



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro darbas

Kristina Baucytė, TMC-7

Projekto autorė

Dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro darbas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

Kristina Baucytė, TMC-7

Projekto autorė

Dr. Jūratė Simokaitienė

Vadovė

Dr. Daiva Tavgenienė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Kristina Baucytė

Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Kristinos Baucytės, baigiamasis projektas tema „Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų 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. J. Bendoraitienė

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03

2019 m. 04 mėn. 24 d.

2019 m. 04 mėn. 24 d.

Baigiamojo magistro projekto užduotis

Projekto tema

Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė ir tyrimas

Darbo tikslas ir uždaviniai

Darbo tikslas: naujų, nesudėtingos struktūros, trifenilamino ar karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė bei jų savybių tyrimas.

Darbo uždaviniai:

1. Atlikti mokslinės literatūros apžvalgą apie trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčius enaminus.
2. Susintetinti ir identifikuoti naujų trifenilamino ar karbazolilgrupės turinčių enaminus.
3. Ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines, elektrochemines savybes.
4. Sudaryti rekomendacinę 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“.

Vadovas / Vadovė

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

Užduotį gavau: _____

(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

Turinys

Santrumpos	8
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	21
2.1 Aparatūra.....	21
2.2 Naudotos medžiagos	23
2.3 Eksperimentų aprašymas.....	24
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	34
3.1 Sintezė.....	34
3.2 Terminės savybės	35
3.3 Fotofizikinės savybės	37
3.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės.....	38
4. Rekomendacijos.....	42
5. Darbuotojų sauga ir sveikata	44
5.1 Profesinės rizikos veiksniai:.....	44
5.2 Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės.....	44
5.3 Pirmosios pagalbos bei priešgaisrinės priemonės	44
5.4 Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai.....	45
Išvados	51
Naudota literatūra	52

Baucytė, Kristina. Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė ir tyrimas. Chemijos inžinerijos 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: organiniai puslaidininkiai, krūvininkų pernaša, amorfiniai sluoksniai, enaminai, trifenilaminas, karbazolas.

Kaunas, 2019. 55 p.

Santrauka

Pastaraisiais metais, tobulėjant organiniams elektroniniams bei optoelektroniniams prietaisams krūvininkus pernešančios amorfinės molekulinės medžiagos yra ypač paklausios. Krūvį pernešančios molekulinės medžiagos, dar vadinamos molekuliniais stiklais, yra plačiai tyrinėjamos bei naudojamos kopijavimo įrenginiuose, lazeriniuose spausdintuvuose, organiniuose šviesos dioduose, fotoelementuose, organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose. Karbazolil- ir trifenilamino fragmentus turintys dariniai yra gerai žinomi bei plačiai taikomi organinės elektronikos srityje, o enaminų fragmentus turintys junginiai yra efektyvios skylės transportuojančios medžiagos.

Šiame darbe atlikus trijų pakopų sintezę susintetinti trifenilamino bei karbazolilgrupės turintys enaminai. Ištirtos susintetintų junginių terminės, optinės, fotofizikinės, elektrocheminės savybės.

Susintetintų junginių terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termoravimetrinės analizės metodais. DSK eksperimento metu nustatyta, kad junginių 1-6 lydymosi temperatūros yra intervale nuo 195 iki 314 °C. Visi susintetinti junginiai, išskyrus junginį 6, sudaro molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros siekia 147 °C.

Užrašyti junginių 1-6 praskiestų tetrahidrofurane tirpalų (10^{-4} M) UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai. Visi junginiai fluorescuoja mėlynoje regimosios spinduliuotės spektro srityje. Junginių 1-6 praskiestų tirpalų THF emisijos maksimumai išsidėsto 418-518 nm intervale, o sluoksnių 470-507 nm intervale. Absorbcijos maksimumai išsidėsto 286-360 nm intervale.

Susintetintų junginių 1-6 elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos metodu bei apskaičiuotos energetinių lygmenų vertės. Visi junginiai sudaro stabilus katjonradikalus ir pasižymi grįžtamąja oksidacija. Jų jonizacijos potencialo reikšmės išsidėsto 4,76-5,19 eV intervale. Enaminų giminingumo elektronui reikšmės išsidėsto intervale nuo 1,95 eV iki 2,10 eV. Nustatytos energetinių lygmenų energijos vertės yra tinkamos efektyviam junginių sluoksnių panaudojimui daugiasluoksniuose sistemose.

Susintetintų enaminų krūvio pernašos savybės ištirtos lėkio trukmės metodu. Didžiausiu krūvininkų judriu pasižymi junginiai 1 ir 6, kurių skylių dreifinis judris siekia 10^{-3} cm²/V·s, esant stipriam elektros laukui.

Baucytė Kristina. Synthesis and properties of enamines containing triphenylamine or carbazolyl moieties. Master's Final Degree Project in Chemical engineering / supervisor dr. Jūratė Simokaitienė; The faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: Organic semiconductors, charge transport, amorphous layers, enamines, triphenylamine, carbazole.

Kaunas, 2019. 55 p.

Summary

Nowadays, when organic electronic and optoelectronic devices improve gradually, the interest in amorphous charge carrying materials rapidly grows. Charge carrying materials are being broadly explored and are used in copy machines, laser printers, organic light diodes, photoelements and organic thin film transistors. The current research and synthesis of new materials that have high glass transition temperatures and high charge mobilities is very relevant. Materials with triphenylamine and carbazolyl moieties are well known and widely used in organic electronics and materials with enamine moieties are effective charge carriers.

In this thesis a three-stage synthesis was carried out to synthesize enamines with triphenylamine and carbazolyl moieties.

The thermal properties of synthesized compounds were measured using differential scanning calorimetry and thermogravimetric analysis methods. Through DSC experiment it was measured that the melting temperatures of compounds 1-6 are in the interval of 195-314 °C. All synthesized compounds, except compound 6 form molecular glasses, which glass transition temperatures are up to 147 °C.

