



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų indolo[3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Gabrielė Šurkutė

Projekto autorė

Dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų indolo[3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Gabrielė Šurkutė

Projekto autorė

Dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

Dr. Aušra Tomkevičienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos

Gabrielė Šurkutė

Naujų indolo[3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, **Gabrielės Šurkutės**, baigiamasis projektas tema „Naujų indolo [3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
prof. K. Baltakys

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

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03
2019 m. balandžio mėn. 24 d.

2019 m. balandžio mėn. 24 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema Naujų indolo[3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai Darbo tikslas – susintetinti naujus, indolo[3,2-b]karbazolo darinius su skirtingais feniletetilfragmentais bei ištirti jų termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.

Darbo uždaviniai: susintetinti naujus indolo[3,2-b]karbazolo darinius su feniletetilpakaitais; identifikuoti susintetintų junginių struktūras; ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes; suprojektuoti sintetinamų junginių rekomendacinio pobūdžio technologinę schemą.

Reikalavimai ir sąlygos Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovė Dr. Jūratė Simokaitienė
(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas) (data)

Užduotį gavau: Gabrielė Šurkutė (studento vardas, pavardė) _____ (parašas, data)

Šurkutė Gabrielė. Naujų indolo[3,2-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas/vadovė Dr. Jūratė Simokaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Inžinerijos mokslai/Chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: feniletetilfragmentai, indolo[3,2-b]karbazolas, agregatai.

Kaunas, 2019. 70 p.

Santrauka

Tiriamąjį darbo tikslas buvo sumodeliuoti ir susintetinti naujus, indolo[3,2-b]karbazolo darinius su skirtingais feniletetilfragmentais bei ištirti jų termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.

Atliekant *Buchwald-Hartwig* reakcijas susintetinti junginiai prie centrinio 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolo fragmento prijungiant vieną ar du trifeniletetil-, tetrafeniletetil-, trifenilnitritilenilpakaitus. Junginių struktūros identifikuotos branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodu.

Susintetintų junginių terminės savybės ištirtos termogravimetrinės analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodais. Nustatyta, kad visi susintetinti junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Jų 5 % masės nuostolių temperatūros varijuoja 366–470 °C intervale. Susintetinti indolo[3,2-b]karbazolo dariniai su dviem feniletetilfragmentais yra termiškai stabilesni nei junginiai turintys tik vieną feniletetilfragmentą. Visi šie junginiai formuoja molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo 75 iki 143 °C. Junginių, turinčių du feniletetilpakaitus stiklėjimo temperatūros aukštesnės nei vieną feniletetilpakaitą turinčių junginių. Junginio su vienu trifenilnitritilenilpakaitu stiklas nestabilus, užfiksuota kristalizacija ties 216 °C.

Ultravioletinės spektroskopijos metodu užrašyti junginių praskiestų tertahidrofurane tirpalų absorbcijos spektrai. Susintetinti junginiai turintys tri/tetrafeniletetilfragmentus sugeria spinduliuotę iki ~ 430 nm. Junginiai turintys trifenilnitritilenilpakaitus sugeria spinduliuotę iki ~ 470 nm.

Fluorescencinės spektroskopijos metodu užrašyti junginių praskiestų tirpalų ir jų sluoksnių emisijos spektrai. Susintetintų junginių praskiestų dimetilformamido tirpalų fluorescencijos maksimumai užfiksuoti 390–694 nm bangų ilgių intervale. Junginių praskiestų tetrahidrofurano tirpalų fluorescencijos maksimumai varijuoja 420–683 nm srityje, o junginių praskiestų tolueno tirpalų maksimumai yra 415–598 nm bangų ilgių diapazone. Junginių sluoksnių, suformuotų liejimo būdu, fluorescencijos spektrai turi vieną plačią juostą ir jų maksimumai išsidėsto 471–583 nm bangų ilgių intervale.

Junginių su trifeniletetilfragmentais praskiestų tetrahidrofurano tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos siekė 35–43 %, o junginių sluoksnių sumažėjo 4–5 kartus (9 %). Išmatuotos junginių su tetrafeniletetil- ir trifenilnitrietenilpakaitais praskiestų tetrahidrofurano tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos vertės buvo mažesnės nei 1 %, o junginių sluoksnių apie 20–30 kartų didesnės (23–35 %). Šis padidėjimas aiškinamas agregacijos indukuoto emisijos suintensyvėjimo efektu.

Ciklinės voltamperometrijos metodu išmatuotos susintetintų junginių dichlormetano tirpalų jonizacijos potencialų vertės yra 5,13–5,26 eV ribose, o elektroninio giminingumo energijos vertės išsidėsto nuo –2,59 iki –2,24 eV intervale. Nustatyta, kad susintetinti junginiai elektrochemiškai stabilūs. Šių junginių sluoksnių jonizacijos potencialai nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu, kurių vertės yra nuo 5,48 iki 5,65 eV. Nustatyta, kad du feniletetilpakaitus turinčių junginių jonizacijos potencialo vertės yra didesnės nei atitinkamų junginių su vienu feniletetilpakaitu.

Šurkutė Gabrielė. Synthesis and study of novel indole[3,2-b]carbazole derivatives with different phenylethenyl fragments. Master's thesis/supervisor Dr. Jūratė Simokaitienė; Kaunas University of Technology, Faculty of Chemical Technology.

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

Keywords: phenylethenyl- fragments, indolo[3,2-b]carbazole, aggregates.

Kaunas, 2019. 70.

Summary

The aim of this research was to model and synthesize new indole[3,2-b]carbazole derivatives with different phenylethenyl- fragments and to investigate their thermal, optical, photophysical and electrochemical properties.

Using *Buchwald-Hartwig* reactions, the compounds were synthesized by coupling one or two triphenylethenyl-, tetraphenylethenyl-, triphenylnytrylethenyl- residues to the central 12-pentyl-5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazole moiety. The structures of the compounds were identified by nuclear magnetic resonance spectroscopy.

Thermal properties of synthesized compounds were measured using thermogravimetric analysis and differential scanning calorimetry methods. It has been found that all synthesized compounds have high thermal stability, with a 5 % temperature loss in the range of 366–470 °C. Indole[3,2-b]carbazole derivatives with two phenylethenyl- moieties are more thermally stable than the compounds that have only one phenylethenyl- moiety. All these compounds form molecular glasses and their glass transition temperatures varies from 75 to 143 °C. Compounds containing two phenylethenyl- moieties have higher glass transition temperatures than the compounds that have only one phenylethenyl- moiety. The glass of the compound with one triphenylnytrylethenyl- moiety was unstable, the crystallization was observed at 216 °C.

The solutions of synthesized compounds diluted in tetrahydrofuran were measured using ultraviolet spectroscopy method. The synthesized compounds that have tri/tetraphenylethenyl moieties absorb radiation up to ~ 430 nm. Compounds containing triphenylnytrylethenyl- moieties absorb radiation up to ~ 470 nm.

Emission spectra of compounds diluted solutions and their layers were recorded using fluorescence spectroscopy method. The solutions of synthesized compounds diluted in dimethylformamide fluorescence peaks were recorded at the 390–694 nm wavelength, solutions diluted in tetrahydrofuran at the 420–683 nm and solutions diluted in toluene at the 415–598 nm wavelength. Fluorescence spectra of compounds layers formed by solution casting have one broad band and their peaks are in the wavelength range of 471–583 nm.

Fluorescence quantum yields of solution of triphenylethenyl- compounds diluted in tetrahydrofuran are 35–43 %, and layers quantum yields had reduced 4–5 times (9 %). The values of quantum yields of compounds, that have tetraphenylethenyl- and triphenylethenyl- moieties, diluted solutions in tetrahydrofuran were lower than 1% and quantum yields of layers were 20–30 times higher (23–35 %). This increase is explained by the effect of aggregation induced emission.

The values of synthesized compounds ionization potentials of dichloromethane solutions were measured using the cyclic voltammetry method and are in the range of 5.13–5.26 eV. The values of the electron affinity energy are in the range of -2.59 – -2.24 eV. The synthesized compounds are electrochemically stable. Ionization potential of layers were measured using the electron photoemission in air method. The values vary between 5.48 to 5.65 eV. It has been found that the ionization potential values of compounds with two phenylethenyl- moieties are higher than those of compounds that have only one phenylethenyl- moiety.

Turinys

Lentelių sąrašas	10
Paveikslų sąrašas	11
Santrumpos	12
Įvadas.....	14
1. Literatūros apžvalga.....	15
1.1. Organiniai puslaidininkiai optoelektronikoje	15
1.2. Indolo[3,2-b]karbazolo fragmentą turintys junginiai	16
1.3. Agregacijos indukuota emisija (AIE).....	19
1.3.1. Feniletetilfragmentus turintys junginiai.....	20
1.4. Literatūros apibendrinimas	28
2. Eksperimentinė dalis	29
2.1. Tyrimo metodai	29
2.2. Naudotos medžiagos.....	31
2.3. Eksperimentų aprašymas	32
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	38
3.1. Naujų indolokarbazolo darinių su feniletetilpakaitais sintezė	38
3.2. Terminės savybės	39
3.3. Optinės ir fotofizikinės savybės	42
3.4. Elektrocheminės savybės.....	52
4. Rekomendacijos	57
5. Darbuotojų sauga ir sveikata	59
5.1. Profesinės rizikos veiksniai	59
5.2. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės	59
5.3. Priešgaisrinės priemonės	60
5.4. Pirmosios pagalbos priemonės	60
5.5. Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai	61
Išvados	65
Literatūros sąrašas	67

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Darinių (X-XII) elektrocheminės charakteristikos [25].....	19
2 lentelė. Junginių (1-3) terminės charakteristikos.....	39
3 lentelė. Junginių (1-3) praskiestų tirpalų ir sluoksnių optinės ir fotofizikinės charakteristikos.....	45
4 lentelė. Junginių (1-3) elektrocheminiai parametrai.....	56
5 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie chemines medžiagas, kurioms Europos Sąjungoje nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė [78].....	61
5 lentelės tęsinys.....	62
5 lentelės tęsinys.....	63
5 lentelės tęsinys.....	64

Paveikslų sąrašas

1 pav. Sraigto formos TPE fragmentus turintys dariniai nešviečia praskiestuose tirpaluose. Tačiau ryški emisija pastebima agreguojantis dariniams su TPE fragmentais [30].	20
1 schema. Naujų indolokarbazolo darinių su feniletetilpakaitais sintezė	38
2 pav. Junginių (1-3) TGA kreivės	40
3 pav. Junginių 3a ir 3b DSK termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min)	41
4 pav. Junginių (1-3) praskiestų THF tirpalų absorbcijos spektrai	42
5 pav. Junginių 1a ir 1b praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai	43
6 pav. Junginių 2a ir 2b praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai	44
7 pav. Junginių 3a ir 3b praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai	44
8 pav. Junginio 1a dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	46
9 pav. Junginio 1b dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	47
10 pav. Junginio 2a dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	48
11 pav. Junginio 2b dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	49
12 pav. Junginio 3a dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	50
13 pav. Junginio 3b dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui	51
14 pav. Junginių 1a, 1b voltamperogramos	52
15 pav. Junginių 2a, 2b voltamperogramos	53
16 pav. Junginių 3a, 3b voltamperogramos	54
17 pav. Junginių (1-3) fotoemisijos ore spektrai	55
18 pav. Indolo[3,2-b]karbazolo darinių, turinčių du feniletetilpakaitus (1a-3a) gamybos technologinė schema	57

Santrumpos

λ – bangos ilgis

^{13}C BMR – anglinis branduolių magnetinis rezonansas

^1H BMR – protonų branduolių magnetinis rezonansas

A – akceptorius

ACQ – agregacijos sukeltas gesinimas

AIE – agregacijos indukuota emisija

CV – ciklinė voltamperometrija

D – donoras

d – dubletas

DCM – dichlormetanas

DMF – dimetilformamidas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

EA – elektroninis giminingumas

E_g – draustinės juostos plotis

ep – elektronų fotoemisija

FC – ferocenas

FL – fluorescencija

HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė

ICT – intramolekulinė krūvio pernaša

ICZ – indolokarbazolas

IP – jonizacijos potencialas

LE – lokaliai sužadinta būseną

LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė

m – multipletas

m.d. – milijoninės dalys

Na-*tret*-BuO – natrio *tret*-butoksidas

OLED – organinis šviesos diodas

P(*t*Bu)₃ – tri-*tret*-butilfosfinas

Pd(OAc)₂ – paladžio (II) acetatas

QY – kvantinė išeiiga

RIR – suvaržytas intramolekulinis sukimasis

s – singletas

t – tripletas

TBAS – tetrabutilamonio hidrogensulfatas

T_{des-5%} – temperatūra, kuriai esant fiksuojamas 5% medžiagos masės nuostolis

TGA – termogravimetrinė analizė

THF – tetrahidrofuranas

T_{kr} – kristalizacijos temperatūra

T_{lyd} – lydymosi temperatūra

TPA – trifenilaminas

TPAN – trifenilnitriletilenas

TPE – tetrafeniletilenas

TriPE – trifeniletilenas

T_s – stiklėjimo temperatūra

UV – ultravioletinis

δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m. d.)

Ivadas

Elektroaktyvių organinių junginių panaudojimas atveria neribotas galimybes įvairių optoelektronikos prietaisų konstravime, tobulinime ir gamyboje, tokių kaip fotovoltiniai elementai, plonasluoksniai tranzistoriai, chemosensoriai, pH jutikliai ir kt. Šių dienų optoelektronikoje sparčiausiai besiplėtojanti sritis yra organiniai šviesos diodai (OLED) (*angl. k. organic light-emitting diodes*).

Siekiant pagerinti OLED technologiją dedama daug pastangų, kad užtikrinti gamybos paprastumą bei mažus gaminamos produkcijos kaštus. Todėl optoelektroniniams prietaisams, naudojami organiniai junginiai turi pasižymėti geromis optinėmis ir elektrinėmis savybėmis bei sudaryti morfologiškai stabilius sluoksnius.

OLED emisiniams sluoksniams naudojamos medžiagos turi pasižymėti aukšta liuminescencine kvantine išeiga kietoje būsenoje. Yra susintetinta daug efektyvių organinių šviesą emituojančių medžiagų, kurių pagrindą sudaro π -konjuguotos sistemos, tačiau daugelis organinių medžiagų pasižymi aukštu liuminescencijos kvantiniu efektyvumu praskiestuose tirpaluose, o kietame būvyje, tokių medžiagų emisija yra palyginti silpna, dėl agregacijos sukkelto gesinimo (ACQ) (*angl. k. aggregation-caused quenching*). Tačiau yra žinoma, kad sraigto tipo feniletetilgrupės turintys junginiai, dėl suvaržyto intramolekulinio sukimosi efekto (RIR) (*angl. k. restricted intramolecular rotations*), pasižymi aukšta emisijos kvantine išeiga kietoje būsenoje bei neemituoja tirpaluose. Optoelektronikoje pritaikomų organinių junginių fizikiniai rodikliai gali būti valdomi keičiant molekulių sudėtį ir konfigūraciją bei terpės parametrus.

Modeliuojant naujų junginių struktūras, buvo pasirinktas greitas ir patikimas *Buchwald-Hartwig* reakcijos metodas. Feniletetilpakaitai prijungti prie indolokarbazolo, kuris yra elektroaktyvus fragmentas, pasižymintis dideliu terminiu ir cheminiu stabilumu, efektyvia liuminescencija bei geba suformuoti morfologiškai stabilius molekulinis stiklus.

Darbo tikslas – susintetinti naujus, indolo[3,2-b]karbazolo darinius su skirtingais feniletetilfragmentais bei ištirti jų termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.

Darbo uždaviniai:

1. atlikti literatūros analizę;
2. susintetinti naujus indolo[3,2-b]karbazolo darinius su feniletetilpakaitais;
3. identifikuoti susintetintų junginių struktūras;
4. ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes;
5. suprojektuoti sintetinamų junginių rekomendacinio pobūdžio technologinę schemą.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Organiniai puslaidininkiai optoelektronikoje

Organinės medžiagos, kurias sudaro π -konjuguotos sistemos, kurios pasižymi puslaidininkinėmis savybėmis, krūvio pernašos galimybe, šviesos sugertimi bei emisija plačiame šviesos bangų ruože, taikomos daugelyje optoelektronikos sričių: fotovoltiniuose elementuose, jutikliuose, organiniuose šviestukuose, plonasluoksniuose tranzistoriuose. Skirtingai nuo įprastų neorganinių puslaidininkių, organinių puslaidininkių, tinkančių optoelektronikai, įvairovė labai didelė. Jie yra plačiai tyrinėjami [1–4]. Plačiausiai naudojami organiniai puslaidininkiai yra aromatiniai aminai ar heterocikliniai dariniai, dažniausiai sudaryti yra iš dešimčių ar šimtų atomų, dėl kurių sistemos tampa lanksčios, bei gali būti įvairiai modifikuojamos ir pritaikomos optoelektronikoje.

Organinės elektroaktyvios medžiagos, kurios gali pernešti elektros krūvininkus, pagal elektroninę sandarą ir molekulinės savybes yra skirstomos į [5]:

- skylinio laidumo medžiagas, kurios savo struktūroje turi elektronų donorines grupes;
- elektroninio laidumo medžiagas, cheminėje sandaroje turinčias elektronų akceptorines grupes;
- bipolines medžiagas, kurios perneša abiejų rūšių krūvininkus. Sintetinant bipolines medžiagas yra sujungiami akceptoriniai ir donoriniai fragmentai [5].

Svarbu, kad optoelektronikos prietaisams naudojami organiniai junginiai būtų grynai, nes priemaišos gali sumažinti prietaisų efektyvumą. Gaminant prietaisą organinių junginių sluoksnis formuojamas ant elektrodų paviršiaus (anodo ar katodo). Norint gauti efektyvius prietaisus, suformuoti amorfiniai sluoksniai turi būti tolygūs ir morfologiškai stabilūs. Sluoksnį sudarančio organinio junginio stiklėjimo temperatūra turi būti aukšta ~ 100 °C. Organinių elektroaktyvių medžiagų stiklėjimo temperatūras galima keisti prijungiant didelės molekulinės masės fragmentus, arba liaunas alkilgrupes.

Svarbios organinių elektroaktyvių medžiagų charakteristikos yra žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės (LUMO) (*angl. k. lowest unoccupied molecular orbital*) ir aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO) (*angl. k. highest occupied molecular orbital*) energetiniai lygmenys, atitinkantys neorganinių puslaidininkių laidumo ir valentinę juostas. Išspinduliuojamos šviesos bangos ilgis priklauso nuo energijų skirtumo tarp LUMO ir HOMO energetinių lygmenų [3].

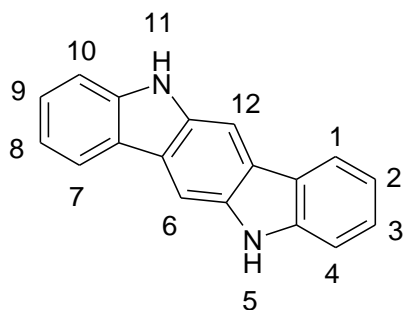
Krūvininkų injekcijos barjerai iš elektrodų į organinį sluoksnį turi būti kuo mažesni, kad užtikrintų efektyvų prietaiso veikimą. Skirtumas tarp elektrono išlaisvinimo darbo vertės ir organinio sluoksnio medžiagos giminingumo elektronui (EA) arba LUMO vadinamas elektronų injekcijos barjeras iš katodo. Skirtumas tarp anodo elektrono išlaisvinimo darbo vertės ir organinės medžiagos jonizacijos potencialo (IP) arba HOMO - skylių injekcijos barjeru iš anodo [5].

Taip pat svarbu, kad optoelektronikoje naudojami organiniai puslaidininkiai būtų elektrochemiškai stabilūs. Ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu, organinio junginio tirpalą elektrolite, veikiant kintančia elektros srove, yra užfiksuojami oksidacijos – redukcijos procesai. Organiniai junginiai,

pašižymintys grįžtamais reakcijų procesais, yra elektrochemiškai stabilūs. Skylinio laidumo medžiagos gali suformuoti stabilūs katijoninius radikalus. Elektroninio laidumo medžiagos gali suformuoti stabilūs anijoninius radikalus [6].

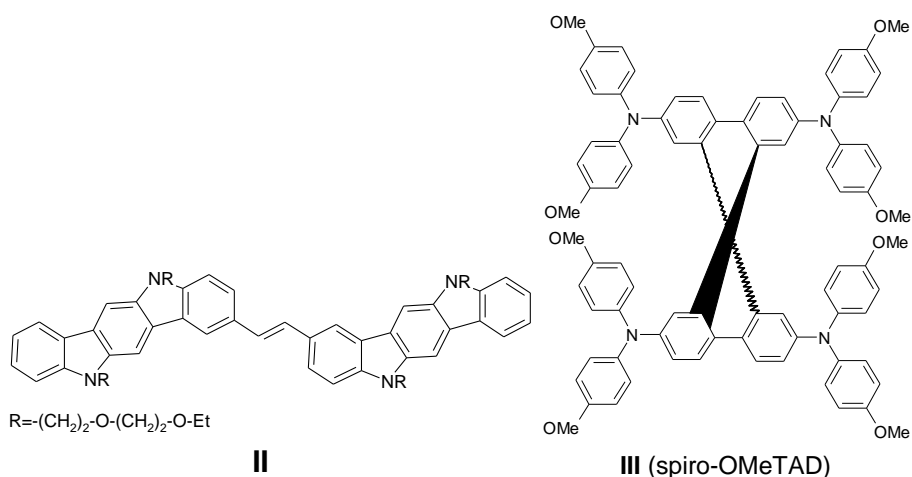
1.2. Indolo[3,2-b]karbazolo fragmentą turintys junginiai

Indolo[3,2-b]karbazolas (ICZ) yra kondensuotas policiklinis aromatinis junginys, sudarytas iš trijų benzeno žiedų, tarpusavyje sujungtų nepakeistais pirolo heterociklais. Dėl tokios struktūros ICZ yra plokščia ir standi π -konjuguotoji sistema. Indolo[3,2-b]karbazolo fragmentą turintys junginiai pasižymi geru cheminiu ir terminiu stabilumu, liuminescencinėmis savybėmis, geru tirpumu, krūvininkų pernašos savybėmis bei sudaro stabilūs amorfinius molekulinis stiklus [7]. ICZ gali būti lengvai modifikuojamas, įvairius pakaitus prijungiant C-C ar C-N jungtimis, gali būti susintetinami skirtingomis savybėmis pasižymintys ICZ dariniai [8, 9]. Rasta duomenų, kad alkilgrandinėlių prijungimas prie dviejų azoto atomų 5-je ir 11-je ICZ padėtyse, gali pakeisti junginių tirpumą [10, 11], o prijungus 2-je ir 8-je arba 3-je ir 9-je padėtyse, gali sustiprinti molekulių pakavimąsi [12]. Taip pat, skirtingų pakaitų prijungimas prie azoto ar anglies atomų gali nulemti efektyvią junginių fluorescenciją, krūvio pernašą ir kitas savybes [10, 13–17]. ICZ dariniai yra elektrondonoriniai ir pasižymi teigiamų krūvininkų (skylių) pernaša. Remiantis išvardintais ICZ privalumais, šiuos fragmentus turintys dariniai gali būti naudojami kaip pagrindiniai elementai modeliuojant organinius puslaidininkius, pritaikomus saulės elementų ir OLED gamyboje [18, 19].



