijinių polimerų susidarymo reakcijoms tiek monomerų struktūra, tiek temperatūra turi įtakos, ką ir matome iš junginių **33**, **34** ir **36** kreivių pobūdžio (**3.27 a, b pav.**). Monomero **34**, turinčio vinilbenzilo grupę C2-padėtyje, polimerizacijos reakcijos E_a reikšmės mažėja, didėjant konversijos laipsniui. Ši priklausomybė parodo, kad temperatūros įtaka polimerizacijos reakcijos greičiui yra

didesnė proceso pradžioje. Monomero **36**, turinčio vinilbenzilo grupę N1-padėtyje, polimerizacijos reakcijos E_a vertės kinta labai nedaug, kai $\alpha < 70$ proc. Kai polimerizacijos konversijos laipsnis lygus 70 proc., E_a vertės ima didėti. Makromolekulių paslankumo sumažėjimas kietoje būsenoje galėjo nulemti E_a verčių didėjimą, todėl didesnis temperatūros poveikis reakcijos greičio konstantai matomas reakcijos pabaigoje. Gauti rezultatai rodo, kad polimerizacijos reakcijoms, kurių metu susidaro linijiniai polimerai, junginys, turintis vinilbenzilo pakaitą C2-padėtyje, yra tinkamesnis. Monomero **33**, turinčio vinilbenzilo grupę C2-padėtyje, sujungtą su fenantroimidazolo fragmentu heksilo tilteliu, polimerizacijos reakcijos E_a vertės mažėja, didėjant konversijos laipsniui. Tačiau E_a verčių pokytis mažesnis nei monomero **34**. Tai rodo, kad temperatūra didesnę poveikį greičio konstantai turi polimerizuojant monomeras, turinčius trumpesnes alkilines grandinėles.

Priešeksponentinio faktoriaus natūrinio logaritmo priklausomybėje nuo konversijos laipsnio matomos panašios tendencijos (**3.27, c, d pav.**).

Apibendrinant galima teigti, kad buvo iširta kristalinės būsenos monomerų terminė polimerizacija izoterminiu ir dinaminiais metodais. Abiem metodais nustatyti kinetiniai parametrai tarpusavyje panašūs. Pasinaudojant tyrimo rezultatais parinktos optimalios terminės polimerizacijos sąlygos, kuriomis remiantis ateityje bus formuojami elektroaktyvūs polimeriniai sluoksniai, skirti organinės elektronikos prietaisams.

4. 3,6-DIBROM-9,10-FENANTRACHINONO GAMYBOS TECHNOLOGINĖ SCHEMA

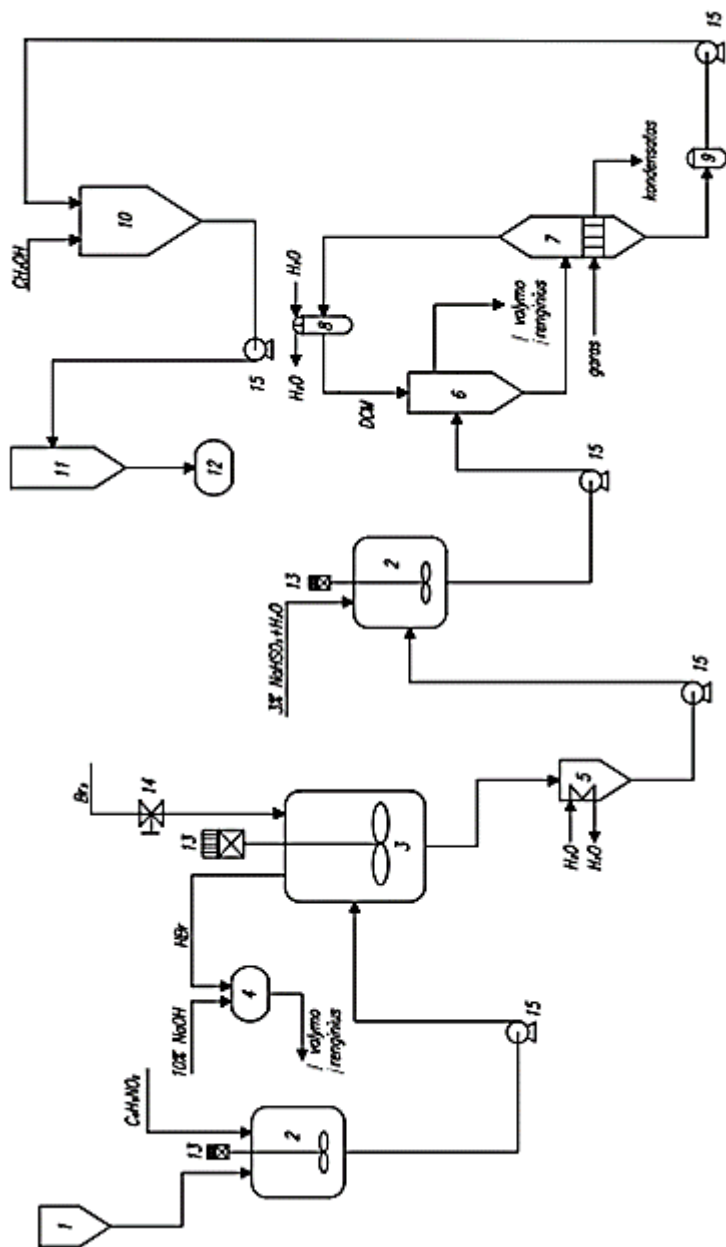
Fenantroimidazolo junginiai, turintys heterociklinius pakaitus 5, 10 bei 6, 9 padėtyse, panaudoti elektroliuminescenciniams prietaisams formuoti. 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinonas yra pradinis junginys 2-(4-(difenilamino)fenil)-N5,N5,N10,N10-tetrakis(4-tret-butilfenil)-1-fenil-1H-fenatro[9,10-d]imidazol-5,10-diamino (**12**) sintezei.

Pasiūlyta 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono gamybos schema (**3.28 pav.**). 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono gamyba susideda iš dviejų etapų: sintezės ir gryninimo.

9,10-fenantrachinonas iš dozavimo talpos (1) tiekiamas į sumaišymo talpą (2), kur taip pat tiekiamas nitrobenzenas. Tirpalas iš sumaišymo talpos (2) transportuojamas į reaktorių (3), kur mažais kiekiais lašinamas bromas. Į reaktorių patekus reikiamam bromo kiekiui, temperatūra keliama iki 120 °C ir reakcija vykdoma 22 valandas. Išsiskyrusi HBr rūgštis surenkama ir neutralizuojama neutralizavimo talpoje (4), į kurią tiekiamas 10 proc. NaOH tirpalas iki neutralios terpės. Po neutralizavimo vandeninis mišinys tiekiamas valyti.

Po 22 valandų reakcijos mišinys iš reaktoriaus (3) tiekiamas į aušintuvą (5), kur atvėsinamas iki kambario temperatūros ir siurbliu pumpuojamas į sumaišymo talpą (2), į kur patenka 3 proc. vandeninis NaHSO₃ tirpalas nesureagavusiam bromui neutralizuoti. Gerai sumaišytas mišinys siurbliu pumpuojamas į ekstraktorių (6), kur organinė fazė ekstrahuojama dichlormetanu. Vanduo kartu su nitrobenzeno likučiais surenkamas ir tiekiamas valyti. Dichlormetano tirpalas savitaka leidžiamas į garintuvą (7), čia mišinys koncentruojamas, filtruojamas filtru (9) ir kristalizuojamas kristalizatoriuje (10), kur kristalai plaunami šaltu metanoliu. Dichlormetano garai sukondensuojami (8) ir tirpiklis gražinamas į ekstraktorių (6).

Gauti 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono kristalai džiovinami džiovyklėje (11) ir saugojami produkto saugojimo talpoje (12).