UV absorption and fluorescence spectra of synthesized compounds were recorded from diluted in tetrahydrofuran solutions. All compounds fluoresced in the blue region of visible radiation spectra. Diluted in tetrahydrofuran solutions of compounds 1-6 emission maximums vary in the interval of 418-518 nm, and the emission maximums of thin films are the interval of 470 -507 nm. The absorption maximums are in the interval of 286-360 nm.

Electrochemical properties of compounds 1-6 were measured by the cyclic voltammetry method and the energy level values were calculated. All compounds form stable cation-radicals and exhibits reversible oxidation. The values of ionization potentials are in the interval of 4,76-5,16 eV. The electron affinity values of enamines are between 1,95 eV to 2,10 eV. The measured energy levels are suitable for effective layer use in multilayer systems.

The charge carrying properties were measured by the time-of-flight method. Compounds 1 and 6 show the highest charge mobilities, and their hole mobilities are up to $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at the high electric field.

Santrumpos

δ	cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m.d)
λ	bangos ilgis
λ_{max}	spektrų maksimumo bangos ilgis
μ_e	elektronų dreifinis judris
μ_h	skylių dreifinis judris
^{13}C BMR	anglies branduolių magnetinis rezonansas
CDCl_3	deuterintas chloroformas
CV	ciklinė voltamperometrija
d	dubletas
<i>d</i>	sluoksnio storis
dd	dvigubas dubletas
DMSO	dimetilsulfoksidas
DSK	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
EA	giminingumas elektronui
E_g^{opt}	draustinės juostos plotis, nustatytas iš absorbcijos spektro krašto
Fc	ferocenas
FL	fluorescencija
^1H BMR	protonų branduolių magnetinis rezonansas
HOMO	didžiausios energijos užimta molekulinė orbitalė
HTM	skyles transportuojanti medžiaga
I_p	jonizacijos potencialas
I_p^{ep}	jonizacijos potencialas išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu
I_p^{cv}	jonizacijos potencialas apskaičiuotas iš voltamperogramų
IR	infraraudonoji spektroskopija
ITO	indžio-alavo oksidas
Lit.	literatūra
LUMO	mažiausios energijos laisva molekulinė orbitalė

m	multipletas
M	molekulinė masė
m.d	milijoninės dalys
MS	masių spektras
OLED	organinis šviesos diodas
s	singletas
t	tripletas
TGA	termogravimetrinė analizė
THF	tetrahidrofuranas
$T_{des-5\%}$	temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5% masės
T_{kr}	kristalizacijos temperatūra
T_{lyd}	lydimosi temperatūra
T_{st}	stiklėjimo temperatūra
UV	ultravioletinis
UV-VIS	ultravioletinis-regimasis
TOF	lėkio trukmės metodas

Įvadas

Pastaraisiais metais organiniai puslaidininkiai tapo daug žadančia komercine alternatyva įprastiems neorganinių medžiagų, tokių kaip silicis, pagrindu pagamintiems puslaidininkiams. Už įprastai naudojamus, neorganinių medžiagų pagrindu pagamintus prietaisus, jie yra pranašesni dėl savo žemos kainos, lankstumo, tvirtumo, lengvos gamybos bei žemesnių energijos sąnaudų.

Įvairūs energiją tausojantys ir generuojantys elektronikos prietaisai tapo nepakeičiama mūsų kasdieninio gyvenimo dalimi. Kūvininkus transportuojančios medžiagos yra svarbios formuojant šiuos organinius elektronikos bei optoelektronikos prietaisus. Efektyvių prietaisų formavimui reikia junginių pasižyminčių daugeliu savybių deriniu, tokių kaip stabilumas, krūvininkų pernaša, šviesos sugertis, emisija, tinkami energetiniai lygmenys ir morfologinės savybės. Tokį platų savybių spektrą apima didelė organinių junginių įvairovė, kuriuos galima lengvai modifikuoti atliekant įvairias chemines reakcijas. Tobulėjantys sintezės būdai leidžia pagerinti junginių krūvio pernašos savybes, terminį bei elektrinį stabilumą, o tai įtakoja didėjančių jų panaudojimą organiniuose šviesos dioduose (OLED), saulės celėse, organiniuose lauko tranzistoriuose bei kituose prietaisuose.

Darbo tikslas – naujų, nesudetingos struktūros, trifenilamino ar karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezė bei jų savybių tyrimas.

Darbo uždaviniai:

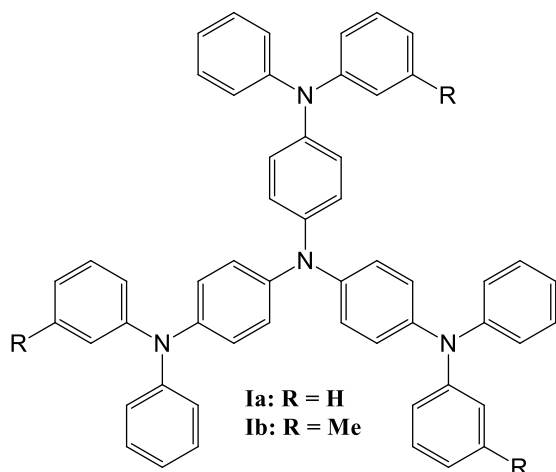
1. naujų trifenilamino ar karbazolo grupės turinčių enaminų sintezė ir identifikavimas.
2. susintetintų junginių terminių, optinių, fotofizikinių, elektrocheminių savybių tyrimai.
3. rekomendacinės technologinės schemos sudarymas.