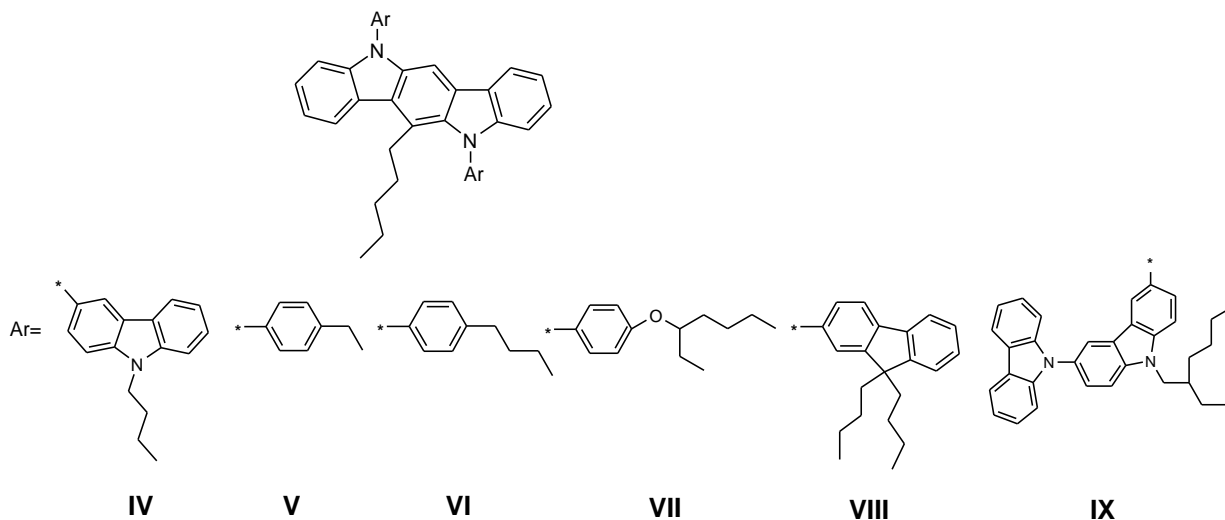
I (ICZ)

Runsheng Mai su bendraautoriais savo darbe [9] aprašė naują efektyvų daugiafunkcinį diICZ darinį (II), kuriame prie azoto atomų prijungtos 2-(2-etoksietoksi)etilgrandinė. Darinys panaudotas kaip tarpinis sluoksnis perovskito saulės elementuose, ir kaip žalsvai raudonas emiteris organiniuose šviesos dioduose (OLED). Perovskitiniuose saulės elementuose dažnai naudojamas, skyles transportuojantis 2,2,7,7-tetrakis(N,N'-di-*p*-methoxyfenilamino)-9,9-spirobifuorenas (Spiro-OMeTAD) (III), deja, šis junginys turi polinkį kristalizuotis. Todėl mokslininkai norėdami prailginti prietaisų tarnavimo laiką buvo priversti ieškoti naujų alternatyvių skyles transportuojančių junginių ar kitų prietaiso formavimo būdų, įterpiant papildomus sluoksnius [20–23].

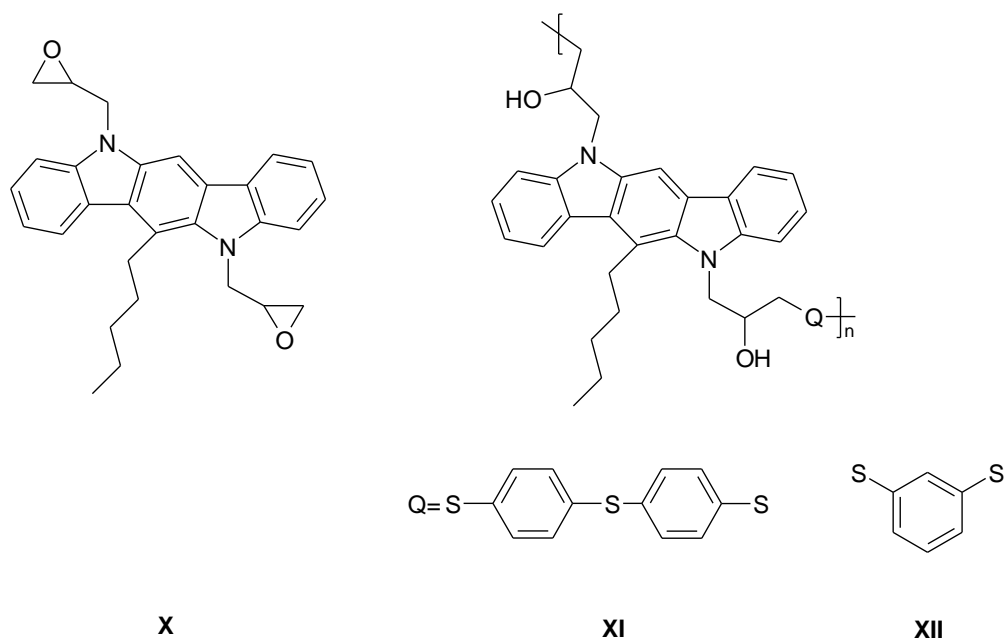


Junginio (**II**) faziniai virsmai ir terminis stabilumas nustatyti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Terminio skilimo pradžios 5% masės nuostolių temperatūra ($T_{des-5\%}$) užfiksuota ties 380 °C, todėl junginys (**II**) gali būti naudojamas formuojant sluoksnius optoelektroniniams įrenginiams. Tiriant junginį (**II**) DSK metodu eksperimento metu užfiksuotas silpnas egzoterminis signalas ties 20 °C temperatūra, atitinkantis stiklėjimo temperatūrą (T_s). Išmatuotos junginio (**II**) chloroforme tirpalo ir sluoksnio UV absorbcijos spektrai bei jų maksimumų vertės (λ_{max}) [9]. Junginio tirpalo absorbcijos spektre užfiksuoti du maksimumai ties 284 ir 338 nm bangų ilgiais, kurie atitinka ICZ ir ICZ vinilgrupės $\pi-\pi^*$ virsmus ir mažo intensyvumo juosta, esanti 446 nm srityje, priskirta visai π -konjuguotai sistemai. Junginio sluoksnio spektras yra batochromiškai pasislinkęs per 4–6 nm lyginant su praskiesto tirpalo spektru. Šis nedidelis poslinkis į raudonų bangų pusę gali būti susijęs su santykinai silpnomis tarpmolekulinėmis sąveikomis. Apskaičiuotas draustinės juostos plotis (E_g^{opt}), nustatytas iš absorbcijos juostos krašto - 2,36 eV. Autoriai [9] taip pat pateikė junginio (**II**) praskiestų tetrahidrofurano (THF) tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos (FL) spektrus. Junginio praskiesto THF tirpalo spektre užfiksuoti du fluorescencijos maksimumai atitinkamai prie 426 ir 531 nm bangų ilgių, kurie priskirti ICZ vinilgrupei ir π -konjuguotai sistemai. Išmatuota praskiesto tirpalo fluorescencijos kvantinė išeiga (QY) siekia 88,1 %. Junginio (**II**) sluoksnio FL spektro juostos intensyvumas 426 nm srityje žymiai sumažėjo dėl tarpmolekulinės sąveikos. Užfiksuotas fluorescencijos spektro maksimumas esantis 500–600 nm intervale, junginys (**II**) išspinduliuoja žalsvai geltoną šviesą. Tirdami junginio (**II**) elektrochemines savybes, mokslininkai atliko junginio ciklinę voltamperogramą (CV) [9]. Voltamperogramoje stebimas grįžtamas oksidacijos-redukcijos procesas. Įvertinus oksidacijos proceso pradžią nustatytas HOMO energetinis lygmuo (5,28 eV); LUMO energetinis lygmuo (–2,91 eV) nustatytas naudojant E_g^{opt} ir HOMO energijos lygmens sumą. Nustatyta junginio (**II**) krūvininkų (skylių) judrio vertė $4,35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ artima junginio (**III**) skylių judrio vertei. Matyti, kad junginys (**II**), turintis ICZ fragmentą, pasižymi gera skylių pernaša.

M. Kirkaus ir kitų mokslininkų 2010 metų publikacijoje, pateikti susintetinti ir charakterizuoti indolo[3,2-b]karbazolo dariniai, kuriuose prie azoto atomų prijungti fenil-, fluorenil- ir karbazolilpakaitai (**IV-IX**) [24]. Ištirtos gautų junginių optinės, fotofizinės, fotoelektrinės ir terminės savybės. Straipsnyje [24] paminėta, kad susintetinti junginiai gali transformuotis į amorfinę fazę, esant stiklėjimo temperatūroms nuo 0 iki 154 °C. Nustatyti susintetintų darinių jonizacijos potencialai, kurie yra intervale 5,22–5,48 eV. Mažiausios energijos absorbcijos kraštas su mažiausia energijos verte ir mažiausias jonizacijos potencialas nustatyti indolo[3,2-b]karbazolo dariniuose su karbazolilpakaitais (**IV, IX**). Didžiausios skylių judrių vertės nustatytos junginio su fluorenilpakaitais (**VIII**) ir siekia $10^{-3} \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ esant elektros lauko stipriui $3.6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$.



Literetūroje aprašytas indolo[3,2-b]karbazolo fragmentą turintis monomeras (**X**) ir polimerai (**XI, XII**) [25].



Susintetintų darinių (**X-XII**) faziniai virsmai ir terminis stabilumas ištirti DSK ir TGA metodais. Nustatytos terminio skilimo pradžios temperatūros ($T_{des-5\%}$) yra intervale nuo 287 iki 339 °C. Polimerų (**XI, XII**) $T_{des-5\%}$ temperatūros yra aukštesnės nei monomero (**X**). Monomeras (**X**) po sintezės išskirtas, kaip kristalinis junginys, turintis lydimosi temperatūrą 150 °C. Antro kaitinimo metu užfiksuota monomero stiklėjimo temperatūra 37 °C. Straipsnyje paminėta, kad polimerai (**XI, XII**) po sintezės išskirti, kaip amorfinės medžiagos, nustatytos polimerų stiklėjimo temperatūros dėl didelės molekulinės masės yra žymiai aukštesnės nei monomero ir siekia 99 °C [25]. Nustatyta monomero (**X**) skylių judrių vertė viršija $10^{-4} \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$. CV metodu nustatytos darinių (**X-XII**) elektrocheminės charakteristikos (**1 lentelė**).

1 lentelė. Darinių (**X-XII**) elektrocheminės charakteristikos [25]

Junginys	E_g^{opt} , eV	^a LUMO, eV	^b HOMO (IP), eV
X	2,95	-2,27	5,22
XI	2,87	-2,33	5,20
XII	2,85	-2,18	5,03

1.3. Agregacijos indukuota emisija (AIE)

Organinių junginių liuminescencijos tyrimai dažnai atliekami tiriant junginių tirpalus [26]. Fotofizikiniai parametrai, tokie kaip liuminescencijos efektyvumas ar sužadinimo gyvavimo trukmė matuojami praskiestuose tirpaluose, tuomet tirpale esančios molekulės yra pavienės ir tarpusavyje nesąveikauja. Šie tyrimai suteikia daug informacijos apie liuminescencinius procesus.

Tačiau, dažnai, kai medžiagos koncentracija tirpale yra didelė, liuminescencijos efektyvumas susilpnėja, o toks reiškinys vadinamas koncentraciniu gesinimu [26]. Liuminescencijos gesimo reiškinio atsiradimas siejamas su agregatų formavimusi [26], todėl šis reiškinys dar yra vadinamas agregacijos sukeltu gesinimu (ACQ). Kadangi, šiuo reiškiniu pasižyminčių junginių liuminoforai yra sudaryti iš plokščių aromatinių žiedų, o susidarant molekulių agregatams atsiranda naujos eksitoninės būsenos ir intramolekulinė krūvio pernaša. Organinių junginių liuminescencija priklauso nuo elektronų konjugacijos, tai plokščios molekulės padidinimas, prijungiant daugiau aromatinių žiedų, pagerina liuminescencijos savybes tirpale. Visgi, tokiu atveju sluoksniuose labiau pasireiškia ACQ, kadangi padidėja tikimybė didelės struktūros junginiams sudaryti eksimerus ar eksipleksus.

Tačiau, OLED gamybai liuminescencinės medžiagos naudojamos kaip ploni sluoksniai, o ne tirpalai. Todėl esminė kliūtis, kuri lemia žemą optoelektronikos prietaisų efektyvumą yra ACQ reiškinys, pasireiškiantis kietoje būsenoje.

Siekiant sušvelninti ACQ poveikį, buvo sukurti įvairūs cheminiai, fiziniai, inžineriniai metodai ir procesai, tokie kaip didelių chromoforų įterpimas į polimerų matricas, atskiriant molekules vienas nuo kitų bei didelių pakaitų prikabinimas prie liuminoforų ir pan. [27–29]. Šie metodai ir procesai dalinai išsprendė problemą dėl ACQ reiškinio pašalinimo, kitą vertus, atsirado dar daugiau naujų problemų.

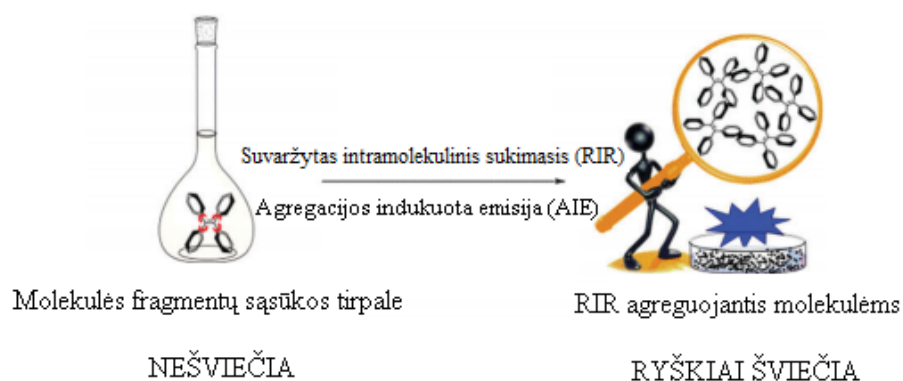
Pavyzdžiui, chromoforų įterpimas į polimerų matricas reikalauja didelių sąnaudų, atsiranda efektyvumo ir stabilumo apribojimai [30].

Siekiant pašalinti ACQ reiškinio problemą, svarbu sukurti liuminescencines medžiagas, kurių agregatai šviestų efektyviau negu jų tirpalai. 2001 m. Ben Zhong Tang su grupe mokslininkų aprašė fenomeną: susintetinti junginiai, kuriems būdingas suvaržytas intramolekulinis sukimasis (RIR), praskiestuose tirpaluose tokie junginiai švietė silpnai arba visai nešvietė, bet pagaminus jų agregatus koncentruotuose tirpaluose ar kietuose sluoksnuose, švietė intensyviai. Kadangi junginių šviesos emisija padidėja dėl agregatų formavimosi, šis procesas pavadintas agregacijos indukuota emisija (AIE) [31–38].

1.3.1. Feniletetilfragmentus turintys junginiai

Optoelektronikoje emituojančios medžiagos naudojamos kietame būvyje. Todėl pagrindinis keliamas reikalavimas šioms medžiagoms yra aukštas kietos būsenos liuminescencijos našumas. Sužadinus praskiestus tirpalus, junginiai, savo struktūroje turintys laisvai besisukančias grupes, relaksuoja sunaudodami energiją sukdami vietoje to, kad išspinduliuotų energiją, kaip šviesą. Tokie junginiai kietame būvyje agreguojasi, pasireiškiant RIR efektui. Šio reiškinio metu molekulės intensyviai emituoja, kadangi jų konformacija yra susukta, o tarpmolekulinė π - π sąveika yra suvaržyta [39]. Taigi, panaudojant tokias kietame būvyje emituojančias medžiagas, kurios pasižymi AIE, galima gauti aukštu efektyvumu pasižyminčius OLED [40]. Modeliuojant AIE savybėmis pasižyminčias junginių struktūras, kurios ne tik pasižymėtų aukštomis liuminescencijos kvantinėmis išeigomis, bet ir geru terminiu ir elektrocheminiu stabilumu, dideliu krūvininkų judriu bei suformuotų morfologiškai stabilius molekulinis stiklus, dažnai tarpusavyje derinami elektronų donoriniai ir/ar akceptoriniai fragmentai, C-C ar C-N jungtimis prijungiant feniletetilfragmentai [41].

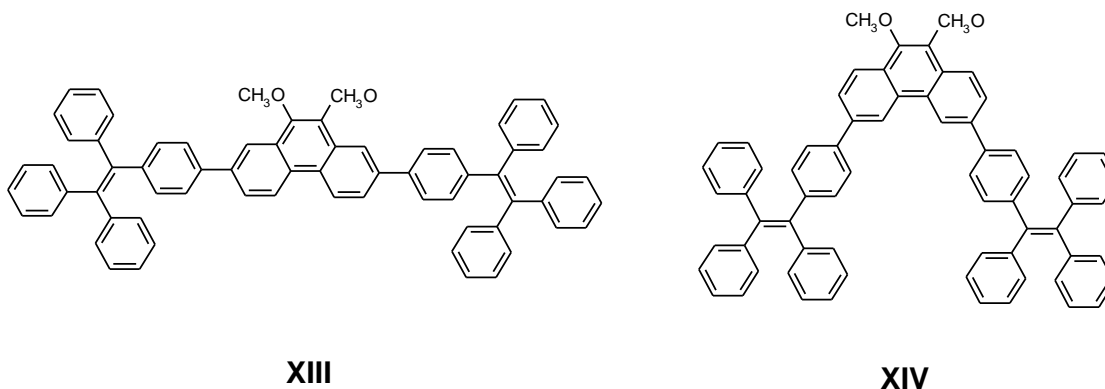
Sisteminiai tyrimai parodė, kad vienas iš stiprių AIE efektu pasižyminčių fragmentų yra tetrafeniletilenas (TPE), turintis paprastą molekulinę struktūrą. TPE molekulė yra sraigto konformacijos [30]. Ją sudaro keturi fenilo žiedai, sujungti etilengrupe (**1 pav.**).



1 pav. Sraigto formos TPE fragmentus turintys dariniai nešviečia praskiestuose tirpaluose. Tačiau ryški emisija pastebima agreguojantis dariniams su TPE fragmentais [30].

TPE tirpale visi keturi fenilo žiedai gali laisvai sukis, o agreguotame būvyje, intramolekulinis sukimasis yra apribotas dėl fizinių veiksnių, energija prarandama vykstant spinduliniam virsmui. Todėl dariniai turintys TPE fragmentus praskiestuose tirpaluose nešviečia, tačiau ryškiai šviečia kietojoje būsenoje [30]. Pastaraisiais metais, atliekant paprastas sintezės reakcijas yra susintetinta daugybė darinių, turinčių TPE fragmentus, kurių emisija apima visą regimosios šviesos spektrą, nuo tamsiai mėlynos iki artimosios infraraudonųjų (IR) srities [30].

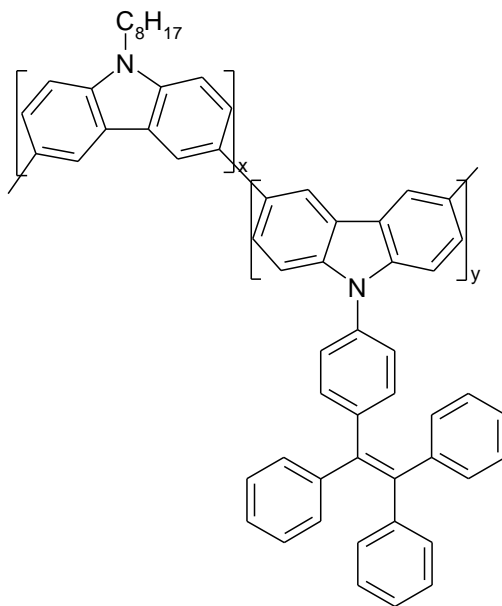
Duy Khuong Mai ir jo kolegos, moksliniame straipsnyje [42] aprašė fenantreno darinius, turinčius TPE. Du TPE fragmentai prijungti prie fenantreno, para- ir meta- pozicijose (**XIII**, **XIV**).



Ištirtos TPE darinių tirpalų įvairiuose tirpikliuose optinės savybės. Užfiksuoti junginio (**XIV**) du absorbcijos smailių maksimumai ties 329 ir 336 nm bangų ilgiais. Pastebėta, kad didėjant tirpiklio poliškumui absorbcijos smailės nežymiai pasislinka į raudonų bangų pusę. Junginio (**XIII**) absorbcijos smailės 308–312 nm intervale, priskirtos lokaliai sužadintai būsenai (LE) (*angl. k . locally- excited*), fenantreno fragmentui. Tuo tarpu mažos energijos absorbcijos juostos, 345–355 nm intervale priskirtos $\pi-\pi^*$ elektronų perėjimui iš HOMO į LUMO energetinį lygmenį, t.y. intramolekulinei krūvio pernašai (ICT) (*angl. k . intramolecular charge transfer*) iš fenantreno fragmento į TPE fragmentą. Mokslininkai pastebėjo TPE darinių tirpalų liuminescencijos pokytį, keičiant tirpiklius [42]. Toks pokytis nebūdingas absorbcijos spektrams. Darinių (**XIII**, **XIV**) praskiesti nepolinio heksano tirpalai spinduliuoja geltonai žalią šviesą. Santykinai poliniame tirpiklyje, tokia kaip dichlormetanas, junginių emisija – mėlynų bangų srityje, o stipriai polinėse terpėse, pavyzdžiui, THF, etanolyje, praskiesti tirpalai beveik nešvietė. Darinių (**XIII**, **XIV**) emisijos spektruose užfiksuotos juostos, turinčios kelis maksimumus 380–410 nm intervale. Šie juostų maksimumų intensyvumai sumažėjo, didėjant tirpiklio poliškumui [42]. Straipsnio autoriai [42] nustatė, kad junginių (**XIII**, **XIV**), molekulėse, aktyviai vyko RIR, dėl kurio buvo dezaktyvuotos junginių sužadintos būsenos, taigi tirpalai nešvietė [43]. Pažymėtina, kad nepolinio heksano tirpalo spektre atsiradusi nauja emisijos juosta ties 480 nm, sutampa su TPE fragmentų agreguotame būvyje emisijos maksimumu. Dėl blogo (**XIII**, **XIV**) darinių tirpumo heksane susidaro agregatai. Molekulės su TPE fragmentais agreguojasi dėl RIR, o emisijos maksimumo intensyvumas ~ 480 nm srityje padidėjo. Tai parodė, kad junginių nepolinio heksano tirpalams būdingas AIE reiškinys. Siekiant patvirtinti TPE darinių AIE savybes, mokslininkai ištyrė jų dispersijų THF/vandens mišiniuose fotofizikines savybes [42]. Kadangi dariniai nėra tirpūs vandenyje, molekulių agregacija įvyko THF/vandens mišiniuose su dideliu vandens kiekiu.