3.28 pav. 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono gamybos schema: 1– dozavimo talpa; 2 – sumaišymo talpa; 3 – reaktorius; 4 – neutralizavimo talpa; 5 – aušintuvas; 6 – ekstraktorius; 7 – garintuvas; 8 – kondensatorius; 9 – filtras; 10 – kristalizatorius; 11 – džiovykla; 12 – produkto saugojimo talpa; 13 – maišikliai; 14 – ventilis; 15 – transportavimo įrenginiai

PAGRINDINĖS IŠVADOS

1. Susintetintų fenantroimidazolo darinių savybės priklauso nuo pakaitų prigimties ir prijungimo padėties. Didžiausią įtaką terminėms ir fotofizikinėms savybėms turi heterociklinių pakaitų prijungimas. Didesnėmis stiklėjimo temperatūrų vertėmis pasižymi junginiai, turintys karbazolilo pakaitus. Didžiausią įtaką fluorescencijos kvantinių išeigų vertėms turi pakaitų prijungimas prie C5 ir C10 fenantroimidazolo atomų. Junginiai, turintys heterociklinius pakaitus, pasižymi subalansuota krūvininkų pernaša. Panaudojant matricas (4,4', 4''-tris[3-metilfenil(fenil)amino]trifenilaminą ir 4,4'-cikloheksilidenbis[N,N-bis(4-metilfenil)benzenaminą] emiterių (5,10-bis(3,6-di-*tret*-butil-9H-karbazol-9-il)-2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)-1-fenil-1H-fenantro-[9,10-d]imidazolo ir 2-(4-(difenilamino)fenil)-6,9-(4-*tret*-butilfenil)-1-fenil-1H-fenantro[9,10-d]imidazol-6,9-diamino) imobilizavumui, gauti diodai, kurių išorinis kvantinis efektyvumas padidėjo 68 proc., palyginti su prietaisais, kuriuose kaip emiteriai panaudoti gryni junginių sluoksniai.
2. Fenantroimidazolo junginių, turinčių amfifilinius pakaitus imidazolo žiedo N1- ir C2- padėtyse, amorfinių sluoksnių emisijos kvantinių išeigų vertės mažesnės už tirpaluose nustatytas vertes dėl agregacijos sukkelto emisijos gesinimo efekto. Molekulių išsidėstymą kristalų gardelėje lemia pakaitų pobūdis. Molekulės, turinčios alkolsipakaitus, yra kompaktiškesnės ir kristalinėje gardelėje išsidėsto tvarkingiau.
3. Ištyrus reaktyvias funkcines grupes turinčių fenantroimidazolo darinių terminės polimerizacijos procesų kinetiką izoterminiu metodu, nustatyta, kad monomerų, turinčių reaktyvius pakaitus imidazolo žiedo N1-padėtyje, polimerizacijos proceso aktyvacijos energijų vertės mažesnės, palyginti su junginiais, turinčiais pakaitus imidazolo žiedo C2- padėtyje. Iš polimerizacijos kinetikos tyrimo dinaminio metodu gauti rezultatai parodė, kad polimerizacijos reakcijų, kurių metu susidaro tinklas, greičiui nei alifatinių grandinių ilgis, nei reakcijos temperatūra įtakos neturi. Polimerizacijos reakcijoms, kurių metu susidaro linijiniai polimerai, temperatūra didesnę poveikį greičio konstantai turi polimerizuojant monomerus, turinčius trumpesnes alkilines grandinėles bei vinilbenzilo pakaitus C2-padėtyje.
4. Pasiūlyta 3,6-dibrom-9,10-fenantrachinono technologinė gamybos schema.

LITERATŪRA

1. LANTOS, I. Reaction of Phenanthrenequinone with Ammonium Acetate. *Journal of Organic Chemistry*. 1975, vol. 40, 1641-1642. ISSN 1520-6904.
2. MIYAURA, N., et al. Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions of Organoboron Compounds. *Chemical Reviews*. 1995, vol. 95, 2457-2483. ISSN 1520-6890.
3. ULLMAN, F., Über eine neue Bildungsweise von Diphenylaminderivativen. *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1903; vol. 36, 2382-2385. ISSN 0005-9021.
4. CHEN, W. C., et al. A meta-molecular tailoring strategy towards an efficient violet-blue organic electroluminescent material. *RSC Advances*. 2015, vol. 5, 18067-18074. ISSN 2046-2069.
5. XIANG, J. Y., et al. Biocompatible Green and Red Fluorescent Organic Dots with Remarkably Large Two-Photon Action Cross Sections for Targeted Cellular Imaging and Real-Time Intravital Blood Vascular Visualization. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2015, vol. 7, 14965-14974. ISSN 1944-8252.
6. NOORMOFIDI, N., et al. Acid/Base-sensitive ring-opening metathesis polymers based on phenanthroimidazole dyes. *Macromolecular Chemistry and Physics*. 2007, vol. 208, 1093-1100. ISSN 1521-3935.
7. LIN, W., et al. A novel ratiometric fluorescent Fe³⁺ sensor based on a phenanthroimidazole chromophore. *Analytica Chimica Acta*. 2009, vol. 634, 262-266. ISSN 0003-2670.
8. SONG, K. C., et al. Ratiometric fluorescence sensing of fluoride ions by triarylborane-phenanthroimidazole conjugates. *Sensors and Actuators B*. 2013, vol. 176, 850-857. ISSN 0925-4005.
9. KONG, F., et al. 2-(4-Formylphenyl)phenanthroimidazole as a Colorimetric and Fluorometric Probe for Selective Fluoride Ion Sensing, *Journal of Fluorescence*. 2011, vol. 21, 1331-1335. ISSN 1573-4994.
10. SONG, K. C., et al. Ratiometric chemosensing of Mg²⁺ ions by a calix[4]arene diamide derivative. *Tetrahedron Letters*. 2007, vol. 48, 5397-5400. ISSN 0040-4039.
11. NOORMOFIDI, N., et al. Optical response of phenanthroimidazole-dyes covalently linked to a polynorbornene-backbone to acid and base. *European Polymer Journal*. 2010, vol. 46, 694-701. ISSN 0014-3057.
12. QIN, R.P., et al. Synthesis and Characterization of 2,7-Linked Carbazole Oligomers. *Macromolecular Rapid Communications*. 2012, vol. 33, 87-91. ISSN 1521-3927.
13. VACAREANU, L., et al. Electrochemical characterization of arylene vinylene oligomers containing triphenylamine and carbazole units. *Journal of Applied Electrochemistry*. 2010, Vol. 40, 1967-1975. ISSN 1572-8838.
14. TIRAPATTUR, S., et al. Steady-state and time-resolved studies of 2,7-carbazole-based conjugated polymers in solution and as thin films: determination of their solid state fluorescence quantum efficiencies. *Chemical Physics Letters*. 2003, vol. 370, 799-804. ISSN 0009-2614.