1. Literatūros apžvalga

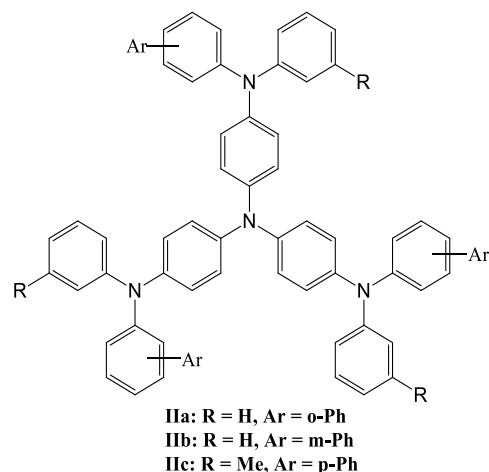
Pastaruosius penkiasdešimt metų, neorganiniai puslaidininkiai, tokie kaip silicio ar galio arsenidas, bei tokie metalai kaip aliuminis ar varis buvo puslaidininkių pramonės pagrindas. Tačiau 1977 metais buvo atrastas pirmas, geru laidumu pasižymintis polimeras - chemiškai legiruotas poliacetilenas [1] bei įrodyta, jog polimerai gali būti naudojami kaip elektriškai aktyvios medžiagos. Tai paskatino tirti konjuguotąsias organines medžiagas. Pirmieji pradėti tyrinėti organiniai puslaidininkiai nepasižymėjo geromis eksplotacinės savybės bei stabilumu. Per pastaruosius du dešimtmečius, tobulėjant sintezei bei atrandant naujas junginių klases, jų panaudojimo galimybės išplito nuo organinių šviesos diodų, organinių lauko tranzistorių iki šviesos celių ir kt. [2]. Organiniai puslaidininkiai turi daug privalumų lyginant juos su įprastiniais neorganiniais, tokiais kaip silicio ar galio arsenidas. Organinės medžiagos dažniausiai yra nebrangios, tausojančios aplinką bei jų panaudojimas yra paprastas. Taip pat, keičiant junginių molekulinę struktūrą, organinių puslaidininkių elektrinės bei optinės savybės gali būti kontroliuojamos, o tai leidžia junginius plačiai pritaikyti [3].

Daugumai energiją taupančių elektrinių prietaisų pagaminti, kurie tapo nepakeičiami mūsų kasdieniniame gyvenime, yra naudojami organiniai puslaidininkiai. Jie gali būti mažamolekuliai junginiai ar oligomerai (kurių sluoksniai dažniausiai formuojami vaakuminio užgarinimo metodu) ir polimerai (kurių sluoksnių formavimui dažniausiai naudojamas tirpalo liejimo metodas). Pagal tai kokius krūvininkus perneša, organiniai puslaidininkiai skiriami į p- tipo (skyliniai), n- tipo (elektroniniai) bei bipolinius (pernešantys abiejų rūšių krūvininkus) [4]. Skirtingiems prietaisams reikia medžiagų pasižymintys skirtingomis savybėmis, todėl panaudojant įvairius aromatinius fragmentus kuriamos skirtingos molekulinės sandaros dariniai. Gerai žinomi bei plačiai taikomi organinės elektronikos srityje yra karbazolil- ir trifenilamino fragmentu turintys dariniai, kurie pasižymi geromis teigiamų krūvininkų pernašos savybėmis. Šie aromatiniai aminai gali būti lengvai modifikuojami prijungiant skirtingus fragmentus, tuo pačiu koreguojant medžiagų savybes [5].

Skyles pernešančios medžiagos gali būti išskirtos į kelias dideles grupes. Triarilamino dariniai yra plačiai ištirta klasė junginių, kurie naudojami kaip skyles transportuojančios medžiagos, ir yra perspektyvūs, nes elektronas gali būti lengvai pašalinamas iš azoto. Galima išskirti junginių klasę, kai triarilamino grupė yra molekulės centre. Seniausias šios klasės pavyzdys aprašytas Y. Shirotos, T. Kobatos bei N. Nomos, kurie susintetino 4,4',4''-tri(difenilamino)trifenilaminą ir 4,4',4''-tri[(3-metilfenil)fenilamino]trifenilaminą (Ia ir Ib) siekdami gauti junginius pasižymintys aukšta stiklėjimo temperatūra [6]. Panaudojant šią savybę pasižymintys junginius galima užtikrinti stabilių amorfinų sluoksnių formavimą, kas užtikrina ilgalaikį prietaiso stabilumą. Tačiau abu junginiai pasižymėjo palyginti žema stiklėjimo temperatūra, atitinkamai 89 ir 75 °C. Ta pati mokslininkų grupė susintetino didesnės molekulinės masės junginius, 4,4',4''-tri[difenil-2-il(fenil)amino]trifenilaminą, 4,4',4''-tri[difenil-3-il(fenil)amino]trifenilaminą ir 4,4',4''-tri[difenil-4-il(3-metilfenil)amino]trifenilaminą (IIa, IIb, IIc), kurių stiklėjimo temperatūros yra aukštesnės ir išsidėsto 91-110 °C intervale [7].