Junginių THF tirpalų FL spektruose beveik nebuvo įmanoma nustatyti emisijos signalo. THF/vandens mišiniuose vandens frakcijai didėjant iki 60 % tirpalai emitavo ryškiai mėlynai. Kai vandens frakcija buvo 60 %, emisijos smailės ~ 380–410 nm srityje - intensyvumas padidėjo. Tyrėjų teigimu [42], tai susiję su padidėjusiu terpės hidrofobiškumu, dėl TPE junginių agregacijos blogame tirpiklyje (vandenyje). Vandens frakcijai pasiekus 70 %, emisijos signalas išaugo ir ~ 480 nm srityje. Šis emisijos signalas suintensyvėjo ~ 51 ir ~ 27 kartus atitinkamai junginių **XIII** ir **XIV** disepersijų FL spektruose vandens frakcijai pasiekus 90 %. Dispersija THF/vandens mišiniuose su 90 % vandens, sužadinta šviete ryškiai žydra spalva. Šie rezultatai patvirtino, kad junginiai turintys TPE fragmentus pradėjo agreguotis THF/vandens mišiniuose, kuriuose buvo daugiau kaip 70 % vandens, dėl TPE fragmentų RIR, atsiradus AIE efektui.

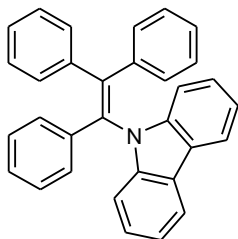
2014 metais susintetinti polimerai, kurių struktūrose C-N jungtimi prie karbazolo prijungtas TPE fragmentas [44]. Susintetinti polimerai pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Nustatytos polimerų (**XV**, **XVI**) terminio skilimo pradžios temperatūros ($T_{des-5\%}$) atitinkamai yra 490 ir 430 °C. Straipsnyje [44] paminėta, kad susintetinti polimerai pasižymi AIE savybėmis. Išmatuotos polimerų praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių FL QY. Polimerų (**XV**, **XVI**) praskiestų tirpalų kvantinės išeigos atitinkamai siekė 0,8 % ir 1,1 %. Polimerų (**XV**, **XVI**) FL QY labai padidėjo iki 21% ir 20% sluoksniuose. Susintetintų polimerų molekulių agregacija stebėta THF/vandens mišiniuose. Nustatyta, kad polimero (**XV**) disperijos THF/vandens mišiniuose su 90 % vandens liuminescencijos efektyvumas išaugo 35 kartus lyginant su polimero praskiestu gryname THF tirpalu.



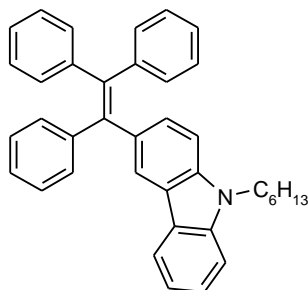
XV: x=y=0,5
XVI: x=0, y=1

AIE savybėmis pasižymi ir junginiai turintys trifeniletetilfragmentus (TriPE) [45–47].

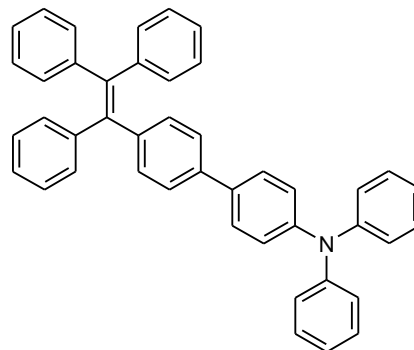
Carrie Y. K. Chan su kolegomis susintetino darinius, turinčius trifeniletetilfragmentus (**XVII**, **XVIII**, **XIX**) bei ištyrė jų savybes [48]. Visi susintetinti dariniai nešvietė praskiestuose tirpaluose, tačiau emisijos intensyvumas ryškiai padidėjo kietame būvyje, dėl AIE efekto. Straipsnyje [48] paminėta, kad išmatuotos junginių FL QY sluoksniuose siekė net iki 97,6 %. Susintetinti junginiai - termiškai stabilūs. Nustatytos junginių (**XVII**, **XVIII**, **XIX**) terminio skilimo pradžios temperatūros ($T_{des-5\%}$) virš 315 °C. Panaudojant susintetintus darinius, buvo pagaminti daugiasluoksniai, mėlyną šviesą skleidžiantys OLED.



XVII

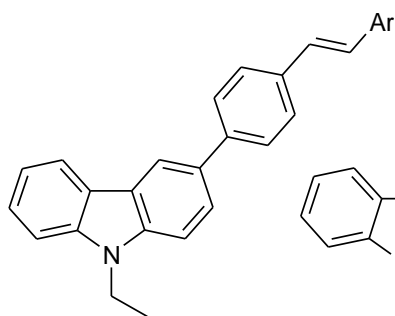


XVIII

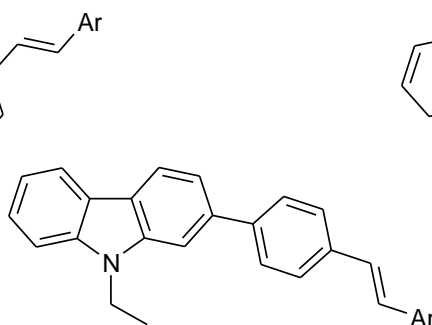


XIX

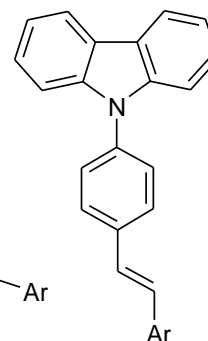
A. Tomkevičienė su bendraautoriais aprašė bei palygino TriPE ir TPE pakaitus, turinčius junginius (**XX-XV**) [40].



XX, XXIII

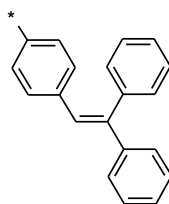


XXI, XXIV

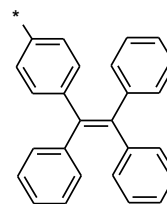


XXII, XXV

Ar=



XX, XXI, XXII

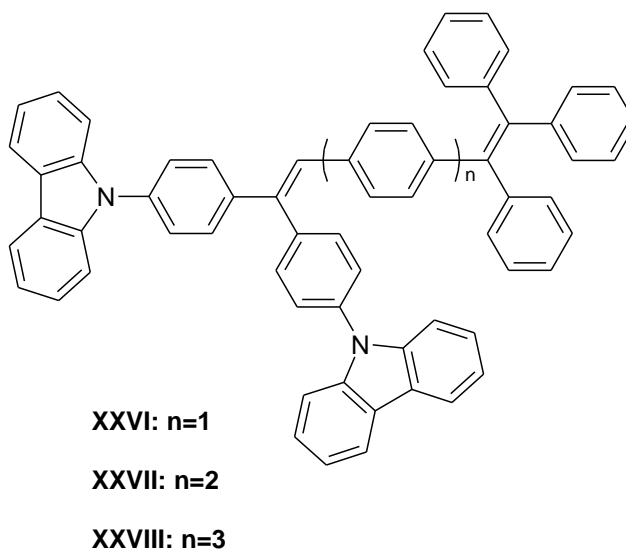


XXIII, XXIV, XXV

Junginių (**XX-XV**) kvantiniai cheminiai skaičiavimai parodė, kad fenilo žiedai yra vienoje plokštumoje, o periferiniai fragmentai gali sukiotis centrinės dalies atžvilgiu. Straipsnyje [40] aprašyta, kad junginių (**XX-XV**) HOMO yra lokalizuotas per visą molekulę. Junginių (**XX-XV**) LUMO elektronai yra lokalizuoti ant feniletetilfragmentų. Nustatyta, kad susintetinti junginiai yra tirpūs organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip THF, chloroformas, acetonas. Junginių (**XX, XI, XII**) mažiausios energijos juostos buvo labiau pasislinkusios į raudonosios spektro srities, lyginant su analogų (**XIII, XXIV, XXV**) atitinkamomis absorbcijos juostomis. Visų sintetintų junginių sluoksnių FL spektrai pasislinkę 12–30 nm į raudonųjų bangų pusę, lyginant su THF tirpalų FL spektrais. Mokslininkų [40] teigimu, dėl intramolekulinės sąveikos. Junginių (**XIII, XXIV, XXV**), turinčių TPE pakaitus, emisijos maksimumai yra labiau pasislinkę raudonųjų bangų pusėn ir pasižymi didesniais Stokso poslinkiais, lyginant su atitinkamais TriPE turinčiais analogais (**XX, XI, XII**). Išmatuotos junginių (**XIII, XXIV, XXV**), turinčių TPE pakaitus, praskiestų tirpalų mažos FL QY (0,1–0,3 %), lyginant su junginių (**XX, XI, XII**), turinčių TriPE pakaitus QY (9,1–66,8 %). TPE pakaitus turinčių sluoksnių QY žymiai didesnės (26,8–43,39 %) negu junginių su TriPE pakaitais. Nustatyta, kad junginių (**XIII, XXIV, XXV** ir **XXII**) sluoksnių FL QY vertės didesnės nei atitinkamų praskiestų tirpalų, todėl atitinkamiems junginiams būdingas AIE reiškinys. Tiriant junginių (**XX-XV**) AIE savybes, atlikti jų praskiestų dispersijų THF ir vandens mišiniuose su skirtingomis vandens frakcijomis fotofizikiniai tyrimai. Praskiestų THF tirpalų emisija silpna. Kai dispersijų THF ir vandens mišiniuose vandens yra daugiau nei 60 % pastebėtas liuminescencijos intensyvumo padidėjimas. Pasiekus tam tikrą vandens ir THF santykį (apie 50:50), prasidėjo molekulių agregacija, emisijos intensyvumas padidėjo. AIE efektas buvo būdingas ir kitiems junginiams, su TPE pakaitais (**XXIII** ir **XXIV**) bei junginiui **XXII** su TriPE pakaitu. Straipsnyje [40] pateikti kiekybinio AIE proceso įvertinimui nustatyti junginių dispersijų skirtingų santykių vandens ir THF mišiniuose FL QY. Junginio (**XXIII**) FL QY vertės padidėjo, kai dispersijose buvo 40 % vandens. Junginių (**XXIV, XXV**) dispersijų THF ir vandens mišiniuose emisijos padidėjimas užfiksuotas, kai vandens kiekis mišiniuose 60 %. Junginių (**XIII, XXIV, XXV** ir **XXII**) FL QY taip pat padidėjo dėl agregacijos. Kai vandens tūrinė dalis padidėjo iki 90 %, junginio (**XXV**) FL QY padidėjo iki maždaug 60 %. Tai yra 300 kartų didesnė FL QY negu praskiesto THF tirpalo. Junginio (**XXIV**) dispersijos, turinčios tą pačią vandens tūrinę dalį, FL QY vertė žymiai mažesnė 20,8 %. Straipsnyje [40] pateikti rezultatai parodė, kad tiriamų junginių agregacija ir AIE efektas priklauso ne tik nuo pakaitų prigimties, bet ir nuo molekulių konfigūracijos. Nustatyta, kad karbazolo darinių, turinčių pakaitus N-9 padėtyje, konfigūracija yra palankesnė AIE efektui. Tarp TriPE turinčių karbazolo darinių tik junginiui (**XXII**) būdingos AIE savybės, o tarp TPE turinčių junginių labiausiai pastebėtas (**XXV**) emisijos intensyvumo padidėjimas, pridėjus vandens į THF/vandens mišinį. TriPE pakaitus, turinčių junginių (**XX, XXI**) praskiestų tirpalų FL QY reikšmės buvo didelės ir padidinus vandens kiekį beveik nepakito. FL QY sumažėjo pasiekus 70–80 % vandens koncentraciją dispersijoje. Junginių elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu [40]. Nustatyti junginių (**XX, XXIII**) jonizacijos potencialai (IP^{CV}) 5,77 eV ir 5,82 eV, giminingumo elektronui energijos (EA^{CV}), atitinkamai –3,06 eV ir –2,98 eV. Nustatyta, kad junginių (**XXI, XXIV, XXII, XXV**) IP^{CV} ir EA^{CV} vertės artimos junginių (**XX, XXIII**) atitinkamoms vertėms. Susintetintų junginių sluoksnių IP^{ep} taip pat buvo įvertinti elektronų fotoemisijos ore metodu. Nustatyta, kad IP^{ep} priklauso nuo karbazolo junginių, turinčių TriPE ir TPE pakaitų padėčių. Nustatyta, kad junginių (**XXII, XV**),

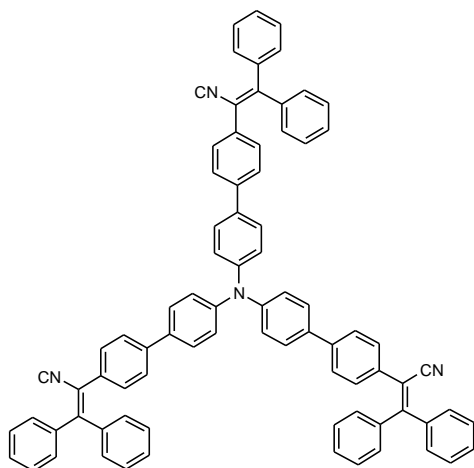
turinčių pakaitų karbazolo fragmento N-9 padėtyse, IP^{ep} vertės yra šiek tiek didesnės nei junginių (**XX**, **XXIII**, **XXI**, **XXIV**).

Kinijos mokslininkų grupė susintetino darinius, turinčius savo struktūroje ir TriPE, ir TPE fragmentus (**XXVII-XXVIII**) [49]. Nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu ir AIE savybėmis. Nustatyta, kad skirtingas atstumas tarp TriPE ir TPE fragmentų nulemia skirtingą molekulių konformaciją ir elektronų pasiskirstymą bei stipriai nulemia skirtingas termines ir fotofizines junginių savybes.

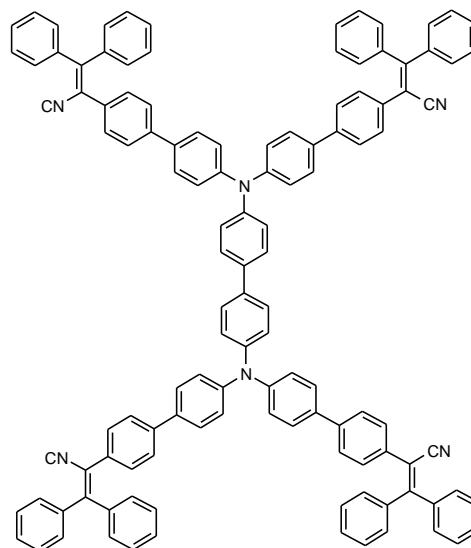


Šviesą išspinduliuojantys elektronų donorų-akceptorių (D-A) dariniai turi platų panaudojimą biofotonikoje, dviejų fotonų absorbcijos medžiagų sintezėje, organinių lazerių, ilgųjų bangų emiterių gamyboje ir kitur. Konjuguotos molekulės, turinčios D-A struktūras, pritaikomos optoelektronikoje, dėl jų unikalių fotocheminių ir ICT savybių [50–52]. Įvairūs donorų ir akceptorių grupių rinkiniai leidžia modifikuoti junginių struktūras, o tuo pačiu jų fotofizikines bei optoelektrines savybes.

Wang Zhang Yuan kartu su bendraautoriais straipsnyje [53] aprašė susintetintus D-A tipo junginius, sudarytus iš elektronų donorinio trifenilamino (TPA) centrinio fragmento ir trifenilnitriletileno (TPAN) pakaitų. Susintetinti junginiai (**XXIX**, **XXX**), kurie pasižymėjo AIE ir ICT savybėmis.



XXX

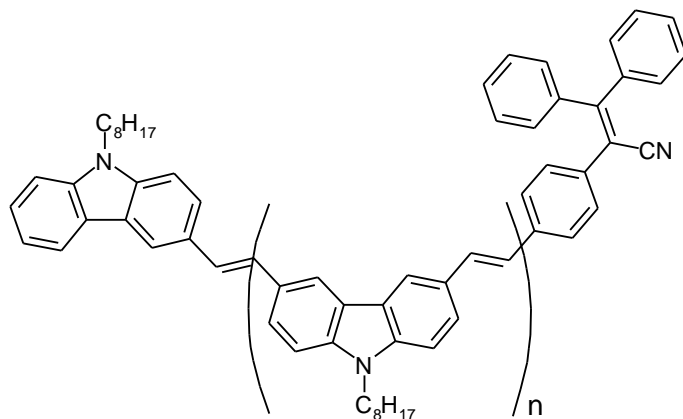


XXXI

Kadangi D-A darinių tirpalų fotofizikinės savybės labai priklauso nuo tirpiklio poliškumo [54, 55], mokslininkai [53] ištyrė abiejų junginių skirtinguose tirpikliuose tirpalų absorbcijos ir emisijos savybes. Junginių skirtinguose tirpikliuose tirpalų absorbcijos spektruose užfiksuotos dvi sugerties juostos. Junginio (**XXX**) trumpesnių bangų ilgio sugerties juosta užfiksuota ties 318 nm, o ilgesnių ties 390 nm. Junginio (**XXXI**) trumpesnių bangų ilgio absorbcijos juosta užfiksuota ties 326 nm, o ilgesnių – ties 390 nm. Abiejų junginių absorbcija nepriklausė nuo tirpiklio poliškumo. Trumpesniųjų bangų srityje užfiksuota juosta priskirta $\pi-\pi^*$ virsmams, o ilgesnių bangų srityje - ICT tarp donorinio arilamino ir akceptorinių ciano grupių. Junginio (**XXXI**) ilgesnis $\pi-\pi^*$ virsmo sugerties bangos ilgis, nei junginio (**XXX**), parodė, kad junginio (**XXX**) molekulei būdingas trumpesnis konjugacijos ilgis. Kaip aprašyta straipsnyje [53], abiejų junginių skirtinguose tirpikliuose tirpalų absorbcijos spektrų profiliai ir maksimumai buvo panašūs. Junginių (**XXX, XXXI**) praskiestų tirpalų emisijos spektrų maksimumai didėjant tirpiklio poliškumui nuo nepolinio tolueno iki vidutiniškai polinio THF ir dichlormetano (DCM) ir stipriai polinio dimetilformamido (DMF), slinkosi į raudonų bangų pusę (batochrominis poslinkis). Nustatytas junginių skirtinguose tirpikliuose tirpalų FL kvantinis efektyvumas. Nepoliniuose tirpikliuose tirpalų ar kietojoje būsenoje stebima emisija yra intensyvi, dėl ICT apribojimo [56, 57]. Straipsnyje [53] aprašyti junginių (**XXX, XXXI**) tirpalai beveik neapsižymėjo FL, nepriklausomai nuo tirpiklio poliškumo. Toks reiškinys, mokslininku [53] teigimu, galėtų būti susijęs su labai susukta molekuline konfigūracija. Molekulių fragmentams aktyviai sukantis ir vibruojant praskiestuose tirpaluose pasireiškė greita nespindulinė relaksacija. Tai lemia nedidelę FL QY [56]. Kad iširti ar abu susintetinti junginiai pasižymi AIE savybėmis, mokslininkai [53] ištyrė junginių (**XXX, XXXI**) THF ir THF/vandens tirpaluose fotofizikines savybes. Pastebėta molekulių agregacija THF/vandens mišiniuose su dideliu vandens kiekiu. Junginių (**XXX, XXXI**) FL intensyvumas THF tirpiklyje buvo toks mažas, kad tik labai silpni signalai užregistruoti 598 ir 611 nm

bangų ilgyje. Padidinus vandens kiekį, FL intensyvumas iš pradžių sumažėjo dėl padidėjusio tirpiklio poliškumo, o paskui FL intensyvumas išaugo kai junginio (**XXX**) dispersijoje buvo 50 % vandens, o junginio (**XXXI**) – 40 %. Mokslininkų [53] nuomone, didėjant vandens kiekiui, mažėja solvatacija, o tai nulemia molekulių agregaciją. Mišiniuose su 90 % vandens susidarė nanoagregatai. Tuomet FL spektruose smailių intensyvumas padidėjo ~ 19 ir ~ 14 kartų, lyginant su junginių (**XXX**, **XXXI**) THF tirpalų emisijos maksimumų intensyvumu. Tokie skirtumai parodė, kad junginiams (**XXX**, **XXXI**) būdingas AIE efektas. Junginių (**XXX**, **XXXI**) tolueno, THF, DCM ir DMF tirpalai nepasižymėjo FL, tačiau abu intensyviai fluorescavo kietoje būsenoje. Siekiant kiekybiškai įvertinti susintetintų junginių AIE savybes, buvo užrašyti sluoksnių emisijos spektrai ir išmatuotos FL QY. Nustatyta, kad junginių (**XXX**, **XXXI**) sluoksnių FL QY vertės atitinkamai buvo 33,2 % ir 38,2 %. Išmatuotos sluoksnių FL QY vertės buvo didesnės negu praskiestų tirpalų FL QY. Junginių (**XXX**, **XXXI**) elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu [53]. Apskaičiuoti junginių (**XXX**, **XXXI**) HOMO lygmenis (5,2 ir 5,1 eV). Apkaičiuoti abiejų junginių LUMO energetiniai lygmenys buvo tokie patys, ir lygūs –2,6 eV. TGA ir DSC metodais ištirtos junginių (**XXX**, **XXXI**) terminės savybės [53]. Junginiai (**XXX**, **XXXI**), pasižymi dideliu terminiu stabilumu. Jų destrukcijos pradžios temperatūros atitinkamai - 365 ir 377 °C. DSC metodu užfiksuotos junginių (**XXX**, **XXXI**) stiklėjimo temperatūros, atitinkamai yra 127 ir 141 °C.