-
15. CHO, H., et al. High-Mobility Pyrene-Based Semiconductor for Organic Thin-Film Transistors. *Applied Materials & Interfaces*. 2013, vol. 5, 3855–3860. ISSN 1944-8252.
 16. ROY, V. A. L., et al. Functionalized Arylacetylene Oligomers for Organic Thin-Film Transistors (OTFTs). *Advanced Materials*. 2005, vol. 17, 1258–1261. ISSN 1521-4095.
 17. YAHIA, D., et al. A “Kite” Shaped Styryl End-Capped Benzo[2,1-b:3,4-b']dithiophene with High Electrical Performances in Organic Thin Film Transistors. *Journal of the American Chemical Society*. 2008, vol. 130, 17681–17683. ISSN 1520-5126.
 18. CHAIEB, A., et al. PL and EL properties of oligo(p-phenylene vinylene) (OPPV) derivatives and their applications in organic light-emitting diodes (OLED). *Optical Materials*. 2008, vol. 31, 68–74. ISSN 0925-3467.
 19. ZHU, M. R., et al. Blue fluorescent emitters: design tactics and applications in organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*. 2013, vol. 42, 4963–4976. ISSN 0306-0012.
 20. LIU, C., et al. Nondoped Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes with Color Stability and Very Low Efficiency Roll-Off: Solution-Processable Small-Molecule Fluorophores by Phosphine Oxide Linkage. *Chemistry - A European Journal*. 2012, vol. 18, 13828–13835. ISSN 1521-3765.
 21. LIU, C., et al. Solution-Processed, Undoped, Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Starburst Oligofluorenes with a Planar Triphenylamine Core. *Chemistry - A European Journal*. 2012, vol. 18, 6928–6934. ISSN 1521-3765.
 22. ZHU, M. R., et al. Efficient Solution-Processed Nondoped Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Fluorene-Bridged Anthracene Derivatives Appended with Charge Transport Moieties. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, 17965–17972. ISSN 1932-7455.
 23. ZOU, Y., et al. Unexpected Propeller-Like Hexakis(fluoren-2-yl)benzene Cores for Six-Arm Star-Shaped Oligofluorenes: Highly Efficient Deep-Blue Fluorescent Emitters and Good Hole-Transporting Materials. *Advanced Functional Materials*. 2013, vol. 23, 1781–1788. ISSN 1616-3028.
 24. LIU, C., et al. Efficient Solution-Processed Deep-Blue Organic Light-Emitting Diodes Based on Multibranching Oligofluorenes with a Phosphine Oxide Center. *Chemistry of Materials*. 2013, vol. 25, 3320–3327. ISSN 1520-5002.
 25. DUTTA, P., et al. Synthesis and characterization of conjugated copolymer containing 2,5-bis(3-decylthiophen-2-yl)thiazolo[5,4-d]thiazole and 2,6-[(1,5-didecyloxy)naphthalene for polymer solar cells. *Synthetic Metals*. 2011, vol. 161, 1582–1589. ISSN 0379-6779.
 26. KWON, J. H., et al. Synthesis and characterization of dialkoxynaphthalene-based new π -conjugated copolymer for photovoltaic solar cell. *Macromolecular Research*. 2011, vol. 19, 197–202. ISSN 2092-7673.
 27. WANG, Z., et al. Phenanthro[9,10-d]imidazole as a new building block for blue emitting materials, *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, 5451-5456. ISSN 1364-5501.

-
28. YUAN, Y., et al. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs. *New Journal of Chemistry*. 2011, vol. 35, 1534-1540. ISSN 1144-0546.
29. KUO, C. J., et al. Bis(phenanthroimidazolyl)biphenyl derivatives as saturated blue emitters for electroluminescent devices, *Journal of Materials Chemistry*. 2009, vol. 19, 1865-1871. ISSN 1364-5501.
30. GAO Z., et al. High-efficiency deep blue fluorescent emitters based on phenanthro[9,10-d]imidazole substituted carbazole and their applications in organic light emitting diodes. *Organic Electronics*. 2014, vol. 15, 2667-2676. ISSN 1566-1199.
31. WANG, K., et al. High-Performance Red, Green, and Blue Electroluminescent Devices Based on Blue Emitters with Small Singlet-Triplet Splitting and Ambipolar Transport Property. *Advanced Functional Materials*. 2013, vol. 23, 2672-2680. ISSN 1616-3028.
32. WANG, K., et al. New multifunctional phenanthroimidazole-phosphine oxide hybrids for high-performance red, green and blue electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, vol. 2, 6817-6826. ISSN 2050-7526.
33. ZHUANG, S., et al. Synthesis, characterization, physical properties, and blue electroluminescent device applications of phenanthroimidazole derivatives containing anthracene or pyrene moiety. *Dyes and Pigments*. 2014, vol. 101, 93-102. ISSN 0143-7208.
34. WANG, B., et al. Pyridine-containing phenanthroimidazole electron-transport materials with electron mobility/energy-level trade-off optimization for highly efficient and low roll-off sky blue fluorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 7709-7719. ISSN 2050-7526.
35. WANG, J. L., et al. Three-channel fluorescent sensing via organic white light-emitting dyes for detection of hydrogen sulfide in living cells. *Biomaterials*. 2013, vol. 34, 7429-7436. ISSN 0142-9612.
36. OUYANG, X., et al. Highly efficient and solution-processed iridium complex for single-layer yellow electrophosphorescent diodes. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, 23005-23011. ISSN 1364-5501.
37. HUANG, H., et al. Novel Deep Blue OLED Emitters with 1,3,5- Tri(anthracen-10-yl)benzene-Centered Starburst Oligofluorenes. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, 4872-4878. ISSN 1932-7455.
38. YANG, X., et al. Efficient Fluorescent Deep-Blue and Hybrid White Emitting Devices Based on Carbazole/Benzimidazole Compound. *Journal of Physical Chemistry C*. 2011, vol. 115, 14347-14352. ISSN 1932-7455.
39. HUNG, L. S., et al. Recent Progress of Molecular Organic Electroluminescent Materials and Devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002, vol. 39, 143-222. ISSN 0927-796X.
40. FIGUEIRA-DUARTE, T. M., et al. Designed Suppression of Aggregation in Polypyrene: Toward High-Performance Blue-Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, 990-993. ISSN 1521-4095.
41. HONG, Y. N., et al. Aggregation-Induced Emission. *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, 5361-5388. ISSN 0306-0012.

-
42. HONG, Y. N., et al. Aggregation-Induced Emission: Phenomenon, Mechanism and Applications. *Chemical Communication*. 2009, vol. 29, 4332–4353. ISSN 1359-7345.
43. LI, K., et al. Photostable Fluorescent Organic Dots with Aggregation-Induced Emission (AIE Dots) for Noninvasive Long-Term Cell Tracing. *Scientific Reports*. 2013, vol. 3, 1150-1159. ISSN 2045-2322.
44. MEI, J., et al. Aggregation-Induced Emission: The Whole Is More Brilliant than the Parts. *Advanced Materials*. 2014, vol. 26, 5429–5479. ISSN 1521-4095.
45. JAYANTY, S., et al. Enhanced Fluorescence of Remote Functionalized Diaminodicyanoquinodimethanes in the Solid State and Fluorescence Switching in a Doped Polymer by Solvent Vapors. *Chemistry - A European Journal*. 2004, vol. 10, 791-797. ISSN 1521-3765.
46. SHIMIZU, M., et al. Organic Fluorophores Exhibiting Highly Efficient Photoluminescence in the Solid State. *Chemistry – An Asian Journal*. 2010, vol. 5, 1516-1531. ISSN 1861-471X.
47. LUO, J.D., et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chemical Communications*. 2001, vol. 18, 1740-1741. ISSN 1359-7345.
48. HONG, Y.N., et al. Aggregation-induced emission. *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, 5361-5388. ISSN 0306-0012.
49. MEI, J., et al. Tang, Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar! *Chemical Reviews*. 2015, vol. 115, 11718-11940. ISSN 1520-6890.
50. ZHANG, X., et al. Synthesis and properties of novel aggregation-induced emission compounds with combined tetraphenylethylene and dicarbazolyl triphenylethylene moieties. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, 1788-1796. ISSN 1364-5501.
51. YUAN, W.Z., et al. Changing the Behavior of Chromophores from Aggregation-Caused Quenching to Aggregation-Induced Emission: Development of Highly Efficient Light Emitters in the Solid State. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, 2159-2163. ISSN 1521-4095.
52. ZHAO, Z., et al. Stereoselective Synthesis, Efficient Light Emission, and High Bipolar Charge Mobility of Chiasmatic Luminogens. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, 5430-5435. ISSN 1521-4095.
53. HUANG, J., et al. Bipolar AIE-active luminogens comprised of an oxadiazole core and terminal TPE moieties as a new type of host for doped electroluminescence. *Chemical Communications*. 2012, vol. 48, 9586-9588. ISSN 1359-7345.
54. ZHANG, G. F., et al. Utilising tetraphenylethene as a dual activator for intramolecular charge transfer and aggregation induced emission. *Chemical Communications*. 2012, vol. 48, 7711-7713. ISSN 1359-7345.
55. ALDRED, M. P., et al. Fluorescence quenching and enhancement of vitrifiable oligofluorenes end-capped with tetraphenylethene. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, 7515-7528. ISSN 1364-5501.
56. QIN, W., et al. Construction of Efficient Deep Blue Aggregation-Induced Emission Luminogen from Triphenylethene for Nondoped Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2015, vol. 27, 3892-3901. ISSN 1520-5002.