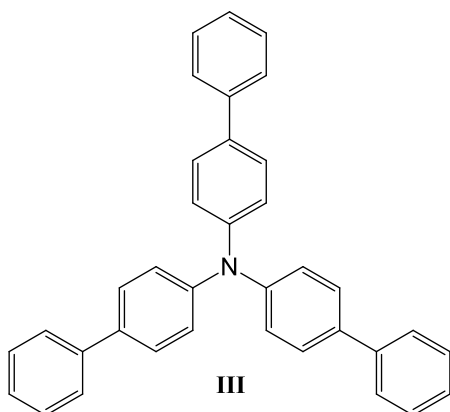


1.1. pav. Junginių Ia ir Ib cheminės struktūros

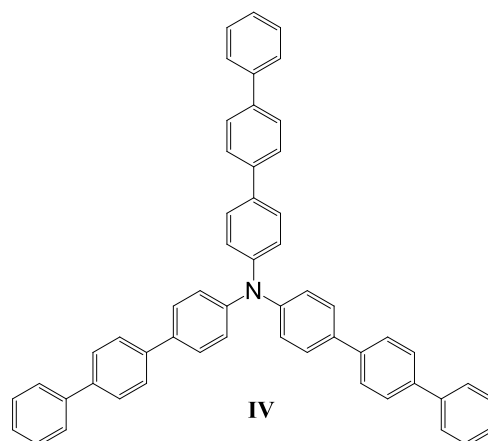


1.2. pav. Junginių IIa, IIb ir IIc cheminės struktūros

Y. Shirota su kolegomis susintetino amorfinius junginius III ir IV, kai triarilamino grupė yra molekulės centre [8]. Jie rėmėsi prielaida, kad fenilo žiedų skaičiaus kiekio padidinimas suteiks molekulei konformacinio lankstumo. Ši prielaida pasiteisino, junginio 4 stiklėjimo temperatūra yra pakankamai aukšta ir lygi 132 °C, o junginys III pasižymi vidutiniu skylių dreifiniu judriu lygiu $3 \times 10^{-4} \text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$, esant $5 \times 10^4 \text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$ elektros lauko stipriui.



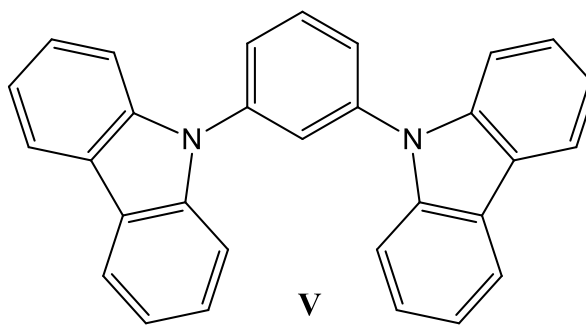
1.3. pav. Junginio III cheminė struktūra



1.4. pav. Junginio IV cheminė struktūra

Kitai populiariai skyles transportuojančių medžiagų klasei priskiriami heterocikliniai dariniai. Plačiausiai ištirtos ir šiai grupei priklausančios medžiagos yra tos, kurių pagrindą sudaro karbazolo fragmentai.

Paprasčiausias karbazolo fragmentą turintis junginys yra 1,3-di(N-karbazolil)benzenas (V), pasižymintis aukšta HOMO verte ir dideliu tarpu tarp energetinių lygmenų. Šis junginys yra naudojamas kaip skyles pernešanti medžiaga, bei kaip elektronus ir eksitonus blokuojanti medžiaga, šviesą emituojančiuose prietaisuose. Tačiau šis junginys lengvai kristalizuojasi, o jo stiklėjimo temperatūra yra žema, lygi 60 °C [9].

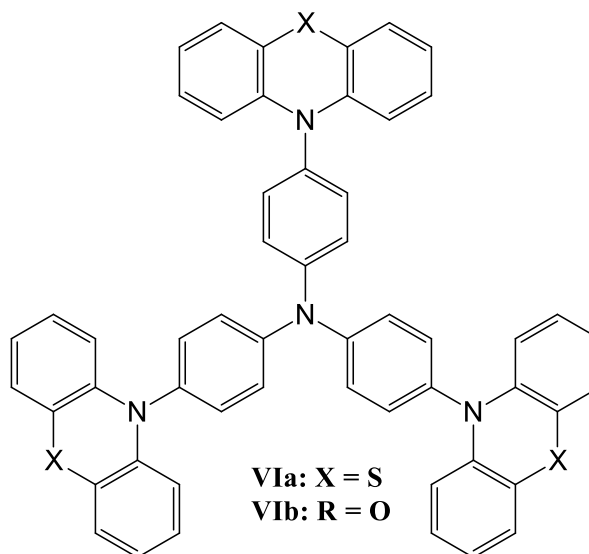


1.5. pav. Junginio V cheminė struktūra

Galima išskirti dar vieną junginių klasę, kai tarpusavyje derinami keli aromatiniai aminai. Šiai klasei priklausančias skyles transportuojančias medžiagas (HTM) galima išskirti į grupes, kurių pagrindą sudaro trifenilamino fragmentas, bei tas, kurių pagrindo nesudaro trifenilaminas.

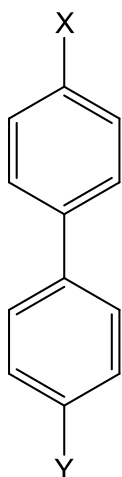
Šio tipo aminai yra naujos sistemos ir dėl dviejų ar daugiau skirtingų tipų aminų sąveikos, jų savybės negali būti iš anksto nuspėjamos. Priklausomai nuo šiuos junginius sudarančių aminų prigimties, jie taip pat gali pasižymėti ne tik skylių transporto savybėmis, bet ir geromis emisinėmis savybėmis.

Prieš tai aptarti junginiai (Ia-b, IIa-c, III, IV) kurių pagrindą sudaro trifenilaminas bei kurie molekulės išorėje turi diarilamino ar fenilo grupes. Prie trifenilamino prijungus ciklinius aminos Shirota ir kolegos susintetino junginius VIa ir VIb, kurie pasižymi aukštesnėmis, atitinkamai 141 ir 145 °C stiklėjimo temperatūromis [10,11].



1.6. pav. Junginių VIa ir VIb cheminės struktūros

Kiti skyles transportuojantys junginiai, kurių pagrindo nesudaro trifenilaminas, yra dariniai, kurių struktūrą sudaro du aminai. M.E. Thompson ir kolegos susintetino asimetrinius difenilo darinius su skirtingais diarilamino fragmentais 4 ir 4' pozicijose (VII a-g) [12,13]. Nustatyta, kad asimetrinės struktūros junginiai pasižymi aukštesnėmis T_{st} reikšmėmis, bei yra morfologiškai stabilūs.