2016 metais kinijos mokslininkai susintetino ir aprašė karbazolo darinius, prie kurių prijungtas TPAN fragmentas (**XXXII**, **XXXIII**) [58]. Nustatyta, kad abiem junginiams būdingos ICT bei AIE charakteristikos. Išmatuota junginio (**XXXII**) kristalų FL OY siekė net 75,6 %.



XXXII: n=0

XXXIII n=1

1.4. Literatūros apibendrinimas

Remiantis susisteminta informacija ir apibendrinant literatūros apžvalgą, sumodeliuoti ICZ dariniai su feniletetilfragmentais.

ICZ gali būti pasirinktas kaip centrinis sintetinamų junginių fragmentas dėl didelio terminio ir cheminio ICZ darinių stabilumo, liuminescensinių savybių bei didelių liuminescencijos kvantinių išeių.

Siekiant pagerinti sintetinamų junginių charakteristikas bei padidinti kietos būsenos liuminescencijos našumą, gali būti prie ICZ fragmento prijungiami AIE savybėmis pasižymintys feniletetilpakaitai.

Modeliuojant AIE savybėmis pasižyminčias junginių struktūras, kurios ne tik pasižymėtų aukštomis liuminescencijos kvantinėmis išeiomis, bet ir geru terminiu ir elektrocheminiu stabilumu, dideliu krūvininkų judriu bei suformuotų morfologiškai stabilius molekulinis stiklus, galima gauti aukštu efektyvumu pasižyminčius optoelektronikos prietaisus.

2. Eksperimentinė dalis

2.1. Tyrimo metodai

Lydimosi temperatūros nustatymas kapiliare

Susintetintų junginių lydimosi temperatūros užfiksuotos *MEL-TEMP*® aparatu, kaitinant (1 °C/min) kapiliare esančias medžiagas iki išsilydimo [59].

Branduolių magnetinis rezonansas

Protonų ir angliniai magnetinio branduolių rezonanso (¹H ir ¹³C BMR) spektrai buvo užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz (¹H), 101 MHz (¹³C)). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas trimetilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl₃) tirpale [60].

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė atlikta *TA Q50* aparatu. Analizė atlikta azoto atmosferoje, bandiniai kaitinami 20 °C/min greičiu [61].

Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija (DSK)

DSC kreivės užrašytos *TA DSC Q2000* aparatu, medžiagas kaitinant 10 °C/min greičiu. Medžiagų šiluminiai procesai buvo matuojami azoto atmosferoje [62].

Ultravioletinė (UV) spektroskopija

Bandinių praskiestų tirpalų THF sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Perkin Elmer Lambda 25* spektrofotometru. Spektų registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ pateiktas nm [63].

Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Bandinių praskiestų tirpalų DMF, THF, toluene ir sluoksnių fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh instruments FLS 980* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ matuojamas nm. Matavimai atlikti kambario temperatūroje [64].

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Junginių CV kreivės užrašytos naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai buvo atlikti tetrabutilamonioheksafluorofosfato tirpale (0,1 M dichlormetane), naudojant Pt darbinį elektrodą, anglies, kaip etaloninį ir palyginamąjį Ag elektrodą, esant 0,1 V/s skenavimo greičiui [65].

Fotoelektronų emisijos spektrometrija

Susintetintų junginių kietos būsenos jonizacijos potencialai (IP^{ep}) nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Tyrimas atliktas naudojant įrangą aprašytą darbe [66].

2.2. Naudotos medžiagos

1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletilenas ($C_{26}H_{19}Br$), „TCI“, >98.0%.

12-pentil-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas ($C_{49}H_{40}N_2$), kuri susintetinau pati KTU polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas ($C_{23}H_{22}N_2$), susintetintas KTU polimerų chemijos ir technologijos katedroje pagal anksčiau aprašytą metodiką [67].

2-(4-(12-pentilindolo[3,2-b]karbazol-5(11H)-il)fenil)-3,3-difenilakrilonitrilas ($C_{44}H_{35}N_3$), kuri susintetinau pati KTU polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletilenas ($C_{26}H_{15}Br$), „Fluorochem“.

2-(4-bromfenil)-3,3-difenilakrilonitrilo ($C_{21}H_{15}NBr$), susintetintas KTU polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

5-(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas ($C_{43}H_{36}N_2$), kuri susintetinau pati KTU polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

Acetonas (C_3H_6O), „Eurochemicals“, 99,8%.

Dichlormetanas (CH_2Cl_2), „Eurochemicals“, 99,9%.

Etilacetatas ($C_4H_8O_2$), „Eurochemicals“, 99,8%.

Etilbromidas (C_2H_5Br), „Sigma-Aldrich“, 98%.

Kalio hidroksidas (KOH), „Eurochemicals“.

Natrio sulfatas bevandenis (Na_2SO_4), „Eurochemicals“.

Natrio *tert*-butoksidas (C_4H_9NaO), „Sigma-Aldrich“, $\geq 98\%$.

n-Heksanas (C_6H_{14}), „Eurochemicals“, 99,9%.

Paladžio (II) acetatas ($C_4H_6O_4Pd$), „Sigma-Aldrich“, 98%.

Tetrabutilamonio hidrogensulfatas, ($C_{16}H_{37}NO_4S$), „Sigma-Aldrich“, 97%.

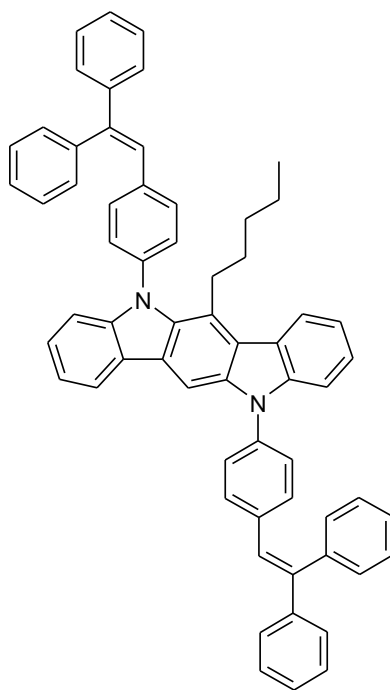
Tetrahydrofuranas (C_4H_8O), „Eurochemicals“, 99,99%.

Toluenas bevandenis ($C_6H_5CH_3$), „Sigma-Aldrich“, 99,8%.

Tri-*tert*-butilfosfinas ($C_{12}H_{27}P$), „Sigma-Aldrich“, 98%.

Medžiagos buvo naudojamos be papildomo gryninimo, o panaudoti organiniai tirpikliai (išskyrus bevandenį tolueną) gryninti standartiniais metodais [68].

2.3. Eksperimentų aprašymas

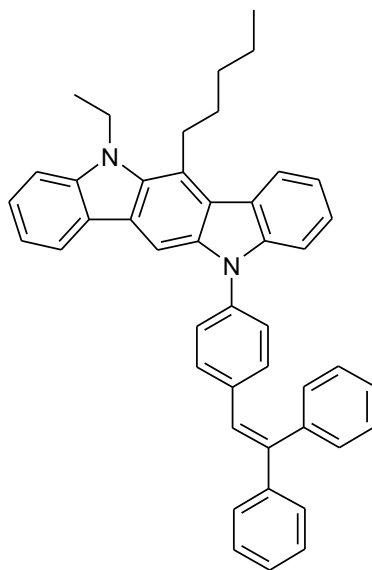


1a

5,11-bis(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas (**1a**) susintetintas atlikus *Buchwald-Hartwig* reakciją. 0,2 g (0,61 mmol) 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolo ir 0,45 g (1,35 mmol) 2-(4-bromfenil)-1,1-difeniletileno sudedama į šlenko kolbą ir ištirpinama toluene (10 mL). Mišinys degazuojamas. Įdedama 0,24 g (2,45 mmol) Na-*tert*-BuO, degazuojama. Įpilama 0,006 mL (0,02 mmol) P(tBu)₃ ir įdedama 5,5 mg (0,02 mmol) Pd(OAc)₂. Reakcija vykdoma argono aplinkoje, 110°C temperatūroje, 24 val. Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas 4:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistiliuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuentas: heksanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 82 % (0,42 g). T_{lyd} = 246 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 0,81 (t, J = 7,1 Hz, 3H); 1,12–1,21 (m, 4H); 1,46–1,60 (m, 2H); 2,85–3,10 (m, 2H); 6,84 (d, J = 8,1 Hz, 1H); 7,03 (s, 2H); 7,06–7,40 (m, 33H); 7,79 (s, 1H); 7,95 (d, J = 7,1 Hz, 1H); 8,05 (d, J = 8,0 Hz, 1H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 144,96; 143,82; 143,48; 143,41; 143,28; 140,37; 140,27; 139,54; 137,68; 137,40; 136,60; 135,70; 131,11; 130,72; 130,50; 130,47; 129,03; 128,97; 128,46; 127,90; 127,80; 127,37; 127,29; 127,15; 126,06; 125,25; 124,55; 123,81; 123,40; 122,77; 121,88; 121,62; 119,90; 119,51; 119,31; 110,15; 109,51; 97,59; 32,35; 29,04; 28,47; 22,63; 14,35.

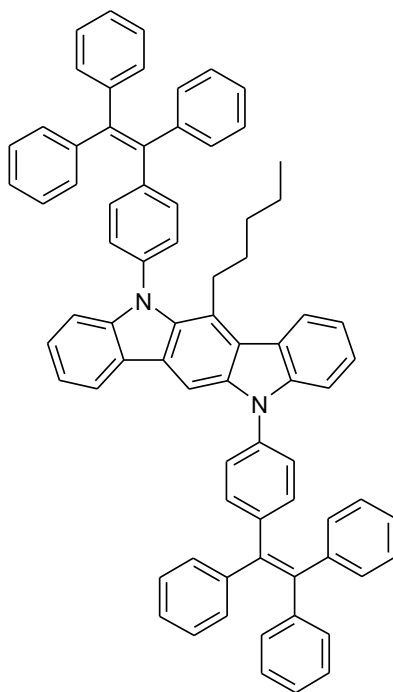


1b

5-(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-11-etil-12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas (**1b**) gautas atlikus alkilinio reakciją. 0,41 g (0,7 mmol) 5-(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolo sudedama į apvaliadugnę kolbą ir ištirpinama THF (15 mL). Į tirpalą įlašinama 0,09 g (0,8 mmol) etilbromido. Įdedama 0,12 g (2,12 mmol) kalio hidroksido (KOH) ir 9,6 mg (0,03 mmol) tarpfazinio katalizatoriaus (TBAS). Reakcija vykdoma argono aplinkoje, 110°C temperatūroje, ~ 3 val. Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas 4:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistilijuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuentas: heksanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 79 % (0,34 g). T_{lyd} = 195 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 0,94 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,10–1,25 (m, 2H); 1,45–1,50 (m, 5H); 1,57–1,70 (m, 2H); 3,45–3,75 (m, 2H); 4,54 (q, J = 6,8 Hz, 2H); 7,03 (s, 1H); 7,10 (t, J = 7,3 Hz, 1H); 7,13–7,42 (m, 19H); 7,78 (s, 1H); 7,95 (d, J = 7,6 Hz, 1H); 8,18 (d, J = 8,0 Hz, 1H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 143,45; 143,42; 142,73; 142,18; 140,38; 136,91; 136,64; 136,56; 134,17; 131,10; 130,50; 129,03; 128,45; 127,89; 127,85; 127,79; 127,39; 127,15; 126,07; 125,22; 124,47; 123,81; 123,39; 122,73; 121,96; 120,25; 120,12; 119,49; 118,47; 109,53; 108,62; 97,76; 40,30; 32,55; 30,47; 29,34; 22,82; 15,41; 14,38.

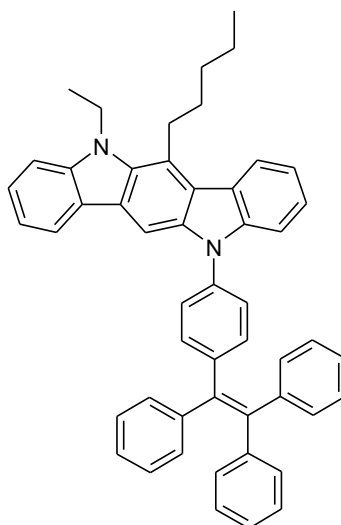


2a

Junginys 12-pentil-5,11-bis(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolas (**2a**) susintetintas analogišku metodu, kaip ir junginys **1a**. Reakcijai naudota: 0,2 g (0,61 mmol) 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo, 0,55 g (1,35 mmol) 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletileno, 10 mL tolueno, 0,24 mg (2,45 mmol) Na-*tret*-BuO, 0,006 mL (0,02 mmol) P(*t*Bu)₃, 5,5 mg (0,02 mmol) Pd(OAc)₂. Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas 3:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistiljuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuentas: heksanas/dichlormetanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 85 % (0,51 g). T_{lyd} = 214 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃), δ, *m.d.* 0,91 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H); 1,14–1,40 (m, 4H); 1,64–1,76 (m, 2H); 3,02–3,19 (m, 2H); 6,9 (d, *J* = 8,1 Hz, 1H); 7,06–7,53 (m, 43H); 7,83 (s, 1H); 8,1 (d, *J* = 7,6 Hz, 1H); 8,19 (d, *J* = 8,0 Hz, 1H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ, *m.d.* 144,96; 144,68; 144,15; 143,89; 143,83; 143,78; 143,71; 143,61; 143,57; 143,52; 143,44; 143,13; 143,07; 142,97; 142,12; 142,05; 142,02; 140,87; 140,46; 140,41; 140,33; 139,46; 139,27; 136,67; 136,32; 136,09; 135,50; 133,84; 132,92; 132,85; 132,66; 132,39; 131,67; 131,56; 131,47; 130,40; 128,72; 128,52; 128,03; 127,94; 127,88; 127,33; 127,00; 126,86; 126,38; 126,01; 125,55; 125,22; 124,07; 123,77; 123,62; 123,38; 123,00; 122,78; 122,17; 120,84; 119,25; 112,62; 109,68; 109,47; 106,87; 97,49; 32,31; 29,13; 28,37; 22,73; 14,26.

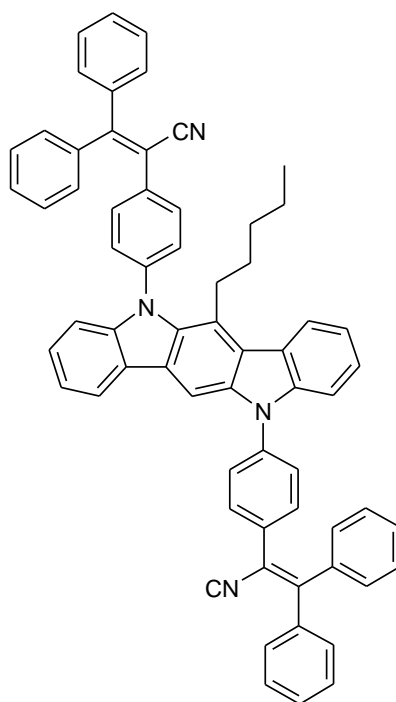


2b

Junginys 11-etil-12-pentil-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolas (**2b**) susintetintas analogišku junginio **1b** sintezės metodu. Reakcijai naudota: 0,51 g (0,78 mmol) 12-pentil-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolo, 15 mL THF, 0,10 g (0,94 mmol) etilbromido, 0,13 g (2,34 mmol) kalio hidroksido (KOH), 10 mg (0,03 mmol) tarpfazinio katalizatoriaus (TBAS). Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuntas: heksanas/dichlormetanas 3:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistiliuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuntas: heksanas/dichlormetanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 87 % (0,46 g). T_{lyd} = 239 °C.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 0,93 (t, J = 7,3 Hz, 3H); 1,36–1,51 (m, 5H); 1,56–1,71 (m, 2H); 1,75–2,15 (m, 2H); 3,45–3,80 (m, 2H); 4,54 (q, J = 6,7 Hz, 2H); 6,96–7,73 (m, 25H); 7,70 (s, 1H); 7,97 (d, J = 7,6 Hz, 1H); 8,18 (d, J = 7,9 Hz, 1H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ, m.d. 143,84; 143,57; 143,43; 143,03; 142,74; 142,25; 142,00; 140,47; 137,04; 136,34; 134,13; 132,91; 131,66; 131,56; 131,49; 128,02; 127,93; 127,88; 126,90; 126,85; 126,76; 126,07; 125,20; 124,45; 123,76; 123,42; 122,72; 121,93; 120,24; 120,04; 119,39; 118,45; 109,49; 108,65; 97,67; 40,29; 32,54; 30,46; 29,33; 22,82; 15,39; 14,38.

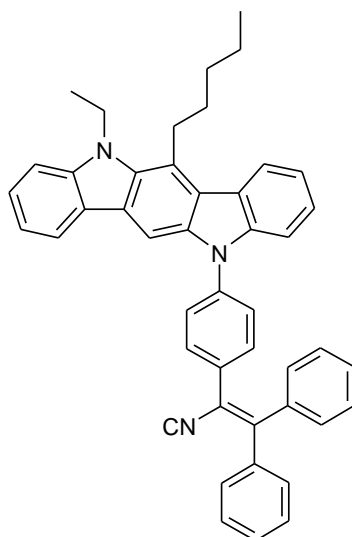


3a

Junginys 2,2'-((12-pentilindolo[3,2-*b*]karbazol-5,11-diil)bis(4,1-fenilen))bis(3,3-difenilakrilonitrilas) (**3a**) susintetintas analogiškai, kaip **1a** ir **2a**. Reakcijai naudota: 0,2 g (0,61 mmol) 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo, 0,49 g (1,35 mmol) 2-(4-bromfenil)-3,3-difenilakrilonitrilo, 10 mL tolueno, 0,24 mg (2,45 mmol) Na-*tert*-BuO, 0,006 mL (0,02 mmol) P(*t*Bu)₃, 5,5 mg (0,02 mmol) Pd(OAc)₂. Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 3:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistilijuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuentas: heksanas/dichlormetanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 80 % (0,43 g). $T_{lyd} = 279\text{ }^{\circ}\text{C}$.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃), δ , *m.d.* 0,82 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); 1,05–1,25 (m, 4H); 1,45–1,65 (m, 2H); 2,90–3,05 (m, 2H); 6,84 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H); 7,07 (t, $J = 6,8$ Hz, 4H); 7,13–7,55 (m, 29H); 7,76 (s, 1H); 7,98 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H); 8,08 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ , *m.d.* 158,90; 158,62; 144,83; 141,90; 141,26; 140,33; 140,23; 139,16; 139,07; 138,15; 137,35; 135,71; 135,14; 133,96; 131,54; 131,18; 131,07; 131,01; 130,34; 130,27; 130,14; 129,58; 129,48; 128,70; 128,57; 127,54; 126,33; 125,49; 124,78; 123,94; 123,58; 122,88; 122,02; 121,76; 120,19; 120,05; 119,98; 119,92; 119,76; 110,91; 110,80; 110,07; 109,40; 97,56; 32,29; 29,06; 28,47; 22,69; 14,30.



3b

Junginys 2-(4-(11-etil-12-pentilindolo[3,2-b]karbazol-5(11H)-il)fenil)-3,3-difenilakrilonitrilas (**3b**) susintetintas analogiškai, kaip **1b** ir **2b**. Reakcijai naudota: 0,4 g (0,66 mmol) 2-(4-(12-pentilindolo[3,2-b]karbazol-5(11H)-il)fenil)-3,3-difenilakrilonitrilo, 15 mL THF, 0,09 g (0,79 mmol) etilbromido, 0,11 g (1,98 mmol) kalio hidroksido (KOH), 9 mg (0,03 mmol) tarpfazinio katalizatoriaus (TBAS). Reakcijos eiga tikrinama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 3:1). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na_2SO_4 , tirpiklis nudistilijuojamas. Gautas junginys gryninamas chromatografinės kolonėlės būdu (eliuentas: heksanas/dichlormetanas). Iškristalinama iš heksano. Gauta kristalinė medžiaga. Išeiga 84 % (0,35 g). $T_{\text{lyd}} = 228\text{ }^\circ\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , m.d. 0,93 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H); 1,36–1,51 (m, 5H); 1,56–1,71 (m, 2H); 1,76–2,16 (m, 2H); 3,45–3,80 (m, 2H); 4,54 (q, $J = 6,7$ Hz, 2H); 6,98–7,50 (m, 20H); 7,75 (s, 1H); 7,97 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H); 8,18 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H).

$^{13}\text{C BMR}$ (101 MHz, CDCl_3), δ , m.d. 158,55; 142,74; 141,92; 140,35; 139,17; 138,26; 136,66; 134,30; 133,83; 131,49; 131,06; 130,24; 130,14; 129,47; 128,69; 128,56; 127,52; 126,19; 125,35; 124,50; 124,03; 123,30; 122,83; 122,05; 120,41; 120,19; 120,07; 119,82; 118,57; 110,95; 109,35; 108,69; 97,58; 40,29; 32,52; 30,44; 29,30; 22,81; 15,40; 14,37.

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Naujų indolokarbazolo darinių su feniletenilpakaitais sintezė

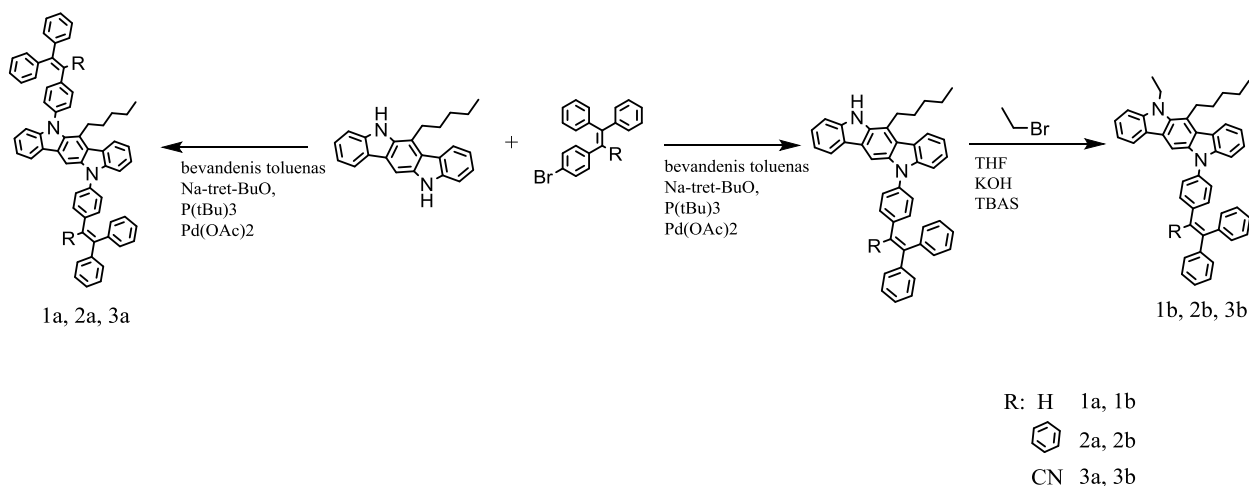
Junginiai buvo susintetinti *Buchwald-Hartwig* reakcijos metodu. Tokio tipo reakcijoms nereikia didelio katalizatoriaus kiekio, o naudojami ligandai yra komerciškai prieinami. Reakcijoms vykdyti, kaip tirpiklis galėjo būti panaudotas ir toluenas, ir THF, ir acetonas, ir dioksanas ir t.t.