-
57. LI, W. J., et al. A twisting donoracceptor molecule with an intercrossed excited state for highly efficient, deep-blue electroluminescence. *Advanced Functional Materials*. 2012, vol. 22, 2797-803. ISSN 1616-3028.
58. OUYANG, X., et al. Enhanced efficiency in nondoped, blue organic lightemitting diodes utilizing simultaneously local excitation and two charge-transfer exciton from benzimidazole-based donoracceptor molecules. *Dyes and Pigments*. 2014, vol. 103, 39-49. ISSN 0143-7208.
59. POPE, M., et al. Electroluminescence in organic crystals. *Journal of Chemical Physics*. 1963, vol. 38, 2042-2043. ISSN 1089-7690
60. KUO, C. J., et al. Bis(phenanthroimidazolyl)biphenyl derivatives as saturated blue emitters for electroluminescent devices, *Journal of Materials Chemistry*. 2009, vol. 19, 1865-1871. ISSN 1364-5501.
61. ZHANG, Y., et al. Synthesis and characterization of phenanthroimidazole derivatives for application in organic electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, 8206-8214. ISSN 1364-5501.
62. YUAN, Y., et al. Bipolar Phenanthroimidazole Derivatives Containing Bulky Polyaromatic Hydrocarbons for Nondoped Blue Electroluminescence Devices with High Efficiency and Low Efficiency Roll-Off. *Chemistry of Materials*. 2013, vol. 25, 4957-4965. ISSN 1520-5002.
63. YUAN, Y., et al. The locally twisted thiophene bridged phenanthroimidazole derivatives as dual-functional emitters for efficient non-doped electroluminescent devices. *Organic Electronics*. 2015, vol. 18, 61-69. ISSN 1566-1199.
64. ZHANG, Y., et al. High efficiency nondoped deep-blue organic light emitting devices based on imidazole- π -triphenylamine derivatives. *Chemistry of Materials*. 2012, vol. 24, 61-70. ISSN 1520-5002.
65. ZHANG, S. T., et al. Achieving a Significantly Increased Efficiency in Nondoped Pure Blue Fluorescent OLED: A Quasi-Equivalent Hybridized Excited State. *Advanced Functional Materials*. 2015, vol. 25, 1755-1762. ISSN 1616-3028.
66. ZHANG, S. T., et al. Enhanced proportion of radiative excitons in non-doped electro-fluorescence generated from an imidazole derivative with an orthogonal donor-acceptor structure. *Chemical Communications*. 2013, vol. 49, 11302-11304. ISSN 1359-7345.
67. WANG, Z., et al. Phenanthro[9,10-d]imidazole as a new building block for blue emitting materials, *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, 5451-5456. ISSN 1364-5501.
68. WANG, Z., et al. Construction of high efficiency non-doped deep blue emitters based on phenanthroimidazole: remarkable substitution effects on the excited state properties and device performance. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, vol. 16, 20772-20773. ISSN 1463-9076.
69. WANG, Z., et al. Dimeric phenanthroimidazole for blue electroluminescent materials: the effect of substituted position attached to biphenyl center. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2014, vol. 16, 10837-10843. ISSN 1463-9076.

-
70. WANG, Z., et al. Towards stable deep-blue emission and low efficiency roll-off in OLEDs based on phenanthroimidazole dimers, *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, vol. 4, 1886. ISSN 2050-7526.
71. WANG, Z. M., et al. Tuning of the electronic and optical properties of 4,4'-bis(1-phenyl-phenanthro[9,10-d]imidazol-2-yl)biphenyl via cyano substitution in unconjugated phenyl. *RSC Advances*. 2012, vol. 2, 9635-9642. ISSN 2046-2069.
72. ZHUANG, S., et al. Efficient nondoped blue organic light-emitting diodes based on phenanthroimidazole-substituted anthracene derivatives, *Organic Electronics*. 2012, vol. 13, 3050-3059. ISSN 1566-1199.
73. WANG, J., et al. Controllable molecular configuration for significant improvement of blue OLEDs based on novel twisted anthracene derivatives. *Dyes and Pigments*. 2015, vol. 118, 137-144. ISSN 0143-7208.
74. GAO, Z., et al. High-efficiency violet-light-emitting materials based on phenanthro[9,10-d]imidazole, *Chemistry - A European Journal*. 2013, vol. 19, 2602-2605. 1521-3765.
75. PENG, J., et al. Synthesis, photophysical and electroluminescent properties of phenanthroimidazole derivatives with terminal carbazole or pyrene. *Synthetic Metals*. 2014, vol. 193, 94-101. ISSN 0379-6779.
76. HE, D., et al. High performance near ultraviolet emitter based on phenanthroimidazole via substitutions at C6- and C9-positions. *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 136, 347-353. ISSN 0143-7208.
77. CHEN, W.-C., et al. Molecular modification on bisphenanthroimidazole derivative for deep-blue organic electroluminescent material with ambipolar property and high performance. *Organic Electronics*. 2015, vol. 17, 159-166. ISSN 1566-1199.
78. CHEN, W.-C., et al. Staggered Face-to-Face Molecular Stacking as a Strategy for Designing Deep-Blue Electroluminescent Materials with High Carrier Mobility, *Advanced Optical Materials*. 2014, vol. 2, 626-631. ISSN 2195-1071.
79. JADHAV, T., et al. Non-doped blue organic light emitting devices based on tetraphenylethylene- π -imidazole derivatives. *Organic Electronics*. 2016, vol. 37, 448-452. ISSN 1566-1199.
80. SAGARA, Y., et al. Mechanically induced luminescence changes in molecular assemblies. *Nature*. 2009, vol. 1, 605-610. ISSN 0028-0836.
81. DAVIS, D. A., et al. Force-induced activation of covalent bonds in mechanoresponsive polymeric materials. *Nature*. 2009, vol. 459, 68-72. ISSN 0028-0836.
82. DONG, Y. J., et al. Piezochromic Luminescence Based on the Molecular Aggregation of 9,10-Bis((E)-2-(pyrid-2-yl)vinyl)anthracene. *Angewandte Chemie International Edition*. 2012, vol. 51, 10782-10785. ISSN 1521-3773.
83. LUO, X. L., et al. Reversible Switching of the Emission of Diphenyldibenzofulvenes by Thermal and Mechanical Stimuli. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, 3261-3265. ISSN 1521-4095.
84. BEST, Q. A., et al. pH-Dependent Si-Fluorescein Hypochlorous Acid Fluorescent Probe: Spirocycle Ring-Opening and Excess Hypochlorous Acid-Induced

Chlorination. *Journal of the American Chemical Society*. 2013, vol. 135, 13365-1370. ISSN 1520-5126.

85. XU, B., et al. Very bright mechanoluminescence and remarkable mechanochromism using a tetraphenylethene derivative with aggregation-induced emission. *Chemical Science*. 2015, vol. 6, 3236-3241. ISSN 2041-6539.

86. XUE, P., et al. Reversible mechanochromic luminescence of phenothiazine-based 10,10'-bianthracene derivatives with different lengths of alkyl chains. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 1018-1025. ISSN 2050-7526.

87. ZHAN, Y., et al. Carbazole-based salicylaldimine difluoroboron complex with crystallization-induced emission enhancement and reversible piezofluorochromism characteristics. *Tetrahedron Letters*. 2016, vol. 57, 5385-5389. ISSN 0040-4039.

88. KWON, M. S., et al. Unique Piezochromic Fluorescence Behavior of Dicyanodistyrylbenzene Based Donor-Acceptor-Donor Triad: Mechanically Controlled Photo-Induced Electron Transfer (eT) in Molecular Assemblies. *Advanced Materials*. 2012, vol. 24, 5487-5492. ISSN 1521-4095.

89. OU, D., et al. Combined aggregation induced emission (AIE), photochromism and photoresponsive wettability in simple dichlorosubstituted triphenylethylene derivatives. *Chemical Science*. 2016, vol. 7, 5302-5306. ISSN 2041-6539.