- VIIa: X=dibenzo[b,f]azepinas, Y=N-fenil-1-naftilaminas
 VIIb: X=dibenzo[b,f]azepinas, Y=N-fenil-2-naftilaminas
 VIIc: X=dibenzo[b,f]azepinas, Y=difenilaminas
 VIId: X=dibenzo[b,f]azepinas, Y=N-(m-tolil)fenilaminas
 VIIe: X=10,11-dihidro-5H-dibenzo[b,f]azepinas, Y=N-(m-tolil)fenilaminas
 VIIf: X=10,11-dihidro-5H-dibenzo[b,f]azepinas, Y=N-fenil-1-naftilaminas
 VIIg: X=karbazolas, Y=N-fenil-1-naftilaminas

1.7. pav. Junginių VIIa - VIIg cheminės struktūros

Aptartų junginių klasių dariniai savo struktūroje turi vieną ar kelis azoto atomus, kurie gali lengvai oksiduotis ir kurie pasižymi geromis skylių pernašos savybėmis.

HTM turi pasižymėti grįžtamosiomis redokso savybėmis bei žemu oksidacijos potencialu tam, kad būtų minimalizuota skylių injekcija. Žemu oksidacijos potencialu pasižymi junginiai turintys atomus su laisva elektronų pora, elektronodonorinio pobūdžio pakaitus. Siekiant užtikrinti lengvą skylių perdavą svarbu, kad formuojamuose prietaisuose naudojamų HTM HOMO energija būtų suderinta su darbinio elektrodu, nes kuo mažesnis krūvio perdavos barjeras, tuo ilgesnis prietaiso eksploatacinis laikas [14]. Skyles pernešančios medžiagos turi pasižymėti ne tik žemu jonizacijos potencialu, bet ir aukštu terminiu stabilumu, bei gebėti sudaryti stiklus.

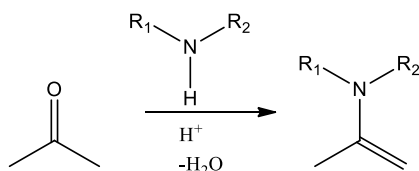
Yra sukurta daug mažamolekulių junginių bei polimerų, kurie atitinka aukščiau įvardintus kriterijus ir pasižymi skylių transporto savybėmis. Nors polimerinės medžiagos yra patrauklios bei jų sluoksniai yra lengvai išliejami tirpalo liejimo metodu, jų eksploatacinės savybės dažniausiai yra prastesnės už mažamolekulių junginių sluoksnių pagamintų vaakuminio užgarinimo metodu. Polimerinių medžiagų eksploatacinės savybės yra prastesnės dėl nehomogeninio chromoforų pasiskirstymo polimere, junginių grynumo bei netinkamos morfologijos sluoksnių, suformuotų tirpalo liejimo metodu. Mažamolekulių junginių sintezė bei gryninimas yra nesudėtingi procesai, o sluoksnių formavimas vaakuminio užgarinimo metodu užtikrina tinkamą sluoksnių morfologinį išsidėstymą bei gerą krūvininkų pernašą [15].

Tobulėjant organiniams elektroniniams ir optoelektroniniams prietaisams krūvininkus pernešančių amorfinių molekulinė medžiagų, dar vadinamų molekuliniais stiklais, paklausa auga. Krūvį pernešantys molekuliniai stiklai yra plačiai tyrinėjami bei naudojami kopijavimo įrenginiuose, lazeriniuose spausdintuvuose, organiniuose šviesos dioduose, fotoelementuose, organiniuose plonasluoksniuose tranzistoriuose. Tarp skyles transportuojančių, mažos molekulinės masės junginių, kurie priskiriami donorinių junginių klasei ir yra reikšmingi dėl savo gerų krūvio pernašos savybių, galėtų būti išskiriami enamino fragmentą turintys dariniai [16].

Enaminai – tai junginiai, kurie savo sudėtyje turi –N-C=C- grupę. Jie gaunami grįžtamosios reakcijos metu, kai ketonai arba aldehidai reaguoja su antriniais aminais veikiant rūgštiniam katalizatoriui [17] (1.8 pav.). Di(enaminai) – grupė donornių molekulių, turinčių dvi pakeistas vinilgrupes prie azoto

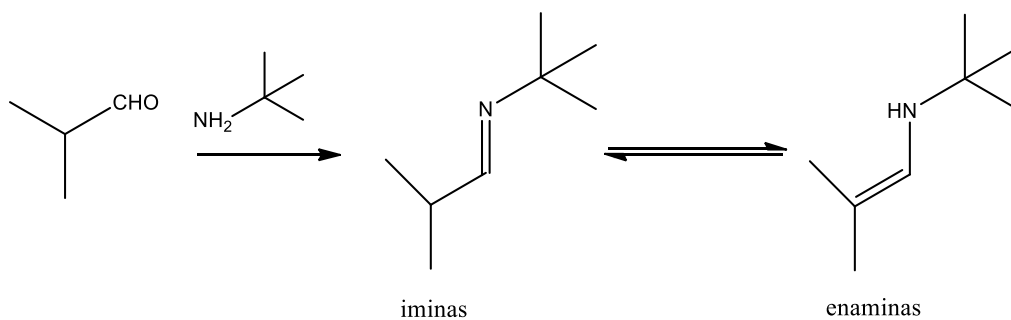
atomo. Jie atstovauja pakankamai naują medžiagų grupę, kuri naudojama organiniuose puslaidininkiuose [16].

Karbonilo grupės deguonies atomas yra protonizuojamas, jis atakuojamas neutraliu nukleofilu, amino azoto atomu. Nukleofilinis azotas prisijungia prie elektrofilinės anglies, taip susidaro teigiamai įkrautas deguonis. Atskilus protonui, teigiamai įelektrintas azotas neutralizuojamas, susiformuoja C=C ryšys, išsiskiria H₂O bei susidaro enaminas [17].