Darbo metu, susintetinti junginiai prie centrinio 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo fragmento, prijungus vieną ar du feniletenilpakaitus. Gautų junginių (**1-3**) sintezė pateikta (**1 schema**).

Junginiai (**1a**, **2a**, **3a**) gauti atliekant *Buchwald-Hartwig* reakcijas panaudojant natrio tret-butoksida, tri-tret-butilfosfiną ir paladžio(II)acetatą, prie 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo 5- ir 11-indolokarbazolo padėtyse prijungiant du trifeniletenil-, tetrafeniletenil-, trifenilnitritenilpakaitus. Gauti nauji junginiai: 5,11-bis(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-6-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolas (**1a**), 6-pentil-5,11-bis(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolas (**2a**) ir 2,2'-((6-pentilindolo[3,2-*b*]karbazol-5,11-diil)bis(4,1-fenilen))bis(3,3-difenilakrilonitrilas) (**3a**).

Analogiškai susintetinti ir 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo dariniai. Jie gauti prijungus 5-oje indolokarbazolo padėtyje vieną trifeniltenil-, tetrafeniletenil-, trifenilnitritenilpakaitą. Vėliau, alkilavimo reakcijos būdu, panaudojant etilbromidą prie 11-os indolokarbazolo padėties prijungta etilgrupė. Gauti galutiniai junginiai 5-(4-(2,2-difenilvinil)fenil)-11-etil-6-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolas (**1b**), 11-etil-6-pentil-5-(4-(1,2,2-trifenilvinil)fenil)-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolas (**2b**), 2-(4-(11-etil-6-pentilindolo[3,2-*b*]karbazol-5(1H)-il)fenil)-3,3-difenilakrilonitrilas (**3b**).

Susintetintų junginių struktūros identifikuotos branduolių magnetinio rezonanso (^1H ir ^{13}C BMR) spektroskopijos metodais.



1 schema. Naujų indolokarbazolo darinių su feniletenilpakaitais sintezė

3.2. Terminės savybės

Susintetintų junginių terminės savybės ištirtos termogravimetrinės (TGA) analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais¹.

TGA metodu nustatytos temperatūros ($T_{des-5\%}$), prie kurių fiksuojami 5 % masės nuostoliai. DSC metodu nustatytos medžiagų fazinių ir agregatinių virsmų temperatūros: lydimosi (T_{lyd}), stiklėjimo (T_s) bei kristalizacijos (T_{kr}) temperatūros (**2 lentelė, 2 pav.**).

2 lentelė. Junginių (**1-3**) terminės charakteristikos

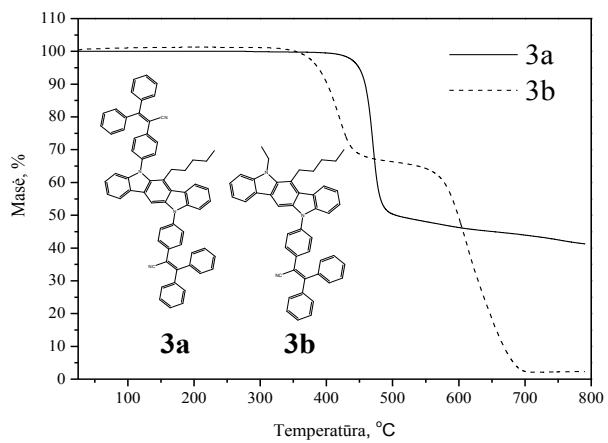
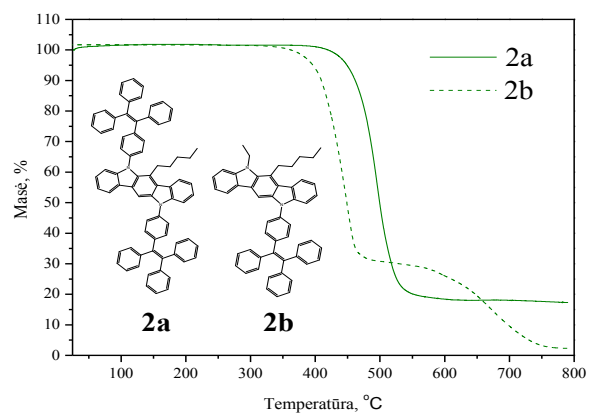
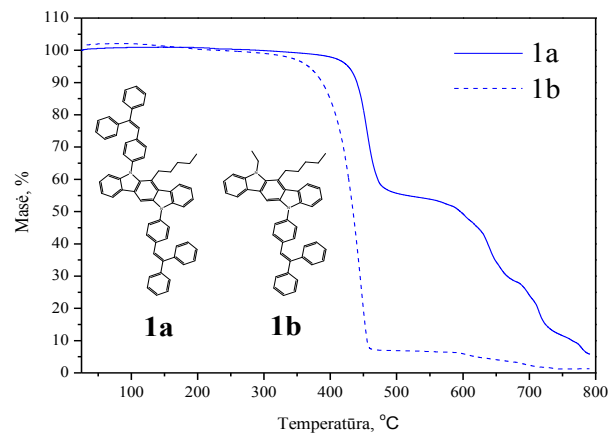
Junginys	T_{lyd} , °C	T_s , °C	T_{kr} , °C	$T_{des-5\%}$, °C
1a	244	97	-	427
1b	192	75	-	366
2a	211, 216	143	-	470
2b	236, 245	106	-	389
3a	277	136	-	450
3b	225	100	216	384

T_{lyd} , T_s , T_{kr} nustatytos DSC metodu, N₂ aplinkoje, kaitinimo greitis 10 °C/min. $T_{des-5\%}$ nustatyta TGA metodu, N₂ aplinkoje, kaitinimo greitis 20 °C/min.

Susintetintų medžiagų terminis stabilumas ištirtas TGA metodu. Junginių bandiniai buvo kaitinami 20 °C/min greičiu, azoto aplinkoje. Junginių (**1-3**) termogravimetrinės kreivės pateiktos (**2 pav.**)

TGA metodu nustatytos junginių temperatūros, kurioms esant fiksuojami 5 % masės nuostoliai, varijuoja 366–470 °C intervale. Nustatyta, kad junginių su dviem feniletetilpakaitais (**1a**, **2a**, **3a**) terminės destrukcijos pradžios temperatūros yra aukštesnės nei vieną feniletetilpakaitą turinčių junginių (**1b**, **2b**, **3b**). Taigi, du feniletetilpakaitus turinčių ICZ junginių terminis stabilumas yra didesnis nei junginių su vienu feniletetilpakaitu. Tai galima paaiškinti stipresne tarpmolekuline sąveika junginių (**1a-3a**) bandiniuose.

¹ TGA ir DSK matavimus atliko Dr. J. Simokaitienė

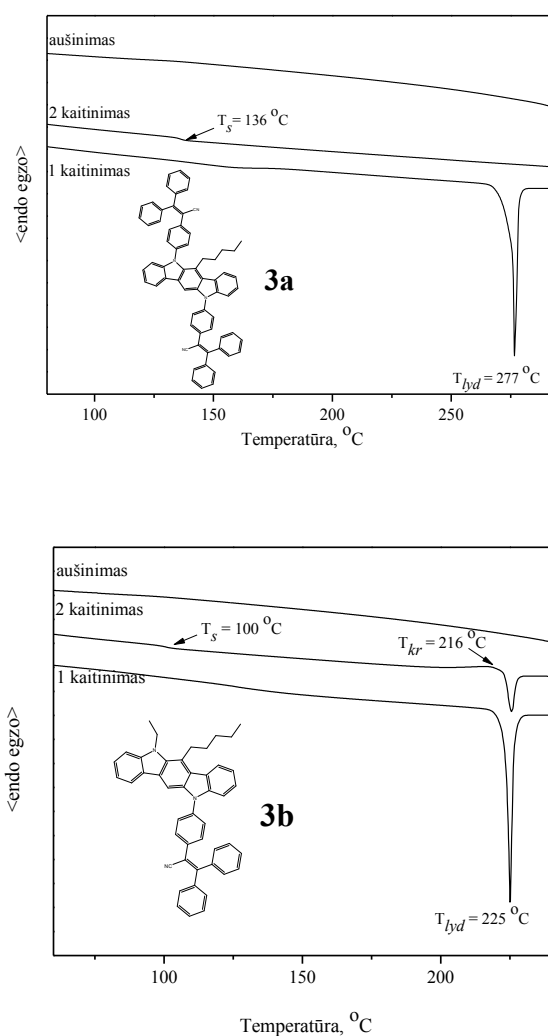


2 pav. Junginių (1-3) TGA kreivės

DSK metodu nustatytos susintetintų medžiagų lydimosi, stiklėjimo bei kristalizacijos temperatūros. Visi susintetinti junginiai po sintezės išskirti kaip kristalinės medžiagos, jų DSK termogramose pirmojo kaitinimo metu užfiksuoti endoterminiai lydimosi signalai 192–277 °C intervale. Junginiams **2a** ir **2b** būdingas polimorfizmas, nes abiejų medžiagų kaitinimo metu užfiksuotos dvi lydimosi temperatūros.

Šaldant susintetintų medžiagų lydalus, jie transformavosi į stikliškąją būseną, o antrojo kaitinimo metu 75–143 °C temperatūrų intervale užfiksuotos jų stiklėjimo temperatūros. Nustatyta, kad junginių su dviem feniletetilpakaitais stiklėjimo temperatūros aukštesnės, nei junginių turinčių vieną feniletetilpakaitą.

Junginio **3b** stiklas nestabilus, DSK termogramoje, antrojo kaitinimo metu, užfiksuota kristalizacijos temperatūra yra 216 °C (**3 pav.**).



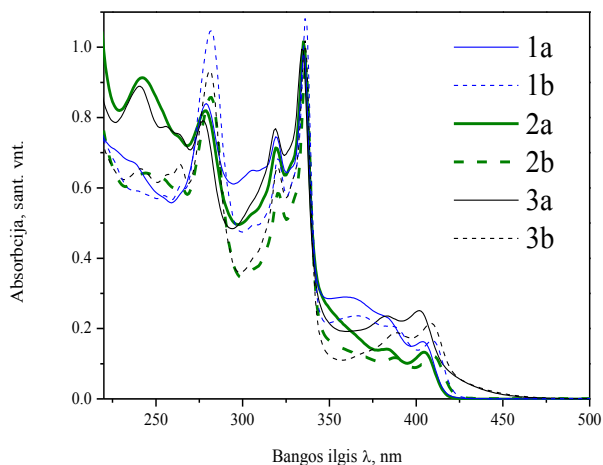
3 pav. Junginių **3a** ir **3b** DSK termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min)

3.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

Užrašyti susintetintų junginių (**1-3**) praskiestų THF tirpalų absorbcijos ir praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų bei liejimo būdu suformuotų sluoksnių FL spektrai (**4 pav.**, **5 pav.**, **6 pav.**, **7 pav.**). Apibendrintos optinės ir fotofizikinės junginių charakteristikos (**3 lentelė**). Taip pat buvo užrašyti junginių (**1-3**) dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai (**8 pav.**, **9 pav.**, **10 pav.**, **11 pav.**, **12 pav.**, **13 pav.**).

Susintetintų indolokarbazolo junginių su feniletetilpakaitais, praskiestų THF tirpalų, sugerties spektrų profiliai yra panašūs į indolo[3,2-b]karbazolo sugerties spektrus [13], kurių absorbcijos juostos užfiksuotos 220–465 nm srityje. Absorbcijos smailės esančios 300–350 nm srityje atitinka $\pi-\pi^*$ elektronų perėjimą iš HOMO į LUMO energetinį lygmenį. Absorbcijos juostos esančios mažų energijų srityje būdingos ICT iš ICZ į atitinkamus feniletetilpakaitus. Tai patvirtina tiriamųjų junginių emisijos maksimumų bangų ilgių pokyčiai skirtingo poliškumo tirpikliuose [69].

Tiriamųjų junginių turinčių du pakaitus prie abiejų ICZ azoto atomų (**1a-3a**) absorbcijos spektrų mažiausios energijos maksimumai yra nežymiai pasislinkę į ilgesnių bangų pusę, lyginant su atitinkamų junginių, turinčių vieną pakaitą prie vieno ICZ azoto atomo, atitinkamomis absorbcijos juostomis. Junginių (**3a, 3b**), turinčių akceptorinį –CN fragmentą, absorbcijos juostos kraštas batochromiškai pasislinkęs lyginant su junginių turinčių tri/tetrafeniletetilpakaitus (**1-2**) absorbcijos juostų kraštais.



4 pav. Junginių (**1-3**) praskiestų THF tirpalų absorbcijos spektrai

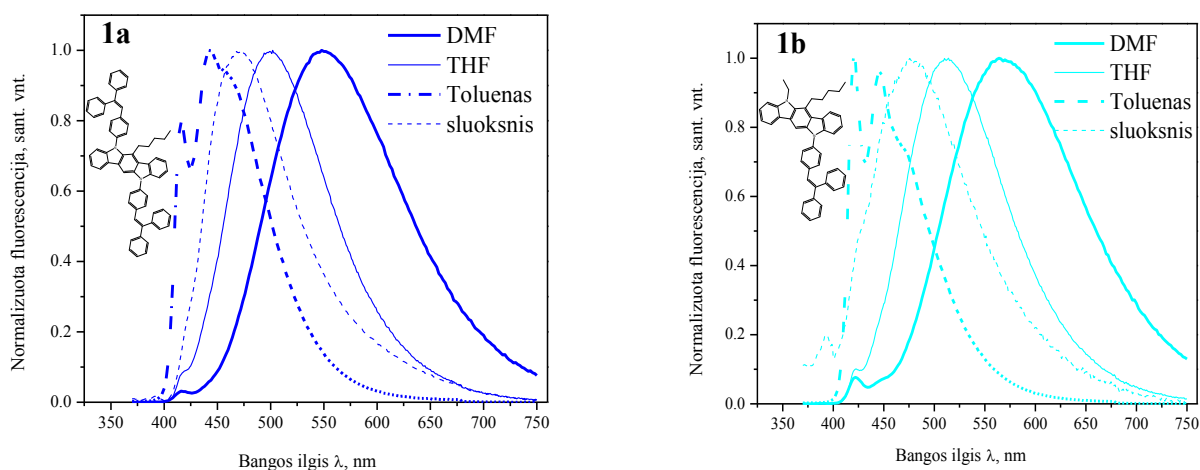
Užrašyti junginių (**1-3**) praskiestų skirtingo poliškumo tirpikliuose: dimetilformamide (DMF, dipolinis momentas – 3,82 D), tetrahidrofurane (THF, 1,75 D) ir toluene (0,36 D) tirpalų fluorescencijos spektrai (**5 pav.**, **6 pav.**, **7 pav.**). Junginių (**1-3**) praskiestų poliniame DMF tirpalų FL maksimumai fiksuojami 390–694 nm bangų ilgių intervale. Junginių praskiestų vidutinio poliškumo THF tirpalų FL maksimumai varijuoja 420–683 nm srityje, o nepoliniame toluene FL maksimumai yra 415–598 nm bangų ilgių diapazone.

Kai junginių nepoliniame tirpiklyje tirpalų, sužadintoje būsenoje molekūlės konformacija nesikeičia, ir liuminoformas emituoja lokaliai sužadintoje būsenoje (LE) [70]. Kai tirpiklis polinis, sužadintą molekulę, junginio struktūroje galimi molekūlės konformacijos pokyčiai, fragmentai pasisuka vienas kito atžvilgiu, o krūvis yra pernešamas. Tokia reiškinys vadinamas intramolekuline krūvio pernaša (ICT).

Skirtingo poliškumo aplinkoje sistemos energijos pokytis gali skirtis [71]. Labiau poliniame tirpiklyje ICT būsenos energija yra sumažėjusi. Formuojasi didelės sąveikos energijos solvatinis apvalkas, dėl ICT būsenoje padidėjusio molekūlės dipolinio momento. Molekulė su solvatinio apvalku pereina į mažiausios energijos būseną. Tarp LE ir ICT būsenų yra energijos barjeras. Nespartus šuolis į ICT būseną sąlygoja dvigubos fluorescencijos atsiradimą [72, 73]. Tokiu atveju, FL spektruose fiksuojama trumpesniųjų bangų pusėje LE būseną, o ilgesniųjų – ICT.

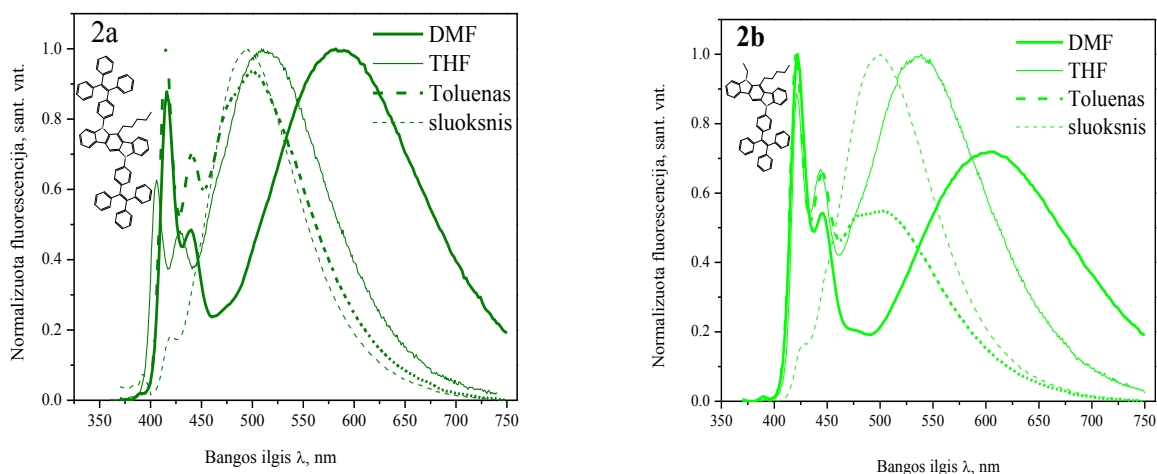
Tiriamų junginių su atitinkamais pakaitais 5-je ir 11-je ICZ padėtyse praskiestų atitinkamuose tirpikliuose tirpalų FL spektrų maksimumų poslinkis skiriasi, o pakaitų skaičius neturi didelės įtakos.

Junginių (**1a**, **1b**) su trifeniletetilpakaitais FL spektrai turi vieną maksimumą, dėl junginiams būdingos ICT būsenos. Matyti, kad didėjant tirpiklio poliškumui junginių (**1a**, **1b**) FL spektrų juosta priskiriama ICT būsenai platėja, o maksimumai pasilenka į ilgesnių bangų pusę. **1a** ir **1b** junginių tirpalams būdingi dideli Stokso poslinkiai (> nei 100 nm).



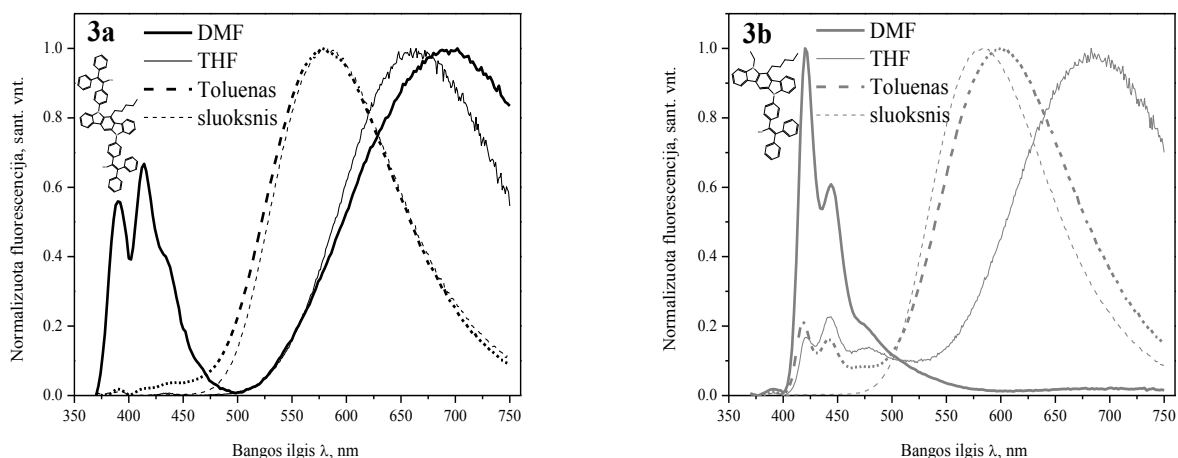
5 pav. Junginių **1a** ir **1b** praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai

Junginių (**2a**, **2b**) su tetrafeniletetilpakaitais, praskiestų tirpalų FL spektrams būdinga dviguboji fluorescencija, kai fluorescencijos spektrų smailės esančios 414–445 nm intervale priskiriamos sužadintai LE būsenai, o 500–600 nm intervale – ICT.



6 pav. Junginių **2a** ir **2b** praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai

Junginių (**3a**, **3b**), turinčių akceptorinį –CN fragmentą, skirtingo poliškumo tirpikliuose tirpalų FL spektrų profiliai yra panašūs, kaip ir junginių (**2a**, **2b**), turinčių tetrafeniletetilpakaitus.



7 pav. Junginių **3a** ir **3b** praskiestų DMF, THF, tolueno tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos spektrai

Junginio **3a** praskiesto DMF tirpalo FL spektre stebima dviguboji fluorescencija. 390–414 nm bangų diapazone užfiksuotos emisijos juostos priskiriamos LE, o 500–750 nm srityje – ICT. Tačiau vidutinio poliškumo THF ir nepoliniame toluene junginio **3a** FL spektrų profiliai turi vieną maksimumą, būdingą ICT būsenai. Junginio **3b**, su vienu trifenilnitritetiletetilpakaitu, nepoliniame tirpiklyje FL spektre stebima dviguboji fluorescencija, o stipriai poliniame DMF tirpiklyje 421–444 nm srityje fiksuojama tik LE būseną.

ICZ darinių sluoksnių su trifenilnitriletetilpakaitais (**3a**, **3b**) FL spektrų maksimumai esantys prie 581 nm, 583 nm yra batochromiškai pasislinkę, ICZ darinių su tri/tetrafeniletetilpakaitais (**1-2**) FL spektrų atžvilgiu, kurių maksimumai yra atitinkamai prie 471nm, 478 nm bei 495 nm, 498 nm (**5 pav.**, **6 pav.**).