90. CHEN, Z., et al. Novel carbazole-based aggregationinduced emission-active gold(I) complexes with various mechanofluorochromic behaviors. *Dyes and Pigments*. 2016, vol. 125, 169-78. ISSN 0143-7208.

91. HU, T., et al. Effect of ionic interaction on the mechanochromic property of pyridinium modified tetraphenylethene. *Chemical Communications*. 2015, vol. 51, 8849-8852. ISSN 1359-7345.

92. ZHANG, G., et al. Phenothiazine modified triphenylacrylonitrile derivatives: AIE and mechanochromism tuned by molecular conformation. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 2925-2932. ISSN 2050-7526.

93. DONG, Y., et al. Multi-stimuli responsive fluorescence switching: the reversible piezochromism and protonation effect of a divinylanthracene derivative. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 1, 7554-7559. ISSN 2050-7526.

94. SUN, J, et al. Self-assembling and piezofluorochromic properties of tert-butylcarbazole-based Schiff bases and the difluoroboron complex. *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 136, 633-640. ISSN 0143-7208.

95. JADHAV, T., et al. Aggregation Induced Emission and Mechanochromism in Tetraphenylethene Substituted Pyrazabole. *RSC Advances*. 2015, vol. 5, 29878-29884. ISSN 2046-2069.

96. JADHAV, T., et al. Aggregation Induced Emission and Mechanochromism in Pyrenoimidazoles. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 9981-9988. ISSN 2050-7526.

97. JADHAV, T., et al. Aggregation Induced Emission and Mechanochromism in Tetraphenylethene Substituted Pyrazabole. *RSC Advances*. 2015, vol. 5, 68187-68191. ISSN 2046-2069.

-
98. MISRA, R., et al. Reversible Mechanochromism and Enhanced AIE in Tetraphenylethene Substituted Phenanthroimidazoles. *Chemical Communications*. 2014, 50, 9076–9078. ISSN 1359-7345.
99. JADHAV, T., et al. Effect of End Groups on Mechanochromism and Electroluminescence in Tetraphenylethylene Substituted Phenanthroimidazoles. *Journal of Physical Chemistry C*. 2016, vol. 120, 18487–18495. ISSN 1932-7455.
100. LIU, Y., et al. Isomers of Pyrene–Imidazole Compounds: Synthesis and Configuration Effect on Optical Properties. *Organic Letters*. 2015, vol. 17, 6138–6141. ISSN 1523-7052.
101. SHANMUGASUNDARAM, K., et al. Green electroluminescence from changed phenothiazine derivative. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2016, vol. 120, 20247–20253. ISSN 1932-7455.
102. JIA, J., et al. Synthesis, crystal structure and reversible mechanofluorochromic properties of a novel phenothiazine derivative. *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 136, 657–662. ISSN 0143-7208.
103. ZHAN, Y., et al. Phenothiazine substituted phenanthroimidazole derivatives: Synthesis, photophysical properties and efficient piezochromic luminescence, *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 140, 452–459. ISSN 0143-7208.
104. BALDO, M. A., et al. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*. 1998, vol. 395, 151–154. ISSN 0028-0836.
105. TAO, Y., et al. A Simple Carbazole/Oxadiazole Hybrid Molecule: An Excellent Bipolar Host for Green and Red Phosphorescent OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*. 2008, vol. 42, 8224–8227. ISSN 521-3773.
106. PENG, T., et al. Concentration-insensitive and low-driving-voltage OLEDs with high efficiency and little efficiency roll-off using a bipolar phosphorescent emitter. *Organic Electronics*. 2013, vol. 14, 1649–1655. ISSN 1566-1199.
107. PENG, T., et al. Highly efficient phosphorescent OLEDs with host-independent and concentration-insensitive properties based on a bipolar iridium complex. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 1, 2920–2926. ISSN 2050-7526.
108. HSU, F.-M., et al. A Bipolar Host Material Containing Triphenylamine and Diphenylphosphoryl-Substituted Fluorene Units for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence. *Advanced Functional Materials*. 2009, vol. 19, 2834–2843. ISSN 1616-3028.
109. LEE, C. W. et al. Above 30% External Quantum Efficiency in Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes Using Pyrido[2,3-b]indole Derivatives as Host Materials. *Advanced Materials*. 2013, vol. 25, 5450–5454. ISSN 1521-4095.
110. WADA, A., et al. A host material consisting of a phosphinic amide directly linked donor–acceptor structure for efficient blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2013, vol. 1, 2404–2407. ISSN 2050-7526.
111. FAN, C., et al. Using an Organic Molecule with Low Triplet Energy as a Host in a Highly Efficient Blue Electrophosphorescent Device. *Angewandte Chemie International Edition*. 2014, vol. 53, 2147–2151. ISSN 521-3773.

-
112. HUANG, J.-J., et al. Novel Benzimidazole Derivatives as Electron-Transporting Type Host To Achieve Highly Efficient Sky-Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diode (PHOLED) Device. *Organic Letters*. 2014, vol. 16, 5398-5401. ISSN 1523-7052.
113. GAO, Z. Q., et al. New Host Containing Bipolar Carrier Transport Moiety for High-Efficiency Electrophosphorescence at Low Voltages. *Advanced Materials*. 2009, vol. 21, 688-692. ISSN 1521-4095.
114. FUKAGAWA, H., et al. Pyridoindole Derivative as Electron Transporting Host Material for Efficient Deep-blue Phosphorescent Organic Light-emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, 4775-4778. ISSN 1521-4095.
115. JIANG, Z., et al. Star-Shaped Oligotriarylamines with Planarized Triphenylamine Core: Solution-Processable, High-Tg Hole-Injecting and Hole-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 23, 771-777. ISSN 1520-5002.
116. YOON, K. S., et al. Organic Materials for Deep Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Materials*. 2012, vol. 24, 3169-3190. ISSN 1521-4095.
117. SHAO, S. Y., et al. A Novel, Bipolar Polymeric Host for Highly Efficient Blue Electrophosphorescence: a Non-Conjugated Poly(aryl ether) Containing Triphenylphosphine Oxide Units in the Electron-Transporting Main Chain and Carbazole Units in Hole-Transporting Side Chains. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, 3570-3574. ISSN 1521-4095.
118. WANG, Q., et al. Harvesting Excitons Via Two Parallel Channels for Efficient White Organic LEDs with Nearly 100% Internal Quantum Efficiency: Fabrication and Emission-Mechanism Analysis. *Advanced Functional Materials*. 2009, vol. 19, 84-95. ISSN 1616-3028.
119. CHOU, H.-H., et al. A Highly Efficient Universal Bipolar Host for Blue, Green, and Red Phosphorescent OLEDs. *Advanced Materials*. 2010, vol. 22, 2468-2471. ISSN 1521-4095.
120. GONG, S., et al. Bipolar Tetraarylsilanes as Universal Hosts for Blue, Green, Orange, and White Electrophosphorescence with High Efficiency and Low Efficiency Roll-Off. *Advanced Functional Materials*. 2011, vol. 21, 1168-1178. ISSN 1616-3028.
121. CHANG, Y.-L., et al. Highly Efficient Warm White Organic Light-Emitting Diodes by Triplet Exciton Conversion. *Advanced Functional Materials*. 2013, vol. 23, 705-712. ISSN 1616-3028.
122. LEE, J., et al. Effects of charge balance on device performances in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Organic Electronics*. 2010, vol. 11, 159-164. ISSN 1566-1199.
123. LEE, J., et al. Effects of triplet energies and transporting properties of carrier transporting materials on blue phosphorescent organic light emitting devices. *Applied Physics Letters*. 2008, vol. 93, 123306. ISSN 1077-3118.
124. YE, S., et al. Wide-energy-gap host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes, *Chemistry of Materials*. 2009, vol. 21, 1333-1342. ISSN 1520-5002.
125. TAO, Y. T., et al. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, 2943-2970. ISSN 0306-0012.