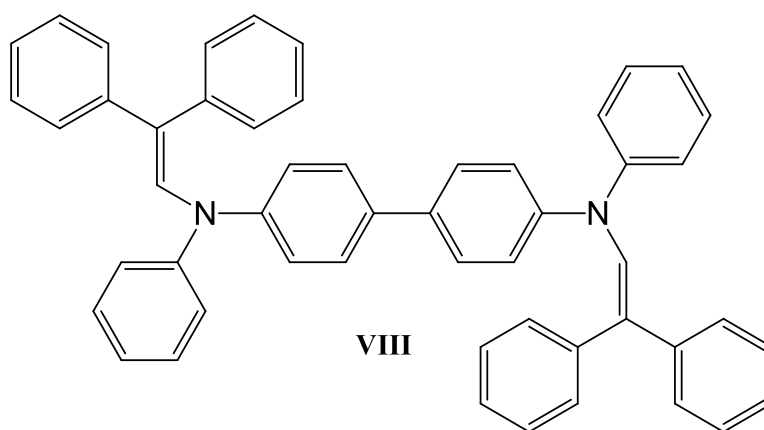
1.8. pav. Enaminų gavimas

Enaminai gali būti gaunami ir panaudojant pirminius aminorus ar net amoniaką. Tačiau, jei pirminis aminas yra monopakeistas, tuomet enaminas yra pusiausvyroje su imino izomeru (1.9 pav.)



1.9. pav. Enaminų gavimas

1996 Sinicropi susintetino *N,N*-di(2,2-difenilvinil)-*N,N*-difenilbenzidiną (VIII) [18]. Junginys gautas *N,N'*-difenilbenzidinui reaguojant su difenilacetaldehidu ir naudojant katalitinį kiekį \pm kamparo-10-sulfonrūgšties.



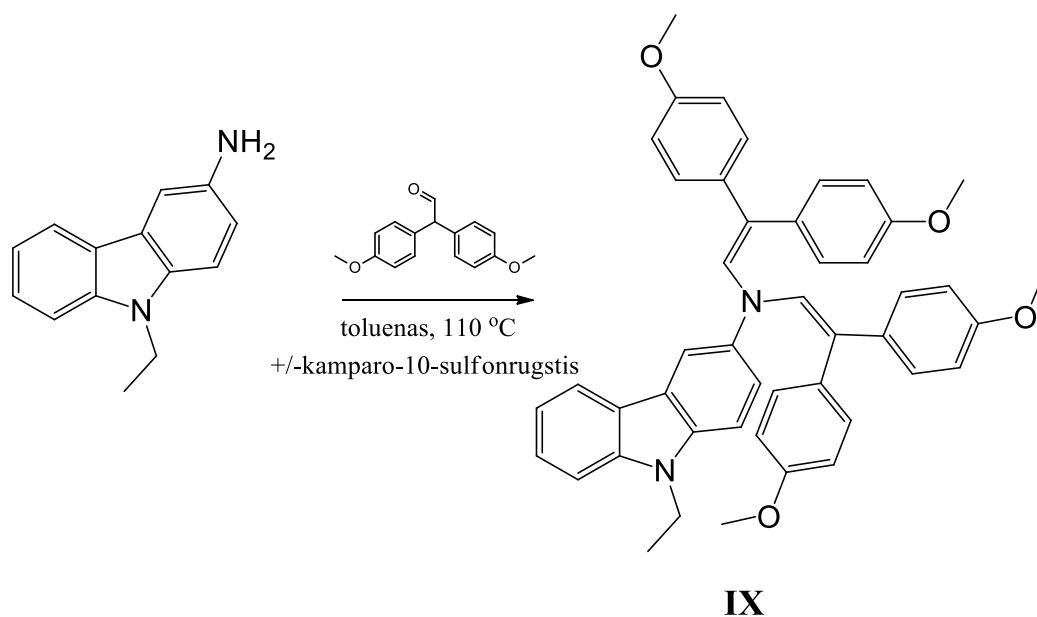
1.10. pav. Junginio VIII cheminė struktūra

Autoriai išmatavo junginio VIII molekulinio mišinio polistirene skylių dreifinį judrį (μ), kuris didesnis kaip $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ esant aukštam elektros lauko stipriui. Taip pat buvo išmatuoti šio junginio skylių dreifiniai judriai sumaišius jį su kitomis polimerinėmis medžiagomis (bisfenolio A

polikarbonate, poli(vinilbutiralyje), ir t.t.), o grynosios medžiagos μ siekia $10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ esant aukštam elektros lauko stipriui.

P. Borsenberger ir D.S Weiss apibendrina enaminių elektrines savybes. Jie teigia, kad enaminių disperguotų į polikarbonatą skylių dreifiniai judriai yra didesni nei analogiškų junginių, tokių kaip arilaminai ar hidrazonai [19].

Efektyvius enaminius, naudojamus kaip skyles transportuojančias medžiagas, aprašė M. Daškevičienė su kolegomis [20]. Jie susintetino ir ištyrė naują enamino pagrindą turintį junginį (IX), su 3-amino-9-etilkarbazolo bei 2,2-di(4-metoksifenil)-acetaldehido fragmentais. Enaminių gavimas kondensacijos būdu yra labai paprastas būdas gauti efektyvius π -konjuguotosios sistemos junginius. Reakcijos atliekamos aplinkos sąlygomis, kambario temperatūroje, vanduo yra vienintelis šalutinis produktas, o produkto gryninimas yra nesudėtingas. Enamino IX sintezės pateikta 1 schemoje.



1.11. pav. Junginio IX sintezės schema

Sintezė buvo atlikta komerciniam junginiui 3-amino-9-etilkarbazolui reaguojant su 2,2-di(4-metoksifenil)acetaldehidui, dalyvaujant \pm kamparo-10-sulfonrūgščiai, gauto enamino išeiga yra 64%. Kadangi reakcija vykdoma toluene, reakcijos metu susidaręs vanduo šalinamas naudojant Dino-Starko gaudyklę, taip pagreitinant norimo produkto formavimąsi. Gautas produktas gryninamas kristalizacijos būdu.