Junginių (**1-3**) sluoksnių, suformuotų liejimo būdu, FL spektrai turi vieną plačią juostą ir išsidėsto 471–583 nm bangų ilgių intervale.

Išmatuotos susintetintų junginių (**1-3**) praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių FL kvantinės išieigos (QY) pateiktos (**3 lentelė**). Junginių **1a**, **1b** praskiestų THF tirpalų FL QY siekė 35–43 %, o sluoksnių FL QY sumažėjo 4–5 kartus (9 %). Kietų sluoksnių FL QY yra mažesnės negu jų praskiestų tirpalų, dėl agregacijos sukkelto liuminescencijos gesinimo. Junginių (**2-3**) praskiestų THF tirpalų FL QY vertės buvo <1 %, o sluoksnių FL QY išaugo apie 20–30 kartų (23–35 %). Šių junginių THF tirpalai neliuminescuoja, bet pradeda intensyviai spinduliuoti, vykstant agregacijai. Toks fotofizikinis reiškinys vadinamas agregacijos indukuotos emisijos efektu [74].

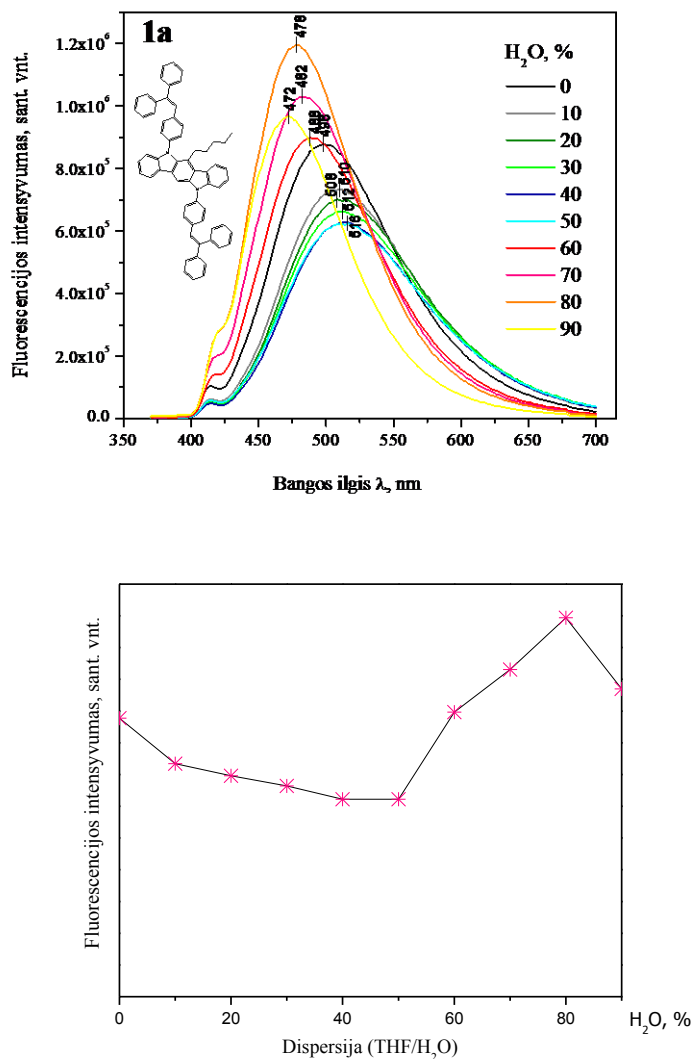
3 lentelė. Junginių (**1-3**) praskiestų tirpalų ir sluoksnių optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginys	^a UV, λ_{\max} , nm	^b FL, λ_{\max} , nm	^c FL, λ_{\max} , nm	^d FL, λ_{\max} , nm	^e FL, λ_{\max} , nm	^f Φ_{fl} , %	^g Φ_{fl} , %
1a	279, 319, 335	548	498	415, 443	471	35	9
1b	282, 320, 336	567	514	420, 445	478	43	9
2a	242, 279, 319, 335	414, 439, 583	415, 439, 523	415, 440, 500	495	<1	35
2b	282, 321, 336	421, 445, 604	420 443, 535	421, 445, 496	498	<1	23
3a	241, 277, 319, 334	390, 414, 694	663	577	581	<1	29
3b	281, 320, 336	421, 444	420, 442, 683	419, 442, 598	583	<1	27

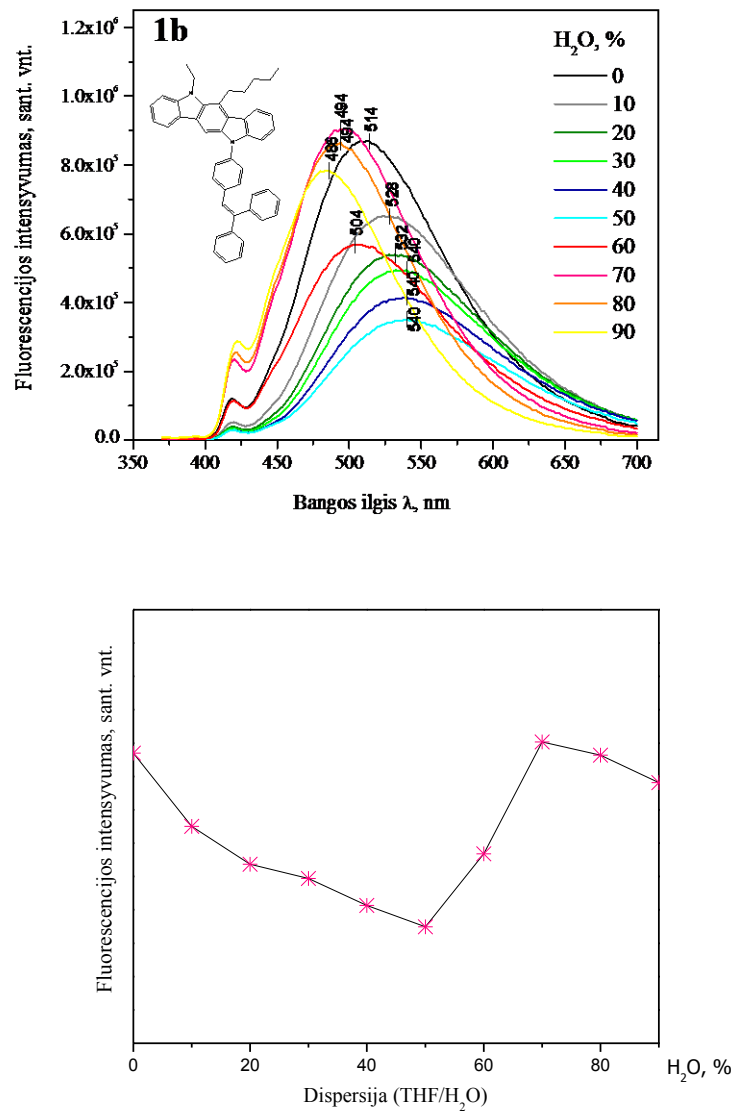
^a λ_{\max} – (THF) tirpalų UV absorbcijos maksimumai, ^b λ_{\max} – (DMF) tirpalų fluorescencijos maksimumai, ^c λ_{\max} – (THF) tirpalų fluorescencijos maksimumai, ^d λ_{\max} – (tolueno) tirpalų fluorescencijos maksimumai, ^e λ_{\max} – sluoksnių fluorescencijos maksimumai, ^f Φ_{fl} – (THF) tirpalų kvantinės išieigos, ^g Φ_{fl} – sluoksnių kvantinės išieigos.

Susintetintų junginių FL efektyvumo padidėjimas kietoje būsenoje, paskatino pasidomėti šių junginių savybėmis organiniuose agregatuose. Fluorescuojantys organiniai agregatai susiformuoja THF/vandens mišiniuose. Junginių (**1-3**) nanodalelės buvo formuojamos THF/vandens mišinyje, didinant, molekules netirpinančio, vandens tūrio dalį. Buvo užrašyti junginių (**1-3**) dispersijų THF/vandens mišiniuose FL spektrai keičiant mišinio vandens tūrio dalį (**8 pav.**, **9 pav.**, **10 pav.**, **11 pav.**, **12 pav.**, **13 pav.**). Nustatyta, kad didinant vandens kiekį THF/vandens mišiniuose susintetintų junginių (**1-3**) dispersijų FL spektrų smailių intensyvumas keičiasi.

Esant 0 % vandens, junginių (**1a**, **1b**) su trifeniletilpakaitais FL maksimumai fiksuojami 498 nm bei 514 nm žydrai-žalių bangų srityje. Didinant tirpaluose vandens kiekį iki 50 %, FL spektrų maksimumai pasislenka 10–26 nm į ilgesnių bangų pusę. Junginių (**1a**, **1b**) tirpalams su 0–50 % vandens, spektrų profiliai batochromiškai pasislenka dėl didėjančio poliškumo sistemoje bei kintančio ICT poveikio. Tokie tirpalai, sužadinus UV spinduliuote, fluorescavo žalia spalva. Kai (**1a**, **1b**) tirpaluose yra >50 % vandens, FL intensyvumas didėja, prasideda junginių molekulių agregacija, dėl sumažėjusio solvatacijos proceso, kurią parodo hipsochrominis FL poslinkis [53]. Tirpalų su 60–80 % vandens tūrio dalimi tirpale FL maksimumai fiksuojami mėlynų bangų srityje. Junginių **1a** ir **1b** dispersijose esant vandens kiekiui daugiau nei 80 %, 70 %, atitinkamai, fluorescencijos intensyvumas mažėja dėl agregacijos indukuoto emisijos gesinimo.

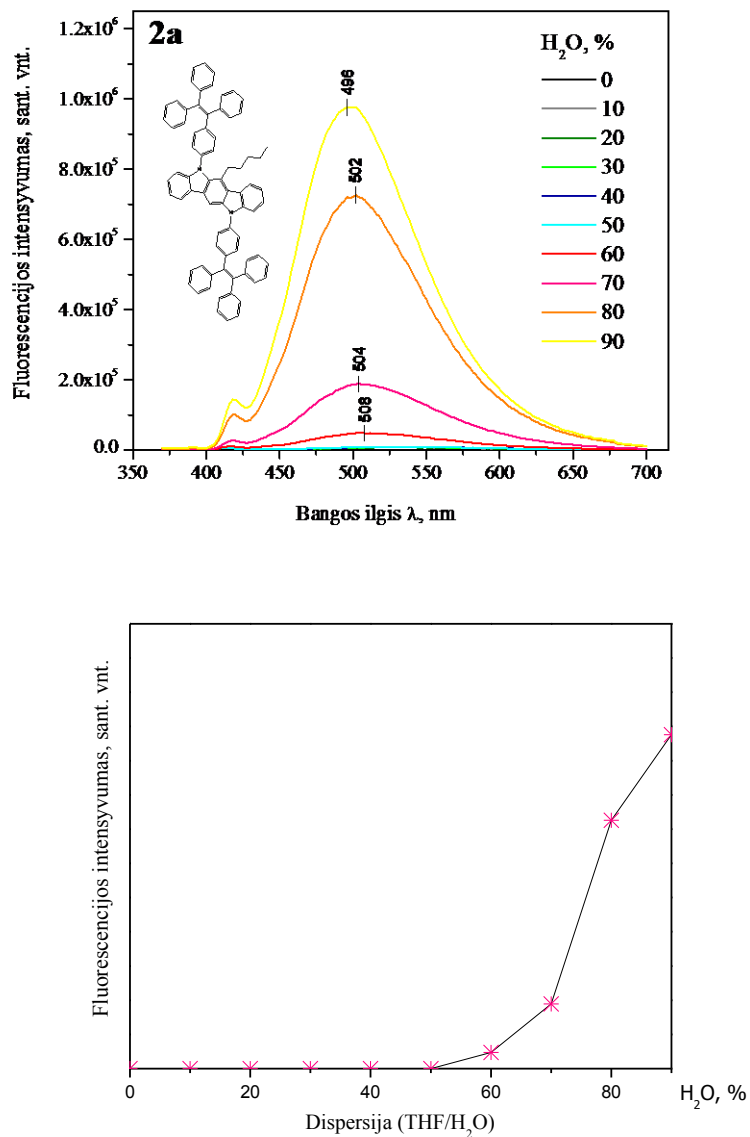


8 pav. Junginio **1a** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui



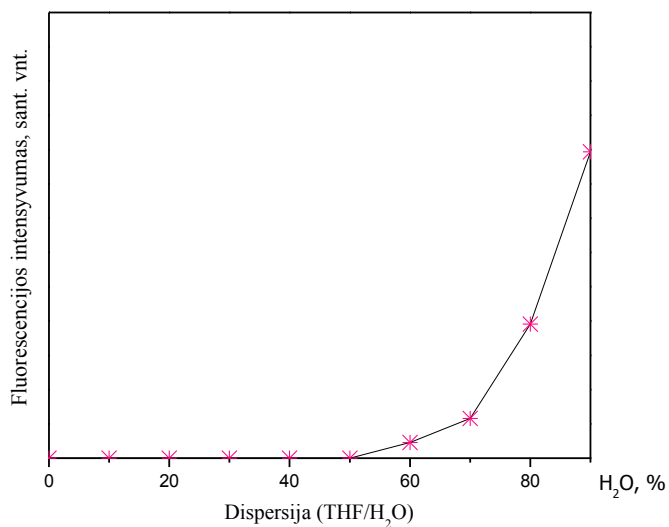
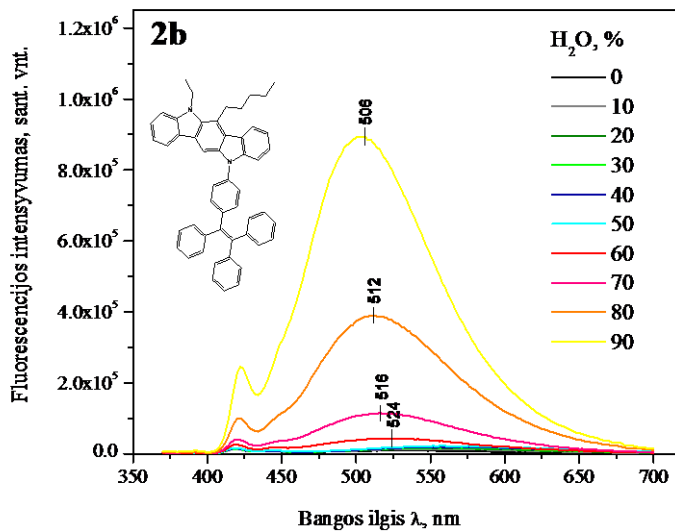
9 pav. Junginio **1b** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui

Junginių **2a** ir **2b** dispersijų THF/vandens mišiniuose didėjant vandens kiekiui iki 50 % FL intensyvumo pokytis neužfiksuotas, tačiau toliau didinant vandens kiekį, junginių **2a** ir **2b** dispersijose pradeda formuotis agregatai ir FL intensyvumas išauga kelis kartus. Junginio **2a** agregatų su dviem tetrafeniletetilpakaitais 5- ir 11- ICZ padėtyse FL maksimumai užfiksuoti žydrai-žalios spalvos srityje.



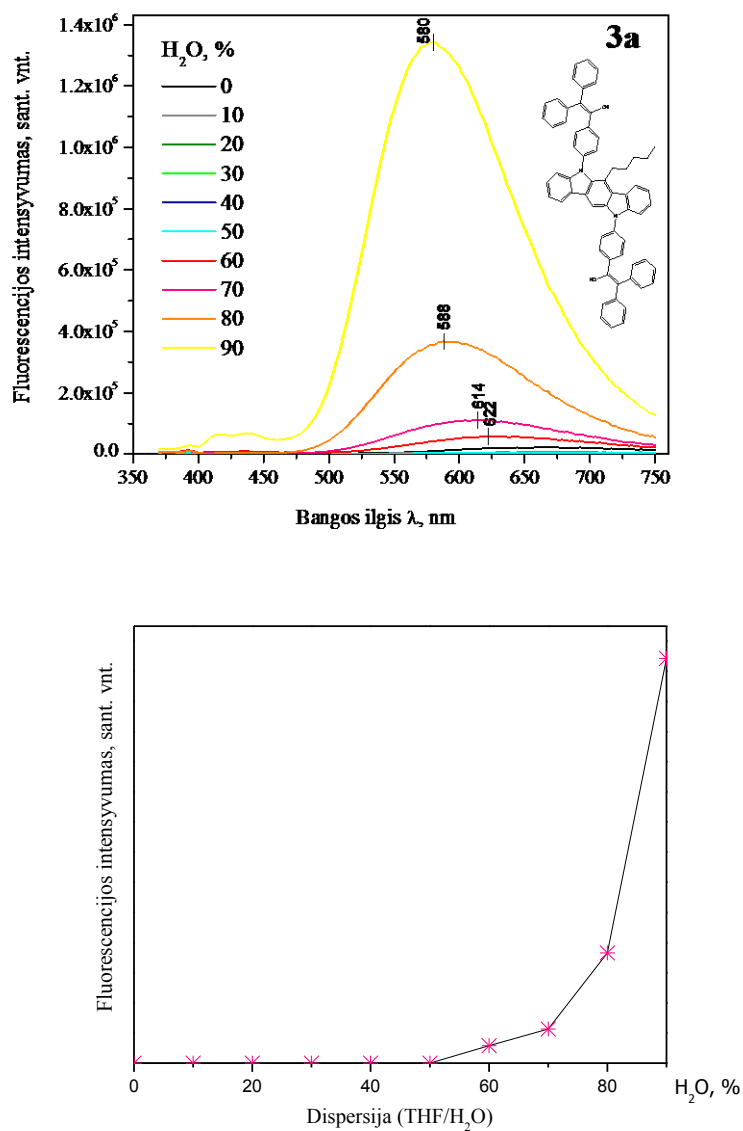
10 pav. Junginio **2a** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui

Junginio **2b** su tetrafeniletlenilpakaitu 5-oje ir etilgrupe 11-oje ICZ padėtyse dispersijų THF/vandens mišiniuose FL spektrų maksimumai yra 506–524 nm intervale, žalios spalvų srityje, kai agregatų FL maksimumas yra 506 nm.



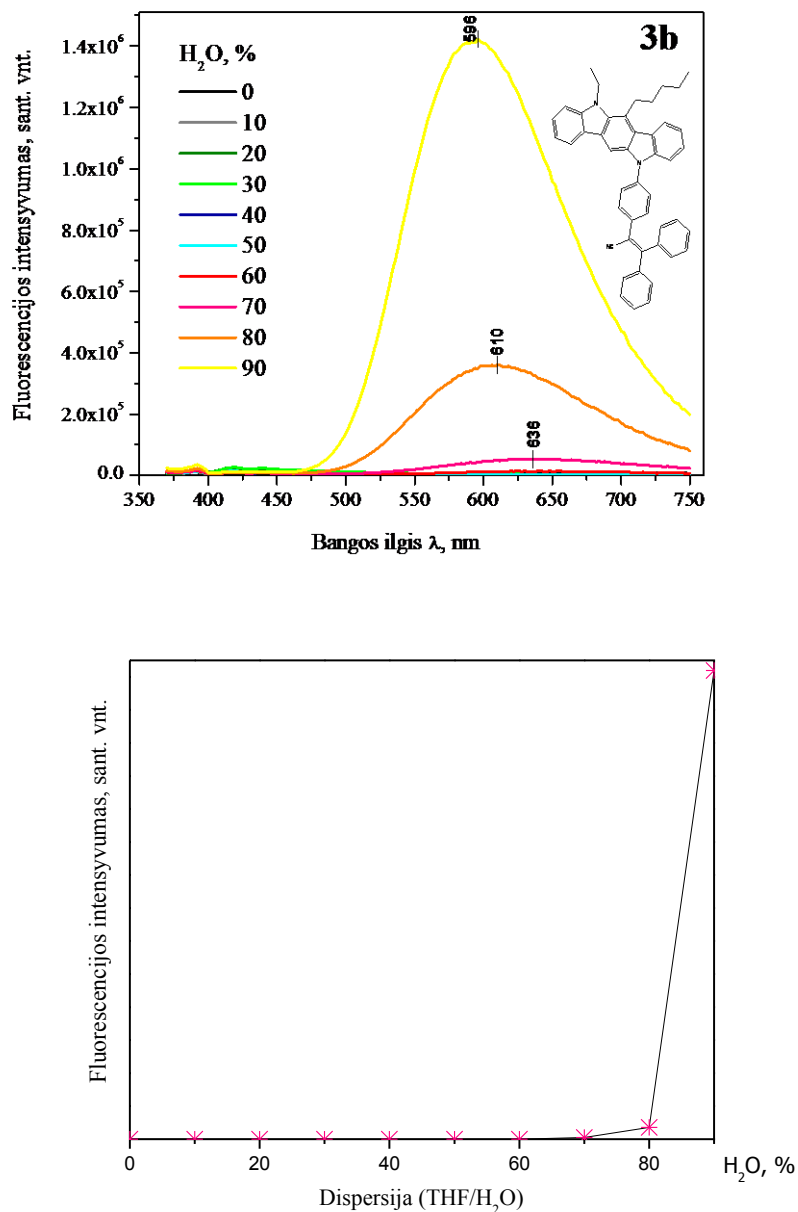
11 pav. Junginio **2b** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui

Panaši tendencija stebima ir junginių (**3a**, **3b**) dispersijų THF/vandens mišiniuose FL spektruose. Abiejų junginių spektruose matomas akivaizdus pasikeitimas iš pavienių molekulių į agregatus. Junginio **3a** su dviem trifenilnitriletetilpakaitais 5-oje ir 11-oje ICZ padėtyse dispersijų FL spektruose matomas emisijos padidėjimas, esant 60 % ir daugiau vandens mišinyje. FL padidėjimas, didinant blogo tirpiklio kiekį mišinyje, priskiriamas tirpale susidariusiems agregatams. Junginio **3a** dispersijų FL maksimumai užfiksuoti geltonų ir raudonų spalvų srityje.



12 pav. Junginio **3a** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui

Junginio **3b** su trifenilnitriletetilpakaitu 5-oje ir etilgrupe 11-oje ICZ padėtyse dispersijos FL maksimumo intensyvumas padidėja, kuomet tirpale yra nuo 70 % vandens. Junginio **3b** dispersijų FL maksimumai - oranžinių ir raudonų spalvų srityje.