-
126. CHASKAR, A., et al. Bipolar host materials: a chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices, *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, 3876–3895. ISSN 1521-4095.
127. TSAI, M. H., et al. 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-Di(9-carbazolyl)carbazoles as Effective Host Materials for Efficient Blue Organic Electrophosphorescence. *Advanced Materials*. 2007, vol. 19, 862-866. ISSN 1521-4095.
128. HOLMES, R. J., et al. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host–guest energy transfer. *Applied Physics Letters*. 2003, vol. 82, 2422. ISSN 1077-3118.
129. HE, J., et al. Nonconjugated Carbazoles: A Series of Novel Host Materials for Highly Efficient Blue Electrophosphorescent OLEDs. *Journal of Physical Chemistry C*. 2009, vol. 113, 6761-6767. ISSN 1932-7455.
130. PARK, M. S. et al. 9-(Pyridin-3-yl)-9H-carbazole derivatives as host materials for green phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*. 2013, vol. 14, 1291-1296. ISSN 1566-1199.
131. CHENG, S. H., et al. Fine-tuning the balance between carbazole and oxadiazole units in bipolar hosts to realize highly efficient green PhOLEDs. *Organic Electronics*. 2013, vol. 14, 1086-1093. ISSN 1566-1199.
132. HUNG, W. Y., et al. Phenylcarbazole-dipyridyl triazole hybrid as bipolar host material for phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, 5410-5418. ISSN 1364-5501.
133. CHANG, C. H., et al. A dicarbazole–triazine hybrid bipolar host material for highly efficient green phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, 3832-3838. ISSN 1364-5501.
134. YUAN, Y., et al. Phenanthroimidazole-derivative semiconductors as functional layer in high performance OLEDs. *New Journal of Chemistry*. 2011, vol. 35, 1534-1540. ISSN 1144-0546.
135. ZHANG, Y., et al. High Efficiency Nondoped Deep-Blue Organic Light Emitting Devices Based on Imidazole- π -triphenylamine Derivatives. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 24, 61-70. ISSN 1520-5002.
136. ZHANG, Y., et al. Synthesis and characterization of phenanthroimidazole derivatives for applications in organic electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2011, vol. 21, 8206-8214. ISSN 1364-5501.
137. HUANG, H., et al. Simple Phenanthroimidazole/Carbazole Hybrid Bipolar Host Materials for Highly Efficient Green and Yellow Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Journal of Physical Chemistry C*. 2012, vol. 116, 19458-19466. ISSN 1932-7455.
138. HUANG, H., et al. Controllably tunable phenanthroimidazole–carbazole hybrid bipolar host materials for efficient green electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2013, vol. 1, 5899-5908. ISSN 2050-7526.
139. REN, X. F., et al. Ultrahigh Energy Gap Hosts in Deep Blue Organic Electrophosphorescent Devices. *Chemistry of Materials*. 2004, vol. 16, 4743-4747. ISSN 1520-5002.
140. GONG, S. L., et al. Highly Efficient Deep-Blue Electrophosphorescence Enabled by Solution-Processed Bipolar Tetraarylsilane Host with Both a High Triplet Energy

and a High-Lying HOMO Level. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, 4956-4959. ISSN 1521-4095.

141. GAO, Z., et al. Highly efficient deep blue light emitting devices based on triphenylsilane modified phenanthro[9, 10-d]imidazole. *Laser & Photonics Reviews*. 2014, vol. 8, L6-L10. ISSN 1863-8899.

142. LIU, H., et al. Separation of Electrical and Optical Energy Gaps: Selectively Adjusting the Electrical and Optical Properties for a Highly Efficient Blue Emitter. *Chemistry - A European Journal*. 2014, vol. 20, 2149-2153. ISSN 1521-3765.

143. SUN, D., et al. A versatile hybrid polyphenylsilane host for highly efficient solution-processed blue and deep blue electrophosphorescence. *Journal of Materials Chemistry C.*, 2014, vol. 2, 8277-8284. ISSN 2050-7526.

144. LIU, D. A novel tetraphenylsilane-phenanthroimidazole hybrid host material for highly efficient blue fluorescent, green and red phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 4394-4401. ISSN 2050-7526.

145. ZHANG, X., et al. Novel host materials based on phenanthroimidazole derivatives for highly efficient green phosphorescent OLEDs. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2013, vol. 268, 37-43. ISSN 1010-6030.

146. LIU, B., et al. A novel bipolar phenanthroimidazole derivative host material for highly efficient green and orange-red phosphorescent OLEDs with low efficiency roll-off at high brightness. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, vol. 4, 2003-2010. ISSN 2050-7526.

147. LI, D., et al. Four-coordinate organoboron compounds for organic light-emitting diodes (OLEDs). *Chemical Society Reviews*. 2013, vol. 42, 8416-8433. ISSN 0306-0012.

148. WAKAMIYA, A., et al. 3-Boryl-2,20-bithiophene as a versatile core skeleton for full-color highly emissive organic solids. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, 4273-4276. ISSN 521-3773.

149. WAKAMIYA, A., et al. Intramolecular B-N coordination as a scaffold for electron-transporting materials: synthesis and properties of boryl-substituted thienylthiazoles, *Angewandte Chemie International Edition*. 2006, vol. 45, 3170-3173. ISSN 521-3773.

150. LIN, S. L., et al. Highly efficient carbazole-p-dimesitylborane bipolar fluorophores for nondoped blue organic light-emitting diodes, *Advanced Materials*. 2008, vol. 20, 3947-3952. ISSN 1521-4095.

151. LIN, M., et al. A diarylborane-substituted carbazole as a universal bipolar host material for highly efficient electrophosphorescence devices, *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, 870. ISSN

152. SHI, H., et al. A star-shaped bipolar host material based on carbazole and dimesitylboron moieties for fabrication of highly efficient red, green and blue electrophosphorescent devices, *Journal of Materials Chemistry C*. 2014, vol. 2, 2160. ISSN 2050-7526.

153. WANG, K., et al. Novel diarylborane-phenanthroimidazole hybrid bipolar host materials for high-performance red, yellow and green electrophosphorescent devices. *Organic Electronics*. 2014, vol. 15, 3211-3220. ISSN 1566-1199.

-
154. BURROUGHES, J. H., et al. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature*. 1990, vol. 347, 539-541. ISSN 0028-0836.
155. BHARATHAN, J., et al. Polymer electroluminescent devices processed by inkjet printing: I. Polymer light-emitting logo. *Applied Physics Letters*. 1998, vol. 72, 2660. ISSN 1077-3118.
156. ZHONG, C., et al. Materials and Devices toward Fully Solution Processable Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 23, 326-340. ISSN 1520-5002.
157. BUCHWALD, E., et al. Enhanced efficiency of polymer light emitting diodes utilizing oxadiazole polymers. *Advanced Materials*. 1995, vol. 7, 839-842. ISSN 1521-4095.
158. ZUNIGA, C., et al. Approaches to Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes Based on Cross-Linking. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 23, 658-681. ISSN 1520-5002.
159. BACHER, E., et al. Synthesis and Characterization of Photo-Cross-Linkable Hole-Conducting Polymers. *Macromolecules*. 2005, vol. 38, 1640-1647. ISSN 1520-5835.
160. YANG, X., et al. Highly Efficient Polymeric Electrophosphorescent Diodes. *Advanced Materials*. 2006, vol. 18, 948-954. ISSN 1521-4095.
161. ZACHARIAS, P., et al. New Crosslinkable Hole Conductors for Blue-Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Angewandte Chemie International Edition*. 2007, vol. 46, 4388-4392. ISSN 521-3773.
162. EVANS, T. R. Singlet quenching mechanisms. *Journal of the American Chemical Society*. 1971, vol. 93, 2081-2082. ISSN 1520-5126.
163. WALLACE, W. L., et al., Quenching of aromatic hydrocarbon singlets and aryl ketone triplets by alkyl disulfides. *Journal of the American Chemical Society*. 1976, vol. 98, 5319-5326. ISSN 1520-5126.
164. KLÄRNER, G., et al. Cross-linkable Polymers Based on Dialkylfluorenes. *Chemistry of Materials*. 1999, vol. 11, 1800-1805. ISSN 1520-5002.
165. MA, B., et al. New Thermally Cross-Linkable Polymer and Its Application as a Hole-Transporting Layer for Solution Processed Multilayer Organic Light Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2007, vol. 19, 4827-4832. ISSN 1520-5002.
166. LIU, M.S., et al. Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting Materials for Improving Hole Injection in Multilayer Blue-Emitting Phosphorescent Polymer Light-Emitting Diodes. *Macromolecules*. 2008, vol. 41, 9570-9580. ISSN 1520-5835.
167. CHENG, Y.-J., et al. Exciplex Electroluminescence Induced by Cross-Linked Hole-Transporting Materials for White Light Polymer Light-Emitting Diodes. *Macromolecules*. 2011, vol. 44, 5968-5976. ISSN 1520-5835.
168. KHUONG, K. S., et al. The Mechanism of the Self-Initiated Thermal Polymerization of Styrene. Theoretical Solution of a Classic Problem. *Journal of the American Chemical Society*. 2005, vol. 127, 1265-1277. ISSN 1520-5126.
169. CHENG, Y.-J., et al. Thermally Cross-Linkable Hole-Transporting Materials on Conducting Polymer: Synthesis, Characterization, and Applications for Polymer Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*. 2008, vol. 20, 413-422. ISSN 1520-5002.