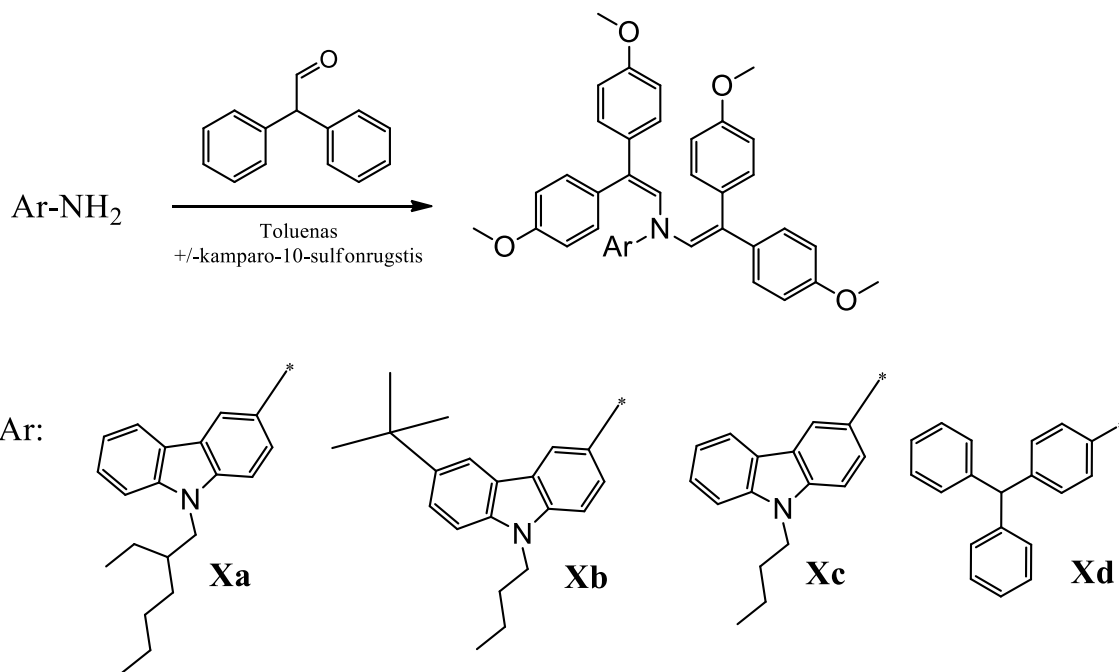
TGA analizės metu nustatyta, kad junginys pasižymi aukštu terminiu stabilumu, jo skilimo temperatūra lygi $380 \text{ }^\circ\text{C}$.

Junginio 9 praskiesto THF tirpalo UV-VIS spinduliuotės spektras platus, iki 440 nm , o λ_{max} išsidėsto intervale $248\text{-}405 \text{ nm}$.

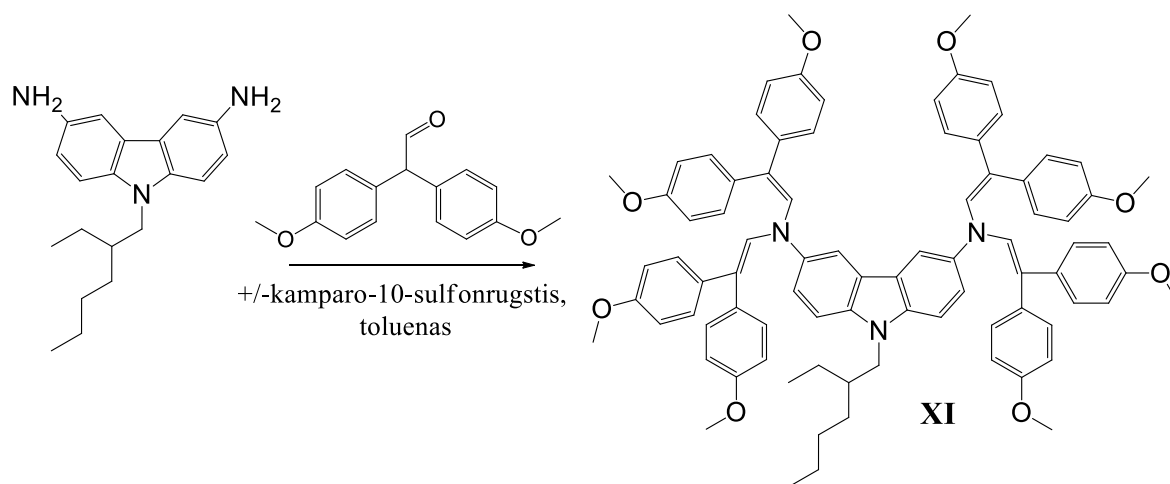
Siekiant organines medžiagas naudoti skylių pernašai svarbu nustatyti jų kietosios būsenos jonizacijos potencialus. Enamino IX jonizacijos potencialas išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu yra lygus $5,01 \text{ eV}$.

Krūvio pernašos savybės tirtos lėkio trukmės metodu (TOF). Šis enaminas pasižymi pakankamai gera krūvininkų pernaša. Esant elektros lauko stipriui $6,4 \times 10^5 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$, skylių dreifinis judris yra $1,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Ta pati mokslininkų grupė susintetino naujus enaminus Xa, Xb, Xc ir Xd, kurių struktūra panaši į prieš tai aptarto junginio IX struktūrą [21]. Gautų junginių išeigos svyruoja 47-57 proc. intervale. Pastarieji junginiai gryninti naudojant kolonėlinę chromatografiją.