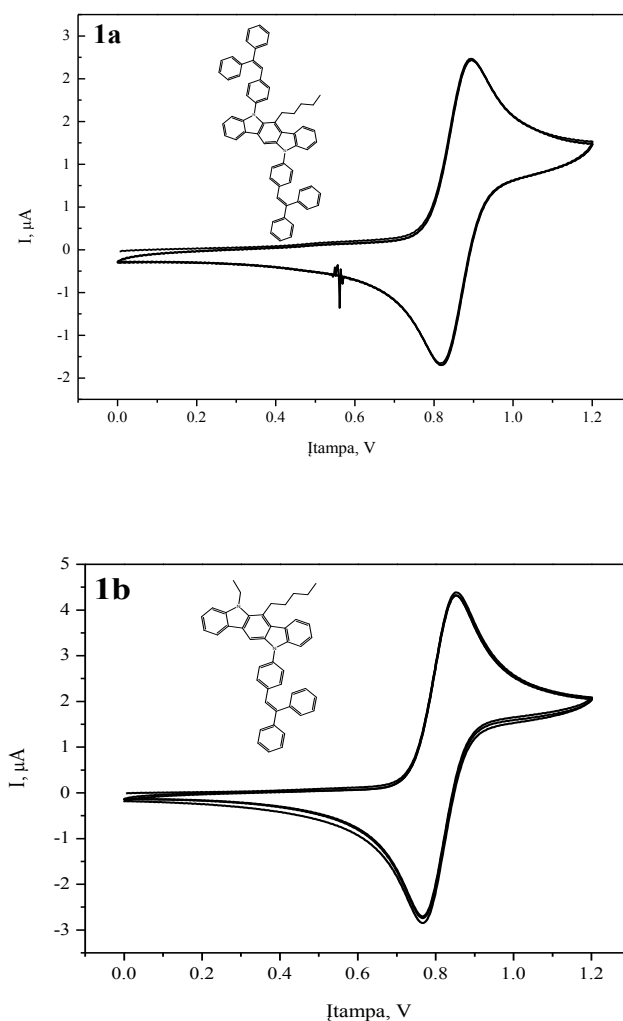


13 pav. Junginio **3b** dispersijų THF ir vandens mišiniuose FL spektrai ir FL intensyvumo kitimas, keičiantis THF ir vandens santykiui

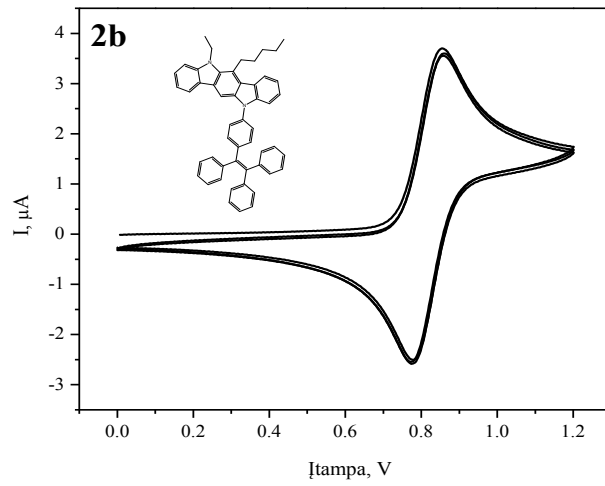
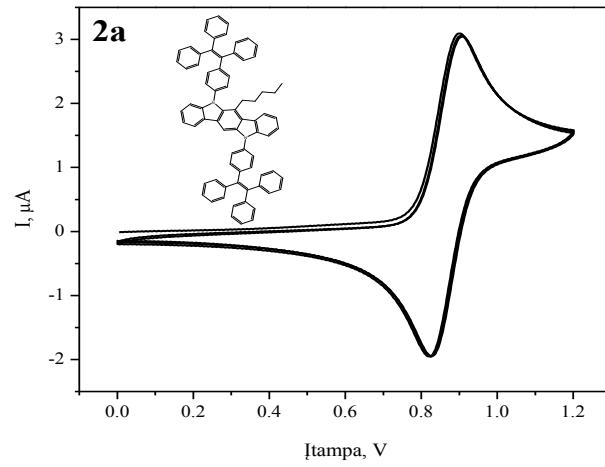
Stipresniu AIE efektu pasižymi junginiai (**2-3**), turintys vieną ar du tetrafeniletetil-, trifenitriletenilpakaitus.

3.4. Elektrocheminės savybės

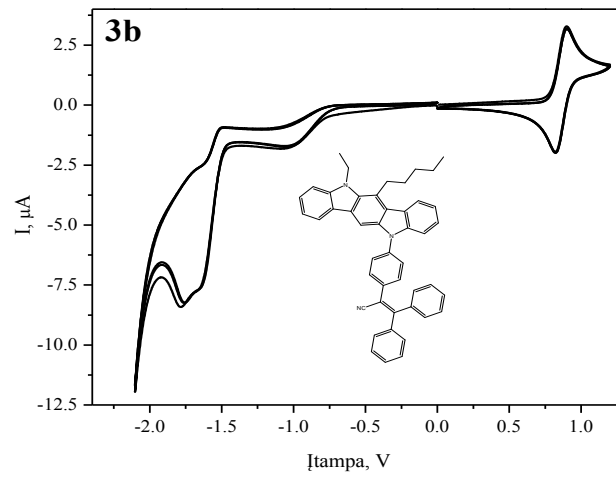
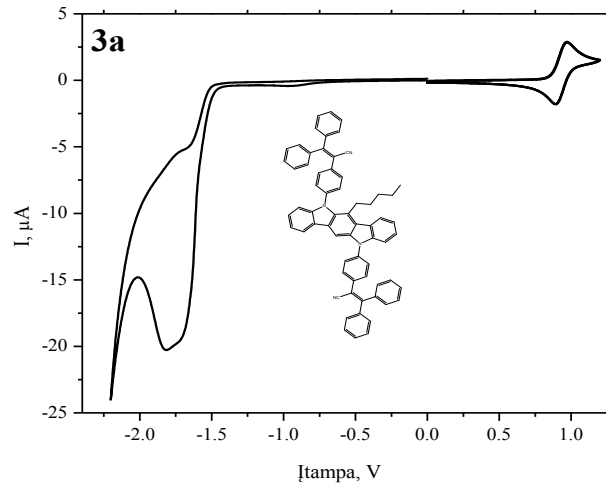
Junginių (**1-3**) elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos metodu. Matavimai atlikti junginius ištirpinus elektrolito tirpale. Kaip elektrolitas naudojamas tetrabutilamonioheksafluorofosfato (TBAPF₆) tirpalas DCM (0,1 M). Kalibravimui naudota standartinė ferocenas/ferocenas⁺ (FC/FC⁺) redokso sistema. Užrašytos junginių (**1-3**) voltamperogramos (**14 pav.**, **15 pav.**, **16 pav.**). CV metodas panaudotas elektroaktyviųjų junginių sistemų oksidacijos ir redukcijos reakcijų procesams užfiksuoti bei nustatyti energetines vertes: jonizacijos potencialus ir giminingumo elektronui energijas (IP^{CV} ir EA^{CV}). Rezultatai pateikti lentelėje (**4 lentelė**). Jonizacijos potencialas, tai yra energija, reikalinga, kad iš atomo ar molekulės atimti elektroną. Elektroninis giminingumas, tai gebėjimo prisijungti elektroną matas.



14 pav. Junginių **1a**, **1b** voltamperogramos



15 pav. Junginių 2a, 2b voltamperogramos



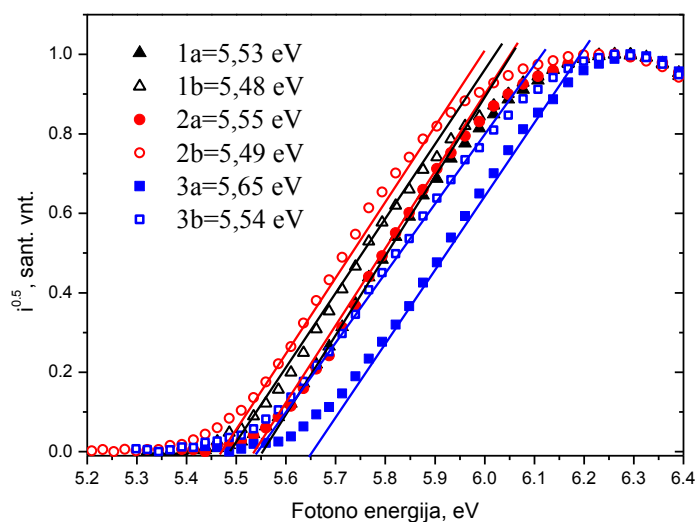
16 pav. Junginių 3a, 3b voltamperogramos

Iš gautų junginių CV kreivių (**14 pav.**, **15 pav.**, **16 pav.**). nustatyta, kad junginių (**1-3**) oksidacijos procesas yra grįžtamas. Taipogi, junginių **3a** ir **3b** CV kreivėse užfiksuota grįžtamas oksidacijos-redukcijos procesas, oksidacijos pradžia užfiksuota esant 0,46 V ir 0,39 V įtampai, o redukcijos pradžia užfiksuota esant -1,81 V ir -2,06 V įtampai, įvertinus feroceną (FC). Vadinasi, šiuose junginiuose CV eksperimento metu formuojasi tiek stabilus katijono radikalas, tiek anijono radikalas.

CV metodu nustatytos junginių (**1-3**) IP vertės yra artimos ir išsidėsto intervale nuo 5,13 iki 5,26 eV. **3a** ir **3b** junginių, su akceptorinėmis –CN grupėmis jonizacijos potencialų energijos yra didesnės, lyginant su atitinkamais **1a**, **2a** ir **1b**, **2b** junginių, turinčių vieną ar du pakaitus prie ICZ, rodikliais. Vadinasi iš junginių **3a** ir **3b** HOMO orbitalės išmušti elektroną reikės didžiausio energijos kiekio. Du feniletetilpakaitus turinčių ICZ junginių (**1a-3a**) IP vertės yra didesnės nei atitinkamų junginių su vienu feniletetilpakaitu (**1b-3b**).

Apskaičiuotos elektroninio giminingumo energijos EA^{cv} vertės išsidėsto nuo –2,59 iki –2,24 eV intervale, o draustinės juostos pločio (E_g^{opt}) vertės nuo 2,64 iki 2,90 eV.

Be to, susintetintų junginių (**1-3**) kietų sluoksnių IP vertės išmatuotos elektronų fotoemisijos metodu². Elektronų fotoemisijos metodu išmatuotų junginių sluoksnių IP^{ep} vertės išsidėsto diapazone 5,48–5,65 eV. Abiem metodais nustatytos jonizacijos potencialo vertės koreliuoja.



17 pav. Junginių (**1-3**) fotoemisijos ore spektrai

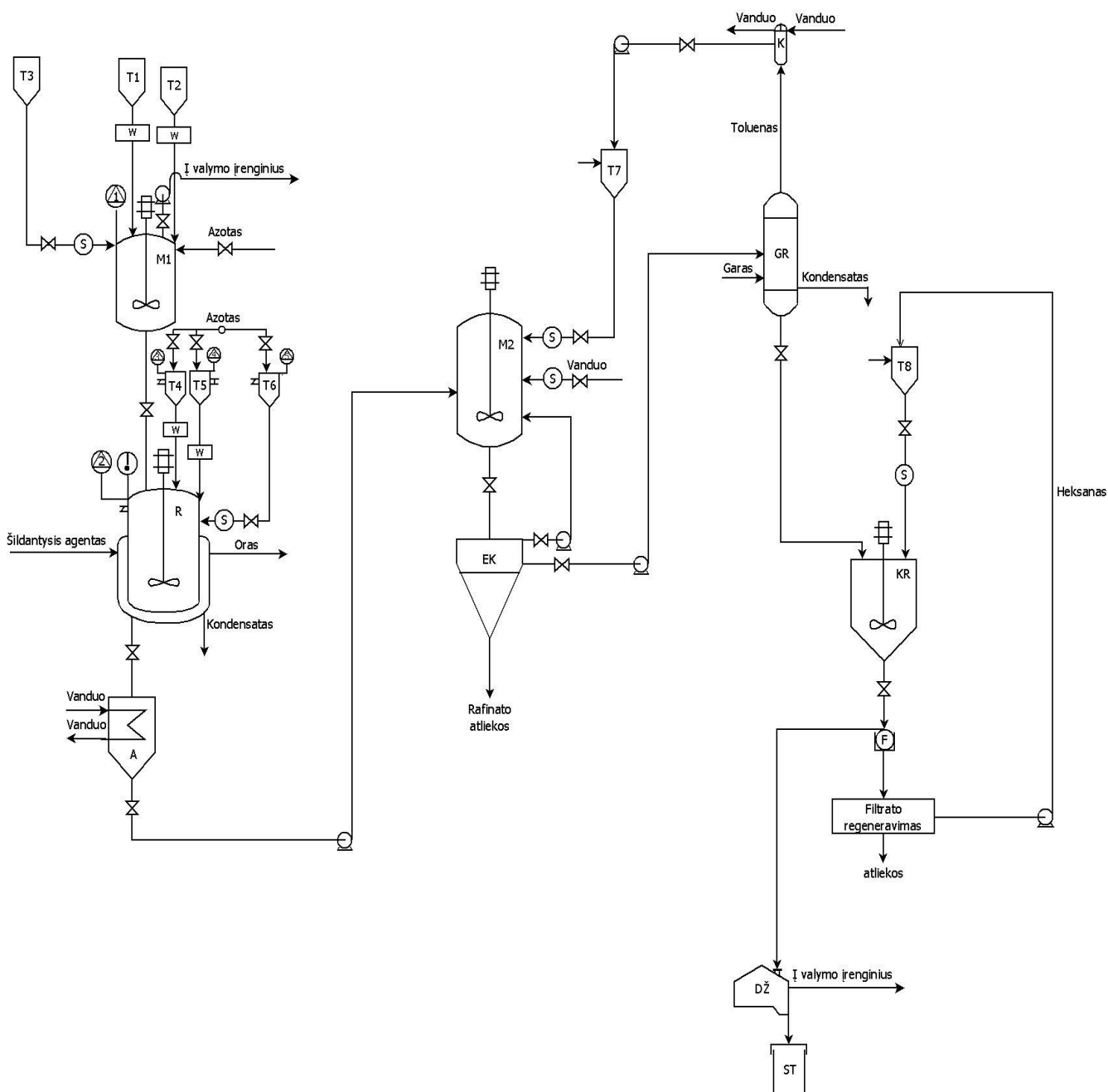
² Elektronų fotoemisijos metodu junginių kietų sluoksnių IP vertes išmatavo M. Gužauskas ir K. Leitonas.

4 lentelė. Junginių (1-3) elektrocheminiai parametrai

Junginys	$E^{1/2}_{\text{OKS.vs Fc}}, \text{ V}$	$E^{\text{onset}}_{\text{RED.vs Fc}}, \text{ V}$	${}^a\text{IP}^{\text{cv}}, \text{ eV}$	${}^bE_{\text{g}}^{\text{opt}}, \text{ eV}$	${}^c\text{EA}/{}^d\text{EA}^{\text{cv}}, \text{ eV}$	${}^e\text{IP}^{\text{ep}}, \text{ eV}$
1a	0,38	–	5,18	2,90	-2,28	5,53
1b	0,33	–	5,13	2,86	-2,27	5,48
2a	0,39	–	5,19	2,95	-2,24	5,55
2b	0,34	–	5,14	2,89	-2,25	5,49
3a	0,46	-1,81	5,26	2,67	-2,59 / -2,99	5,65
3b	0,39	-2,06	5,19	2,64	-2,55 / -2,74	5,54

${}^a\text{IP}^{\text{cv}} = 4,8 + E^{1/2}_{\text{OKS. vs Fc}}$ [74], b Draustinės juostos plotis $E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, nustatytas iš absorbcijos juostos krašto $E_{\text{g}}^{\text{opt}} = 1240/\lambda_{\text{abs. kr.}}$, ${}^c\text{EA} = \text{IP}^{\text{cv}} - E_{\text{g}}^{\text{opt}}$, ${}^d\text{EA}^{\text{cv}} = 4,8 + E^{\text{onset}}_{\text{RED vs Fc}}$ e kietos būsenos jonizacijos potencialas, nustatytas elektronų fotoemisijos ore metodu [75].

4. Rekomendacijos



18 pav. Indolo[3,2-b]karbazolo darinių, turinčių du feniletilpakaitus (**1a-3a**) gamybos technologinė schema:

T1 - 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-b]karbazolo talpa; T2 – atitinkamo feniletileno talpa; T3, T7 – tolueno talpos; T4 – Na-*tert*-BuO talpa; T5 – Pd(OAc)₂ talpa; T6 – P(*t*Bu)₃ talpa; T8 – heksano talpa; S – skystio tėkmės skaitiklis; W – svarstyklės; 1, 2, 3, 4, 5 – manometrai; M1, M2– maišyklės; R – reaktorius; A – aušintuvas; EK – ekstraktorius; GR – garintuvas; K – kondensatorius; KR – kristalizatorius; F - vakuuminis būgninis filtras; DŽ – vakuuminė džiovykla; ST – saugojimo talpykla.

Atlikus indolo[3,2-*b*]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezę, pasiūlyta junginių turinčių du feniletetilpakaitus (**1a**, **2a**, **3a**) gamybos technologinė schema (**18 pav.**). Rekomendacinis technologinis procesas yra periodinis, pradinės medžiagos, katalizatoriai ir kiti reagentai yra pakraunami rankiniu būdu. Remiantis junginių **1a**, **2a**, **3a** sinteze, kuri atlikta *Buchwald-Hartwig* reakcijų metodu, parinkti optimalūs procesų parametrai. Rekomenduojama naudoti tokius ekvivalentinius kiekius: 1eq (12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo), 2,2eq (atitinkamo feniletileno), 4eq (Na-*tert*-BuO), 0,04eq (Pd(OAc)₂) ir 0,04eq (P(*t*Bu)₃). Technologinis procesas suskirstytas į tris etapus: sintezė, ekstrakcija ir gryninimas.

Inertinės atmosferos maišyklėje M1 toluene ištirpinamas reikiamas kiekis 12-pentil-5,11-dihidroindolo[3,2-*b*]karbazolo ir atitinkamo feniletileno. Tada gautas tirpalas degazuojamas ir tiekiamas į periodinio sumaišymo įrenginį (reaktorių) R. Į reakcijos mišinį dozavimo įrenginiais tiekiami Na-*tert*-BuO, Pd(oAc)₂ ir sulašinamas P(*t*Bu)₃. Reaktorių šildomas vandens garais, reakcija vykdoma 110 °C temperatūroje, 24 val. ir kontroliuojama kontaktiniu termometru. Tada, reakcijos tirpalas iš reaktoriaus R tiekiamas į aušintuvą A, kur atvėsinamas iki kambario temperatūros ir siurbliu pumpuojamas į maišyklę M2, į kurią patenka vanduo ir toluenas. Gerai sumaišytas mišinys tiekiamas į ekstraktorių EK. Produktų ekstrakcija vykdoma mažiausiai tris kartus. Ekstrakcijos metu, vandenyje ištirpsta neorganinė frakcija, o toluene ištirpsta organinė frakcija. Po ekstrakcijos susidaręs rafinatas pašalinamas, kaip atliekos. Ekstraktas distiliuojamas pašalinant dalį tirpiklio (tolueno). Likusi dalis tolueno, kuriame ištirpusi organinė frakcija yra tiekiamas į kristalizatorių. Kristalizacija vykdoma heksanu. Produktas nufiltruojamas vakuuminiame būgnyne filtre F, išdžiovinamas vakuuminėje džiovykloje DŽ ir tiekiamas į saugojimo talpyklą ST. Po filtracijos susidaręs filtratas regeneruojamas, išgrynintas heksanas tiekiamas atgal į heksano talpą T7, o likusi filtrato dalis - į atliekas.

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

5.1. Profesinės rizikos veiksniai

Sintetinant indolo[3,2,-b]karbazolo darinius su skirtingais feniletetilfragmentais, darbo aplinkoje susiduriama su kenksmingais, pavojingais rizikos veiksniais. Rizikos veiksniai darbo aplinkoje, gali būti pavojingi gyvybei arba veikti darbuotojo organizmą ir gali sukelti ligą (profesinę ligą).

Profesinės rizikos veiksniai, atsirandantys sintetinant indolo[3,2,-b]karbazolo darinius su skirtingais feniletetilfragmentais gamybos linijoje:

- fizikiniai: vibracija, triukšmas, karšta ar šalta aplinka, apšvietimas;
- fiziniai (mechaniniai): darbo poza, sprogimas, gaisras, pavojingi paviršiai (aštrūs kampai, briaunos, atsikišusios detalės), besisukančios ir judančios dalys, aukšta įrengimų paviršių temperatūra;
- cheminiai: toksiškos, pavojingos, ėsdinančios, degios medžiagos;
- biologiniai: atliekos;
- ergonominiai ir psichosocialiniai: fizinė ar nervinė įtampa, psichologinis stresas [76].

5.2. Kolektyvinės ir asmeninės apsaugos priemonės

Kolektyvinėms apsaugos priemonėms priskiriami statiniai ir patalpos, kurias ekstremaliųjų situacijų metu galima panaudoti žmonių trumpalaikiai apsaugai. Dažniausiai šie statiniai ar patalpos turi dvi lygiavertes paskirtis – žmonių veiklos ir žmonių apsaugos. Slėptuvių patalpos skirstomos į pagrindines ir pagalbines.

Indolo[3,2,-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais sintezei reikalingos:

- pagrindinės: patalpos žmonėms, valdymo ir medicinos postas, slėptuvės įėjimai ir išėjimai iš jos.
- pagalbinės: oro filtrų ir ventiliatorių patalpa, tualetai, elektros skydinė, patalpos vandens atsargoms laikyti, patalpos su trauka cheminėms medžiagoms laikyti, sandėliai, poilsio kambarys ir vieta maistui susidėti, rūbinės viršutiniams, užterštiems drabužiams [77].

Asmeninės apsaugos priemonės, skirtos darbuotojui turėti ar dėvėti, siekiant apsaugoti jį nuo rizikos veiksnių, galinčių kelti grėsmę darbuotojo saugai ir sveikatai, bei kiti šiam tikslui skirti priedai ir reikmenys. Asmeninės apsaugos priemonės turi būti naudojamos, kai negalima išvengti rizikos arba pakankamai jos apriboti kolektyvinėmis apsaugos techninėmis priemonėmis, darbo organizavimo priemonėmis, metodais ar tvarka.