-
170. LIN, C.-Y., et al. A thermally cured 9,9-diarylfluorene-based triaryldiamine polymer displaying high hole mobility and remarkable ambient stability. *Journal of Materials Chemistry*. 2009, vol. 19, 3618-3623. ISSN 1364-5501.
171. MA, B., et al. Multifunctional Crosslinkable Iridium Complexes as Hole Transporting/Electron Blocking and Emitting Materials for Solution-Processed Multilayer Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials*. 2009, vol. 19, 1024-1031. ISSN 1616-3028.
172. ZHONG, C., et al. Highly Efficient Electron Injection from Indium Tin Oxide/Cross-Linkable Amino-Functionalized Polyfluorene Interface in Inverted Organic Light Emitting Devices. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 23, 4870-4876. ISSN 1520-5002.
173. SUN, Y., et al. Chemically doped and cross-linked hole-transporting materials as an efficient anode buffer layer for polymer solar cells. *Chemistry of Materials*. 2011, vol. 23, 5006-5015. ISSN 1520-5002.
174. BERNTSEN, A., et al. Stability of polymer LEDs. *Optical Materials*. 1998, vol. 9, 125-133. ISSN 0925-3467.
175. YANG, X. H., et al. Efficient Polymer Electrophosphorescent Devices with Interfacial Layers. *Advanced Functional Materials*. 2006, vol. 16, 2156-2162. ISSN 1616-3028.
176. FRIEDEL, B., et al. Effects of Layer Thickness and Annealing of PEDOT:PSS Layers in Organic Photodetectors. *Macromolecules*. 2009, vol. 42, 6741-6747. ISSN 1520-5835.
177. HUNG, W.-Y., et al. A new thermally crosslinkable hole injection material for OLEDs, *Organic Electronics*. 2012, vol. 13, 2508-2515. ISSN 1566-1199.
178. AIZAWA, N., et al. Thermally cross-linkable host materials for enabling solutionprocessed multilayer stacks in organic light-emitting devices, *Organic Electronics*. 2013, vol. 14, 1614-1620. ISSN 1566-1199.
179. XIANG, C., et al. Phosphorescent organic light emitting diodes with a cross-linkable hole transporting material, *Organic Electronics*. 2014, vol. 15, 1702-1706. ISSN 1566-1199.
180. CHOPRA, N., et al. 33.2: Solution processed hole injection and hole transport layers: design features for OLED manufacturing. *SID Symposium Digest of Technical Papers*. 2012, vol. 43, 438-440. ISSN 2168-0159.
181. BROWN, C. T., et al., vol. 8,535,974 B2, Plextronics Inc., USA, 2013.
182. LORENTE, A., et al. Modulation of ambipolar charge transport characteristics in sidechain polystyrenes as host materials for solution processed OLEDs, *Organic Electronics*. 2017, vol. 41, 91-99. ISSN 1566-1199.
183. JOU, et al. Enabling high-efficiency organic light-emitting diodes with a cross-linkable electron confining hole transporting material. *Organic Electronics*. 2015, vol. 24, 254-262. ISSN 1566-1199.
184. HARISSON, H. B. Developments in single wafer multiprocessing. *Microelectronics Journal*. 1994, vol. 25, 1-8. ISSN 0026-2692.

-
185. OUAKNINE, M., et al. Low temperature RTP for BCB curing. *Microelectronic Engineering*. 2007, vol. 84, 2646-2652. ISSN 0167-9317.
186. KIM, H.-K., et al. Organic solar cells fabricated on inkjet-printed indium tin oxide electrodes. *Surface and Coatings Technology*. 2012, vol. 211, 33-36. ISSN 0257-8972.
187. KANG, S.-B., et al. Transparent indium oxide films doped with high Lewis acid strength Ge dopant for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Physics D: Applied Physics*. 2012, vol. 45, 325102. ISSN 1361-6463.
188. ZUNIGA, C. A., et al. Crosslinking Using Rapid Thermal Processing for the Fabrication of Efficient Solution-Processed Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes, *Advanced Materials*. 2013, vol. 25, 1739–1744. ISSN 1521-4095
189. ZHANG, Q., et al. Carbazole-based hole-transporting materials for electroluminescent devices. *Synthetic Metals*. 2003, vol. 137, 1111-1112. ISSN 0379-6779.
190. KIM, S.-J., et al. High-efficiency blue-green electrophosphorescent light-emitting devices using a bis-sulfone as host in the emitting layer. *Organic Electronics*. 2011, vol. 12, 1314-1318. ISSN 1566-1199.
191. BRÉDAS, J. L., et al. Charge-transfer and energy-transfer processes in π -conjugated oligomers and polymers: a molecular picture. *Chemical Reviews*. 2004, vol. 104, 4971-5004. ISSN 1520-6890.
192. CISZEK, J. W., et al. Synthesis of ladder polyaromatics as new molecular device candidates. *Tetrahedron Letters*. 2004, vol. 45: 2801–2803. ISSN: 0040-4039.
193. YANG, C. H., et al. Characteristics of triphenylamine-based dyes with multiple acceptors in application of dye-sensitized solar cells. *Journal of Power Sources*, 2009, vol. 188, 627-634. ISSN 0378-7753.
194. BAENA, M. J., et al. The effect of polyether terminal chains in the liquid crystalline behavior of ortho-palladated complexes. *Journal of Organometallic Chemistry*. 2005, vol. 690, 998–1010. ISSN 0022-328X.
195. GALVÁN-MIRANDA, E. K., et al. Synthesis, photophysical, electrochemical and electrochemiluminescence properties of A2B2 zinc porphyrins: the effect of π -extended conjugation. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2016, vol. 18, 15025-15038. ISSN 1463-9076.
196. WILLIAMS, A. T. R., et al. Relative Fluorescence Quantum Yields Using a Computer-controlled Luminescence Spectrometer. *Analyst*. 1983, vol. 108, 1067-1071. ISSN 0003-2654.
197. DE MELLO, J. C., et al. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials*. 1997, vol. 9, 230–232. ISSN 1521-4095.
198. MIMAITE, V., et al. Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights, *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, vol. 3, 11660-11674. ISSN 2050-7526.
199. LYGAITIS, R., et al. Synthesis and photophysical properties of bipolar low-molar-mass amorphous materials. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*. 2004, vol. 167, 163–163. ISSN 1010-6030.

-
200. OZAWA, T. Kinetic analysis of derivative curves in thermal analysis. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*. 1970, vol. 2, 301-324. ISSN 1588-2926.
201. KISSINGER, H.E. Reaction kinetics in differential thermal analysis. *Analytical Chemistry*. 1957, vol. 29, 1702–1706. ISSN 1520-6882.
202. ATARSIA, A., BOUKHILI, R. Relationship between isothermal and dynamic cure of thermosets via the isoconversion representation. *Polymer Engineering & Science*. 2000, vol. 40, 607-620. ISSN 1548-2634.
203. JOU, J. H., et al. Highly efficient ultra-deep blue organic lightemitting diodes with a wet- and dry-process feasible cyanofluorene acetylene based emitter. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 2182-2194. ISSN 2050-7526.
204. YANG, X., et al. Recent advances of the emitters for high performance deep-blue organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, 913-944. ISSN 2050-7526.
205. KALINOWSKI, J. Excimers and exciplexes in organic electroluminescence. *Materials Science*. 2009, vol. 27, 735–756. ISSN 0137-1339.
206. CHEN, D., et al. Efficient exciplex organic light-emitting diodes with a bipolar acceptor. *Organic Electronics*. 2015, vol. 25, 79-84. ISSN 1566-1199.
207. CHEN, C. C., et al. Thermal polymerization of uninhibited styrene investigated by using microcalorimetry. *Journal of Hazardous Materials*. 2009, vol. 163, 1385–1390. ISSN 0304-3894.

PUBLIKACIJOS DISERTACIJOS TEMA,
paskelbtos *Clarivate Analytics Web of Science* duomenų bazės žurnaluose

1. **Rita Butkutė**, Ramūnas Lygaitis, Viktorija Mimaitė, Dalius Gudeika, Dmytro Volyniuk, Gjergji Sini, Juozas Vidas Gražulevičius. Bipolar highly solid-state luminescent phenanthroimidazole derivatives as materials for blue and white organic light emitting diodes exploiting either monomer, exciplex or electroplex emission. *Dyes and Pigments*. 2017, vol. 146, p. 425-437. ISSN 0143-7208. doi: 10.1016/j.dyepig.2017.07.029
2. **Rita Butkutė**, Laura Pečiulytė, Ramūnas Lygaitis, Dalius Gudeika, Gintaras Buika, Juozas Vidas Gražulevičius. Phenanthroimidazole-based monomers: synthesis, properties, and self-polymerization. *Polymer Bulletin*. DOI: 10.1007/s00289-018-2373-3

Straipsniai, paskelbti mokslinių konferencijų pranešimų medžiagoje

1. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Gražulevičius, Juozas Vidas. Glass-forming phenanthroimidazole-based derivatives as potential charge transporting materials for organic electronics // Baltic polymer symposium 2013 : Trakai, Lithuania, September 18-21, 2013 : programme and abstracts / Vilnius University, Kaunas University of Technology. Vilnius: Vilnius University Publishing House, 2013, ISBN 9786094592270. p. 69. [M.kr. 03P].
2. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Gražulevičius, Juozas Vidas. Photo- and thermopolymerizable phenanthroimidazoles: synthesis, properties and polymerization // Baltic polymer symposium 2014 : Laulasmaa, Estonia, September 24-26, 2014 : program and abstracts / Tallinn University of Technology. Tallinn: Tallinn University of Technology, 2014. p. 60. [M.kr. 05T].
3. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis and characterization of phenanthroimidazole-based derivatives as materials for organic optoelectronics // Electroluminescence and organic optoelectronics : 10th international conference, August 31 - September 3m 2014, Cologne, Germany. Cologne: Cologne University, 2014. p. 39. [M.kr. 08T].
4. **Butkutė, Rita**; Bagdžiūnas, Gintautas; Volyniuk, Dmytro; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis and crystal engineering of phenanthroimidazole derivatives with amphiphilic chains // ECME 2015: 13th European Conference on Molecular Electronics (ECME), 1- 5 September, 2015, Strasbourg, France. [S.l.: s.n, 2015]. p. P25. [M.kr. 03P].
5. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis, properties and polymerization of vinyl-functionalized phenanthroimidazole // Baltic polymer symposium 2015 : Sigulda, Latvia, September 16-18 : programe and proceedings / Riga Technical University Institute of Polymer Materials. Riga: Riga Technical University Institute of Polymer Materials, 2015, ISBN 9789934542121. p. 141.

6. **Butkutė, Rita**; Bagdžiūnas, Gintautas; Pečiulytė, Laura; Volyniuk, Dmytro; Gražulevičius, Juozas Vidas. Phenanthroimidazole derivatives with amphiphilic chains: synthesis and crystal engineering // 6th EuCheMS Chemistry Congress, 11-15 September, 2016, Seville, Spain. [S.l.: s.n., 2016]. p. 1-2.

7. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Pečiulytė, Laura; Gražulevičius, Juozas Vidas. Synthesis and properties of phenanthroimidazole-based self-polymerizable monomers // Baltic polymer symposium 2016 : Klaipėda, September 21-24 : programme and abstracts / Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipėda University. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2016, ISBN 9786090212356. p. 57.

8. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Pečiulytė, Laura; Kostjuk, S.V.; Gražulevičius, Juozas Vidas. Vinyl-functionalized phenanthroimidazole: synthesis, properties and self-polymerization // Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts / Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.]: [s.n.], 2016, ISBN 9786099551135 p. 240.

KITOS PUBLIKACIJOS

1. **Butkutė, Rita**; Lygaitis, Ramūnas; Gudeika, Dalius; Gražulevičius, Juozas Vidas; Obushak, Mykola D. Synthesis and properties of glass-forming 2-substituted perimidines // Molecular crystals and liquid crystals. Oxon: Taylor & Francis. ISSN 1542-1406. 2016, vol. 640, iss. 1, p. 1-12.

2. Gudeika, Dalius; Gražulevičius, Juozas Vidas; Volyniuk, Dmytro; **Butkutė, Rita**; Juška, Gytis; Miasojedovas, Arūnas; Gruodis, Alytis; Jursėnas, Saulius. Structure-properties relationship of the derivatives of carbazole and 1,8-naphthalimide: Effects of the substitution and the linking topology // Dyes and pigments. Oxford: Elsevier Science. ISSN 0143-7208. 2015, vol. 114, p. 239-252. DOI: 10.1016/j.dyepig.2014.11.013.

3. Gudeika, Dalius; Ivanauskaitė, Agnė; Lygaitis, Ramūnas; Kosach, V.V.; Volyniuk, Dmytro; **Butkutė, Rita**; Naumenko, Antonina; Yashchuk, V.M.; Gražulevičius, Juozas Vidas. Charge-transporting blue emitters having donor and acceptor moieties // Journal of photochemistry and photobiology A : Chemistry. Lausanne: Elsevier. ISSN 1010-6030. 2016, vol. 315, p. 121-128. DOI: 10.1016/j.jphotochem.2015.10.002.

4. Gudeika, Dalius; Volyniuk, Dmytro; Mimaitė, Viktorija; Lytvyn, Roman; **Butkutė, Rita**; Bezikonny, Oleksandr; Buika, Gintaras; Gražulevičius, Juozas Vidas. Carbazolyl-substituted quinazolinones as high-triplet-energy materials for phosphorescent organic light emitting diodes // Dyes and pigments. Oxford: Elsevier. ISSN 0143-7208. 2017, vol. 142, p. 394-405.

PADĖKA

Dėkoju prof. Juozui Vidui Gražulevičiui už suteiktą galimybę pradėti mokslininko kelią jo mokslinėje grupėje. Dr. Laurai Pečiulytei – už pagalbą atliekant terminės polimerizacijos kinetikos tyrimus bei junginių terminių savybių nustatymą. Marytei Krenevičienei ir dr. Gretai Ragaitei – už branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos matavimus. Dr. D. Volyniukui – už junginių jonizacijos potencialų nustatymą, šviesos diodų gamybą bei charakterizavimą.

Nuoširdžiai dėkoju Polimerų chemijos ir technologijos katedros kolegoms už konsultacijas bei draugišką atmosferą. Dr. Daliui Gudeikai ir dr. Viktorijai Andrulevičienei dėkoju už pagalbą ir naudingus patarimus rengiant publikacijas. Dr. Rasai Keruckienei nuoširdžiai dėkoju už motyvaciją ir palaikymą.

Taip pat dėkoju šeimai ir artimiesiems už begalinę kantrybę ir palaikymą. Mokytojai Virginijai Mačiulaitienei padėjusiai pamatus šiai kelionei.

SL344. 2018-06-29, 14 leidyb. apsk. I. Tiražas 12 egz. Užsakymas 2013.
Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73,44249 Kaunas
Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54,51424 Kaunas