Indolo[3,2,-b]karbazolo darinių su skirtingais feniletetilfragmentais gamybos linijai (18 pav.) reikalingos apsaugos priemonės:

- akių ir veido apsauga: apsauginiai akiniai, apsauginiai akiniai su šoniniai skydais. Akims apsaugoti naudoti priemonės, kurios buvo išbandytos ir aprobuotos pagal atitinkamus vyriausybinius standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) ir EN 166 (ES);
- odos apsauga: mūvėti tinkamas pirštines. Prieš naudojant pirštines turi būti patikrintos. Kad išvengtų šio produkto kontakto su oda, naudoti atitinkamą pirštinių nuėmimo būdą, neliečiant išorinio pirštinių paviršiaus. Po panaudojimo, pašalinti užterštas pirštines pagal taikomus įstatymus ir tinkamą laboratorinę praktiką. Nusiplauti rankas. Apsauginės pirštines turi atitikti ES direktyvos 89/686/EEB ir standarto EN 374 nustatytus reikalavimus;
- kūno apsauga: pilnas komplektas, apsaugantis nuo chemikalų, atsparūs užsiliepsnojimui antistatiniai apsauginiai drabužiai;
- kvėpavimo organų apsauga: kai pavojaus vertinimas rodo, jog orą valantys respiratoriai yra tinkami, naudoti visą veidą dengiantį respiratorių su įvairios paskirties kasetėmis (JAV) arba ABEK (EN 14387) tipo respiratorių kasetes kaip papildomas prie techninių valdymo priemonių. Jei respiratorius yra vienintelė apsaugos priemonė, naudoti visą veidą dengiantį oro tiekimo respiratorių. Naudoti respiratorius ir komponentus, kurie buvo išbandyti ir aprobuoti pagal atitinkamus vyriausybinius standartus, tokius kaip NIOSH (JAV) arba CEN (ES) [78].

5.3. Priešgaisrinės priemonės

Gaisro metu turi būti taikomos šios gesinimo priemonės:

- vandens pūslai;
- atsparios putos;
- sausi cheminiai preparatai;
- anglies dioksidas;
- sausas smėlis.

Gesinant gaisrą, jei būtina, naudoti autonominius kvėpavimo aparatus [78].

5.4. Pirmosios pagalbos priemonės



- Bendroji pagalba: kreiptis į gydytoją.
- Įkvėpus: jei kvėpuoja, nukentėjusį išnešti į gryną orą. Jei nukentėjusysis nekvėpuoja, daryti dirbtinį kvėpavimą. Kreiptis į gydytoją.
- Patekus ant odos: nuplauti muilu ir gausiu vandens kiekiu. Kreiptis į gydytoją.

- Patekus į akis: kruopščiai, mažiausiai 15 min. plauti gausiu vandens kiekiu ir kreiptis į gydytoją.
- Prarijus: neskatinėti vėmimo. Asmeniui, neturinčiam sąmonės, nieko neduoti. Praskalauti burną vandeniu. Kreiptis į gydytoją [78].


5.5. Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai

Naudotos medžiagos: acetonas, dichlormetanas, etilacetatas, etilbromidas, *n*-heksanas, tetrahidrofuranas, toluenas bevandenis yra klasifikuojamos kaip pavojingos medžiagos (**5 lentelė**).



5 lentelė. Informacija iš saugos duomenų lapų apie chemines medžiagas, kurioms Europos Sąjungoje nustatyta ribinė poveikio darbo aplinkoje vertė [78]

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Acetonas arba etilacetatas		Pavojinga	Labai degūs skystis ir garai. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.	Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą. Stengtis neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio. Mūvėti apsaugines pirštines dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu. Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausą smėlį, sausą cheminę medžiagą ar alkoholiui atsparias putas.	Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą.
Dichlormetanas		Atsargiai	Dirgina odą. Sukelia smarkų akių dirginimą. Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą. Įtariama, kad sukelia vėžį.	Prieš naudojimą gauti specialias instrukcijas. Stengtis neįkvėpti. Po naudojimo kruopščiai nuplauti odą. Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones. ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusįjį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti. Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją. Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.	Be kvapo


5 lentelės tęsinys

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Išpėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Etilbromidas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai. Kenksminga prarijus, įkvėpus, įsigėrus per odą. Medžiaga kenkia gleivinei ir viršutiniams kvėpavimo takams. Dirgina akis ir odą. Sukelia svaigimą, silpnumą, nejudrumą, traukulius.</p> <p>Lėtinis poveikis: ypač kenkia plaučiams, kaulams.</p> <p>Pats produktas, ar jo sudėtyje esantis komponentas yra karcinogeninis.</p> <p>Ypač kenkia nervams, inkstams, kepenims, širdžiai.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių.</p> <p>Nerūkyti.</p> <p>Vengti kvėpuoti</p> <p>Jei blogi pojūčiai nepraeina, kreiptis į gydytoją.</p> <p>Gaisro atveju: naudoti sausą smėlį, sausą cheminę medžiagą arba alkoholiui atsparias putas.</p> <p>Laikyti vėsioje vietoje.</p>	Nėra

5 lentelės tęsinys

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
<i>n</i> -Heksanas		Pavojinga	<p>Labai degūs skystis ir garai.</p> <p>Prarijus ir patekus įkvėpavimo takus, gali sukelti mirtį.</p> <p>Dirgina odą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p> <p>Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui.</p> <p>Įtariama, kad gali pakenkti negimusiam kūdikiui.</p> <p>Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai.</p> <p>Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>Neįkvėpti dulkių/dūmų/dujų/rūko/garų/aerolio.</p> <p>Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>PRARIJUS: nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją. NESKATINTI vėmimo.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausą smėlį, sausą cheminę medžiagą ar alkoholiui atsparias putas.</p> <p>Surinkti ištekėjusią medžiagą.</p>	Be kvapo
Tetrahidrofuranas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai.</p> <p>Kenksminga prarijus.</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą.</p> <p>Gali dirginti kvėpavimo takus.</p> <p>Įtariama, kad sukelia vėžį.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/ naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>PRARIJUS: Pasijutus blogai, skambinti gydytojui. Išskalauti burną.</p> <p>PATEKUS Į AKIS: Kelias minutes atsargiai plauti vandeniu. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausus miltelius ar sausą smėlį. Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Laikyti vėsioje vietoje.</p>	Gali sudaryti sprogus peroksidus.

5 lentelės tęsinys

Medžiaga	Piktograma	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Išpėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Toluenas bevandenis		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai.</p> <p>Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali būti mirtinas.</p> <p>Sukelia odos dirginimą.</p> <p>Gali sukelti mieguistumą ar galvos svaigimą.</p> <p>Įtariama, kad kenkia vaisiui.</p> <p>Ilgalaikis arba pakartotinis poveikis gali pakenkti organams.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo karščio, karštų paviršių, kibirkščių, atviros liepsnos ir kitų uždegimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>Neįkvėpti.</p> <p>Dėvėti apsaugines pirštines/apsauginius drabužius/akių apsaugą/veido apsaugą.</p> <p>PRARIJUS: nedelsiant skambinti gydytojui.</p> <p>Gaisro atveju: gesinimui naudoti sausus miltelius arba sausą smėlį.</p> <p>Laikyti gerai vėdinamoje vietoje.</p> <p>Laikytis šaltai.</p>	Nėra

Išvados

1. Nustatyta, kad susintetinti junginiai pasižymi dideliu terminiu stabilumu, jų 5 % masės nuostolių temperatūros varijuoja 366–470 °C intervale. Susintetinti indolo[3,2-b]karbazolo dariniai su dviem feniletetilfragmentais yra termiškai stabilesni nei junginiai turintys tik vieną feniletetilfragmentą.
2. Ištirta, kad susintetinti junginiai formuoja molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra nuo 75 iki 143 °C. Junginių, turinčių du feniletetilpakaitus stiklėjimo temperatūros aukštesnės nei vieną feniletetilpakaitą turinčių junginių.
3. Susintetinti junginiai, turintys tri/tetrafeniletetilfragmentus sugeria spinduliuotę iki ~ 430 nm. Junginiai turintys trifenilnitritilpakaitus sugeria spinduliuotę iki ~ 470 nm.
4. Nustatyta, kad junginių su atitinkamais pakaitais praskiestų atitinkamuose tirpikliuose tirpalų FL spektrų maksimumų poslinkis skiriasi, tačiau pakaitų skaičius neturi didelės įtakos. Junginiai pasižymi solvatochrominiu efektu. Junginių su tetrafeniletetil- ir trifenilnitritilpakaitais, praskiestų atitinkamų tirpalų FL spektrams būdinga dviguboji fluorescencija, salygota lokalsios sužadintos būsenos ir krūvio pernašos.
5. Junginių sluoksnių, suformuotų liejimo būdu, fluorescencijos spektrai turi vieną plačią juostą ir jų maksimumai išsidėsto 471–583 nm bangų ilgių intervale. Junginių su trifeniletetilpakaitais FL spektrai turi vieną maksimumą, dėl būdingos intramolekulinės krūvio pernašos.
6. Susintetintų junginių su trifeniletetilfragmentais praskiestų tetrahidrofurano tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos siekė 35–43 %, o sluoksnių sumažėjo 4–5 kartus (9 %). Junginių su tetrafeniletetil- ir trifenilnitritilpakaitais praskiestų tetrahidrofurane tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos vertės buvo mažesnės nei 1 %, o sluoksnių apie 20–30 kartų didesnės (23–35 %).
7. Ištirta, kad indolo[3,2, -b]karbazolo dariniai su feniletetilfragmentais sudaro agregatus tetrahidrofurano/vandens mišiniuose ir pasižymi agregacijos indukuotu emisijos suintensyvėjimu. Junginių su tri/tetrafeniletetilpakaitais agregatai pasižymi žydra ir žalia fluorescencija, o jų emisijos maksimumai išsidėsto nuo 488 iki 524 nm. Junginių su trifenilnitritilpakaitais agregatai pasižymi geltona, oranžine ir raudona fluorescencija, jų emisijos maksimumai išsidėsto 580–636 nm bangų ilgių intervale.
8. Susintetintų junginių dichlormetano tirpalų jonizacijos potencialų vertės nustatytos ciklinės voltamperometrijos metodu yra 5,13–5,26 eV ribose, o elektroninio giminingumo energijos vertės išsidėsto nuo –2,59 iki –2,24 eV intervale. Junginių kietų sluoksnių jonizacijos potencialai nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu, kurių vertės yra nuo 5,48 iki 5,65 eV. Du feniletetilpakaitus turinčių junginių jonizacijos potencialo vertės yra didesnės nei atitinkamų junginių su vienu feniletetilpakaitu.

9. Suprojektuota *Buchwald-Hartwig* reakcijų metodu sintetinamų indolo[3,2-b]karbazolo darinių turinčių du tri/tetrafenilėtenil-, trifenilnitrilėtenilpakaitus gamybos technologinė shema.

Literatūros sąrašas

1. ADACHI CH. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2014, 53(6), 060101.
2. JURŠĖNAS S. *Organiniai puslaidininkiai*. Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2008.
3. JURŠĖNAS S. *Organinės optoelektronikos prietaisai*. Vilnius: Vilniaus Universitetas, 2008.
4. ZHIGANG RICK LI, et al. *Organic Light-Emitting Materials and Devices*. CRC Press, 2006.
5. GRIGALEVIČIUS S. *Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos: mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008.
6. LIN–SONG, C. A rational molecular design on choosing suitable spacer for better host materials in highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2014, 15(7), 1368-1377.
7. GARCÍA-BENITO I., et al. Heteroatom Effect on Star-shaped Hole-Transporting Materials for Perovskite Solar Cells. *Adv. Funct. Mater.*, 2018, 1801734.
8. STRECKAITĖ S., et al. Fluorescence quenching of indolo[3,2-b]carbazole compounds by conformational motions of attached substituents. *Dyes and Pigments*, 2016, 133, 120–126.
9. RUNSHENG MAI, et al. An efficient multi-functional material based on polyether-substituted indolocarbazole for perovskite solar cells and solution-processed non-doped OLEDs. *J. Mater. Chem. A*, 2019, 7, 1539.
10. GUO Y., et al. Single-crystal microribbons of an Indolo[3,2- b]carbazole derivative by solution-phase self-assembly with novel mechanical, electrical, and optical properties. *Adv. Mater.*, 2008, 20, 4835-9.
11. AKIMOTO M., et al. Syntheses and properties of copolymers containing indolocarbazole moiety in the side chain. *Polym. J.*, 2011, 43, 959-65.
12. WAKIM S., et al. Charge transport, photovoltaic, and thermoelectric properties of poly(2,7-Carbazole) and poly(Indolo[3,2-b]Carbazole) derivatives, 2008, 48.
13. BLOUIN N., et al. Optical and photophysical properties of indolocarbazole derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 13696-13704.
14. SHI H., et al. A novel asymmetric indolo[3,2-b]carbazole derivative containing benzothiazole and dimesitylboron units: synthesis, photophysical and sensing properties. *Synth. Met.*, 2013, 179, 42-8.
15. BELLETETE M., et al. Investigation of the structure, the optical properties, and the photophysics of some indolocarbazoles having terminal aromatic rings. *J. Mol. Struct. THEOCHEM.*, 2007, 824, 15–22.
16. BLOUIN N., et al. Optical, Electrochemical, magnetic, and conductive properties of new poly-indolocarbazoles and polydiindolocarbazoles. *Macromol. Chem. Phys.*, 2006, 207, 166-74.
17. IRGASHEV R. A., et al. Synthesis, photophysical and electrochemical properties of novel 6,12-di(thiophen-2-yl) substituted indolo[3,2-b]carbazoles. *Tetrahedron.*, 2014, 70, 4685-96.
18. ZHANG D., et al. *Adv. Mater.*, 2018, 30 , 1705406.
19. LAI C.-C., et al. *Adv. Funct. Mater.*, 2015, 25 , 5548–5556.

20. SALADO M., et al. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2016, 8, 34414–34421.
21. SARAGI T. P. I., et al. *Chem. Rev.*, 2007, 170, 1011–1065.
22. LIU J., et al. *Energy Environ. Sci.*, 2014, 7, 2963–2967.
23. PETRUS M. L. T., et al. *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12159–12162.
24. KIRKUS M., et al. Phenyl-, carbazolyl- and fluorenyl-substituted derivatives of indolo[3,2-b]carbazole as hole-transporting glass forming materials. *Synthetic Metals*, 2010, 160, 750–755.
25. KIRKUS M., et al. Hole-transporting glass-forming indolo[3,2-b]carbazole-based diepoxy monomer and polymers. *European Polymer Journal*, 2009, 45, 410–417.
26. PARKER C. A. *Photoluminescence of Solutions*. Amsterdam-London-New York: Elsevier Publishing Co., 1968.
27. ZHU M., YANG C. *Chem. Soc. Rev.*, 2013, 42, 4963.
28. YANG X., XU X., Zhou G. *J. Mater. Chem. C*, 2015, 3, 913.
29. CHEN C. *Chem. Mater.*, 2014, 16, 4389.
30. YANG JIE, et al. Blue AIEgens: approaches to control the intramolecular conjugation and the optimized performance of OLED devices. *J. Mater. Chem. C*, 2016, 4, 2663.
31. LUO J., et al. *Chem. Commun.*, 2001, 1740.
32. HONG Y., et al. *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 5361.
33. WURTHNER F., et al. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 1999, 38, 1649.
34. XIA W. S., et al. *Chem. Commun.*, 2000, 695.
35. OELKRUG D., et al. *J. Phys. Chem. B*, 1998, 102, 1902.
36. AN B. K., et al. *J. Am. Chem. Soc.*, 2002 124, 14410.
37. Z. LI, A. QIN. *Natl. Sci. Rev.*, 2014, 1, 22.
38. Mei J., et al. *Chem. Rev.*, 2015, 115, 11718.
39. MEI J., et al. Aggregation-Induced Emission: Together We Shine, United We Soar!. *Chem. Rev.*, 2015, 115 (21), 11718–11940.
40. TOMKEVIČIENĖ A., et al. Aggregation-induced emission enhancement in charge-transporting derivatives of carbazole and tetra(tri)phenylethylene. *Dyes and Pigments*, 2017, 140, 363-374.
41. MALINAUSKAS T., et al. Phenylethenyl-Substituted Triphenylamines: Efficient, Easily Obtainable, and Inexpensive Hole-Transporting Materials. *Chem. Eur. J.*, 2013, 19, 15044 – 15056.
42. DUY KHUONG MAI, et al. Aggregation-Induced Emission of Tetraphenylethene-Conjugated Phenanthrene Derivatives and Their Bio-Imaging Applications. *Nanomaterials*, 2018, 8, 728.
43. LUO J., et al. Aggregation-induced emission of 1-methyl-1,2,3,4,5-pentaphenylsilole. *Chem. Commun.*, 2001, 1740–1741.
44. DONG WENYUE, et al. Aggregation induced emission and amplified explosive detection of tetraphenylethylene-substituted polycarbazoles. *Polym. Chem.*, 2014, 5, 4048–4053.
45. YANG ZY, et al. Triphenylethylene carbazole derivatives as a new class of AIE materials with strong blue lightemission and high glass transition temperature. *J. Mater. Chem.*, 2009, 19, 5541.

46. ZHANG XQ, et al. Synthesis and properties of novel aggregation-induced emission compounds with combined tetraphenylethylene and dicarbazolyl triphenylethylene moieties. *J. Mater. Chem.*, 2011, 21, 1788.
47. ZHANG XQ, et al. End-group effects of piezofluorochromic aggregation-induced enhanced emission compounds containing distyrylanthracene. *J. Mater. Chem.*, 2012, 22, 18505.
48. CARRIE Y. K. CHAN, et al. Aggregation-induced emission, mechanochromism and blue electroluminescence of carbazole and triphenylamine-substituted ethenes. *J. Mater. Chem C.*, 2014, 21.
49. ZHANG XIQI, et al. Synthesis and properties of novel aggregation-induced emission compounds with combined tetraphenylethylene and dicarbazolyl triphenylethylene moieties. *J. Mater. Chem.*, 2011, 6.
50. WU P.T., KIM F. S.; JENEKHE S. A. *Chem. Mater.*, 2011, 23, 4618.
51. AHMED E.; SUBRAMANIYAN S. et al. *Macromolecules*, 2011, 44, 7207.
52. KIM F. S., et al. *Adv. Mater.*, 2010, 22, 478.
53. WANG ZHANG YUAN, et al. Efficient Solid Emitters with Aggregation-Induced Emission and Intramolecular Charge Transfer Characteristics: Molecular Design, Synthesis, Photophysical Behaviors, and OLED Application. *Chem. Mater.*, 2012, 24, 1518–1528.
54. JONES G., et al. *Phys. Chem.*, 1985, 89, 294.
55. KOSOWER E. M., et al. *Chem. Soc.*, 1978,100, 4179.
56. LUO J.; et al. *Chem. Commun.*, 2001, 1740.
57. HU R.; et al. *Phys. Chem. C* 2009, 113, 15845.
58. YONG ZHAN, et al. Aggregation-induced emission and reversible mechanochromic luminescence of carbazole-based triphenylacrylonitrile derivatives. *RCS Advances*, 2016, 39.
59. *Determination of Melting Point* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-22]. Prieiga per: <<http://www.wiredchemist.com/chemistry/instructional/laboratory-tutorials/determination-of-melting-point>>.
60. *Avance User's Manual* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-24]. Prieiga per: <https://www.hmc.edu/chemistry/wp-content/uploads/sites/24/2013/12/avance_usrmnl3.pdf>.
61. *TGA Thermogravimetric Analyzer* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-24]. Prieiga per: <<https://engineering.tamu.edu/media/4133232/tga-q500.pdf>>.
62. *DSC Differential Scanning Calorimeter* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-24]. Prieiga per: <https://engineering.tamu.edu/media/4133229/ta_dscq1000_manual.pdf>.
63. *Lambda 25, 35, 45 User's Guide* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-26]. Prieiga per: <http://people.bath.ac.uk/gp304/uv/PerkinElmer_Lambda35_manual_EN.pdf>.
64. *Fluorescence Spectrometer Software* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-03-26]. Prieiga per: <<https://www.tcd.ie/Physics/research/groups/1d/nanostructures/resources/equipment/NIR%20PL.pdf>>.
65. *A Practical Beginner's Guide to Cyclic Voltammetry* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-04]. Prieiga per: <<https://pubs.acs.org/doi/pdf/10.1021/acs.jchemed.7b00361>>.

66. *Introduction to Photoemission Spectroscopy Voltammetry* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-04]. Prieiga per: <<https://www.cond-mat.de/events/correl14/manuscripts/sing.pdf>>.
67. GU R., HAMEURLAINE A., DEHAEN W. Facile one-pot synthesis of 6-monosubstituted and 2,12-disubstituted 5,11-dihydroindolo[3,2-b]carbazoles and preparation of various functionalized derivatives. *Journal of Organic Chemistry*, 2007, 72, 7207–7213.
68. *What Is Solvent Distillation?* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-04]. Prieiga per: <<https://resource.temarry.com/blog/what-is-solvent-distillation>>.
69. SHI H., et al. *Synthetic Metals*, 2013, 179, 42–48.
70. GUSTAVSSON T., et al. Fluorescence and transient absorption probe the same intramolecular charge transfer state of 4-(dimethylamino)benzotrile?. *Journal of Chemical Physics*, 2009, 131(3).
71. LAKOWICZ J. R. *Principles of Fluorescence Spectroscopy Third. Springer*, 2006.
72. GULBINAS V. *Šviesos sukelti molekuliniai vyksmai ir jų lazerinė spektroskopija*. Vilnius: Leidykla TEV, 2008.
73. VALEUR B. *Molecular Fluorescence. Principles and Applications*, 2002.
74. KAAFARANI B. R., et al. Bis(carbazolyl) derivatives of pyrene and tetrahydropyrene; synthesis, structures, optical properties, electrochemistry, and electroluminescence. *Journal of materials Chemistry C*, 2013, 1(8), 1638–1650.
75. *Cyclic voltammetry for energy levels estimation of organic materials* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-04-30]. Prieiga per: <https://www.scientificbulletin.upb.ro/rev_docs_arhiva/full982_152789.pdf>.
76. Profesinės rizikos bendrieji vertinimo nuostatai. Valstybės žinios, 2012, Nr. 126-6350.
77. Ekstremaliųjų situacijų valdymas. Priešgaisrinės apsaugos ir gelbėjimo departamentas prie vidaus reikalų ministerijos. Vilnius, 2014.
78. *SDS Search and Product Safety Center* [interaktyvus]. [žiūrėta 2019-05-10]. Prieiga per: <<https://www.sigmaaldrich.com/safety-center.html>>.

Padėka

Dėkoju vadovei **Dr. Jūratei Simokaitienei** už labai nuoširdžią pagalbą rengiant magistro darbą, naudingus patarimus, palaikymą ir kantrybę.

Matui Gužauskui ir **Karoliui Leitonui** už pagalbą atliekant fluorescencijos ir elektronų fotoemisijos ore matavimus.

Prof. habil. dr. Juozui Vidui Gražulevičiui už pagalbą ir naudingus patarimus.

Dr. A. Tomkevičienei už darbo recenzavimą.