1.12. pav. Junginių Xa - Xd sintezės schema



1.13. pav. Junginio XI sintezės schema

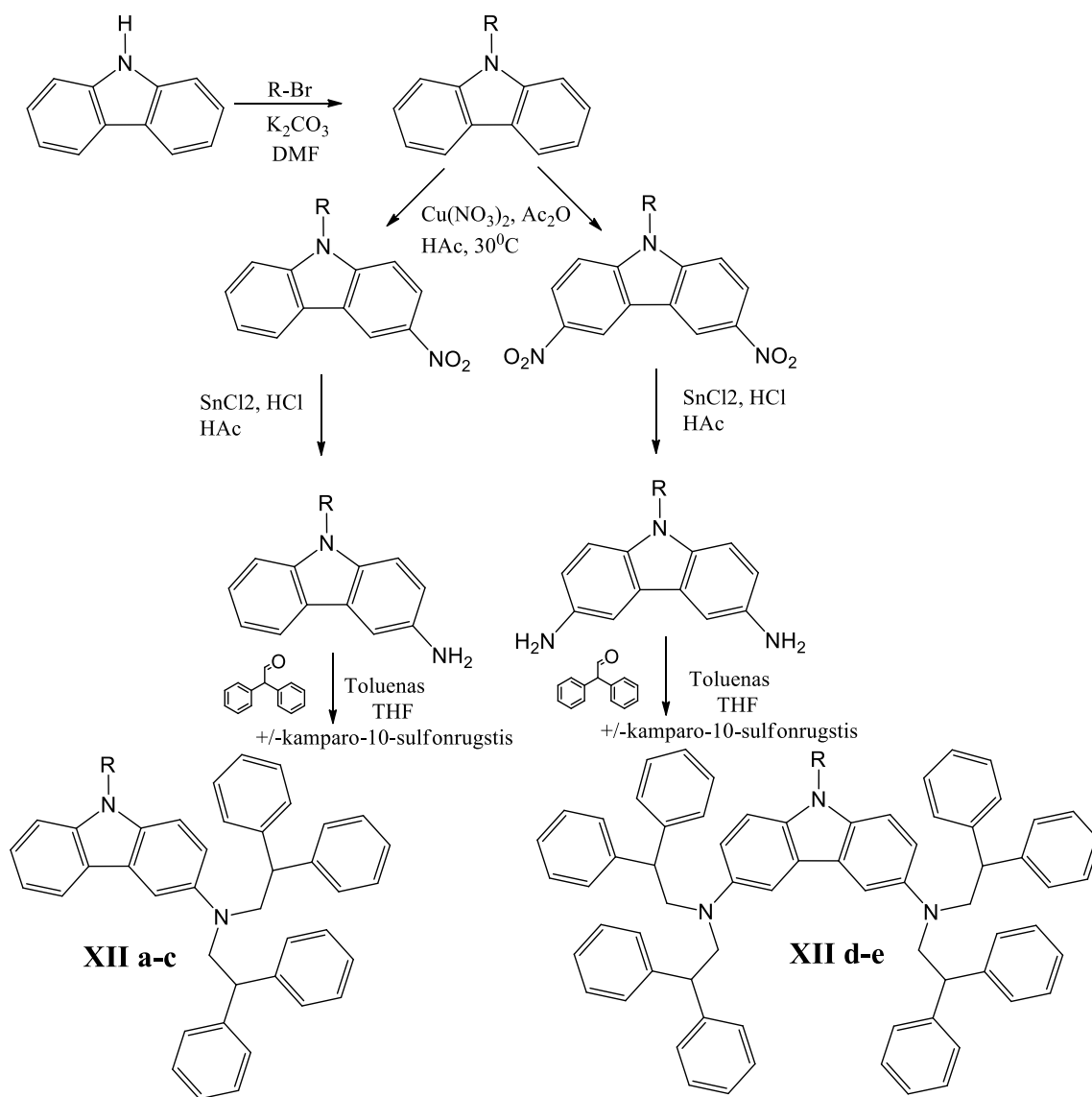
Visi susintetinti junginiai Xa, Xb, Xc ir Xd pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Jų 5% masės nuostoliai išsidėsto $370-449 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūrų intervale. TGA eksperimento metu užfiksuoti staigūs masės nuostoliai. Iš to matyti, kad šie junginiai sublimuojasi, o ne termiškai skyla. Tai reiškia, kad šių junginių sluoksniai gali būti lengvai formuojami vakuuminio užgarinimo metodu.

Jonizacijos potencialai išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu. Junginių Xa ir Xc, kurių pagrindą sudaro karbazolas su skirtingais alkil- fragmentais, I_p vertės yra artimos, atitinkamai 5,0 eV ir 4,97

eV. Junginys Xb, kurio pagrindą sudaro *tert*-butilokarbazolo fragmentas, pasižymi šiek tiek didesniu jonizacijos potencialu, lygiu 5,08 eV. Junginio Xd, kurio pagrindą sudaro trifenilaminas, jonizacijos potencialo vertė yra didžiausia ir siekia 5,11 eV. Junginio XI, kurio pagrindą sudaro karbazolo grupė, o sudėtyje yra didžiausias enamino fragmentų kiekis, pasižymi mažiausiu Ip, lygiu 4,93 eV.

Lėkio trukmės metodu išmatuoti junginių X a-d ir XI krūvininkų judriai yra $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ eilės, esant silpnam elektros laukui. Nustatyta, kad pakeitus karbazolo fragmentą į trifenilaminą, krūvininkų judrių vertės ženkliai nepasikeitė. Enaminas XI su keturiomis enamino grupėmis pasižymi geriausiu krūvininkų judriu, siekiančiu $5,9 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$.

E. Puodžiukynaitė su kolegomis susintetino eilę (di)enaminų (XII a-e) turinčių karbazolo fragmentus, kurie pasižymi ypatingai geromis skylių pernašos savybėmis [22]. Jie buvo susintetinti vykdant kondensacijos reakcijas, analogiškai kaip ir prieš tai aptarti junginiai (1.14 pav.). Pradiniai aminai buvo susintetinti iš karbazolo, kelių pakopų reakcijų metu.



R: C₄H₉ (XIIa); C₆H₁₃ (XIIb); CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉ (XIIc,d); C₁₀H₂₁ (XIIe)

1.14. pav. Junginių XIIa-XIIe sintezės schema

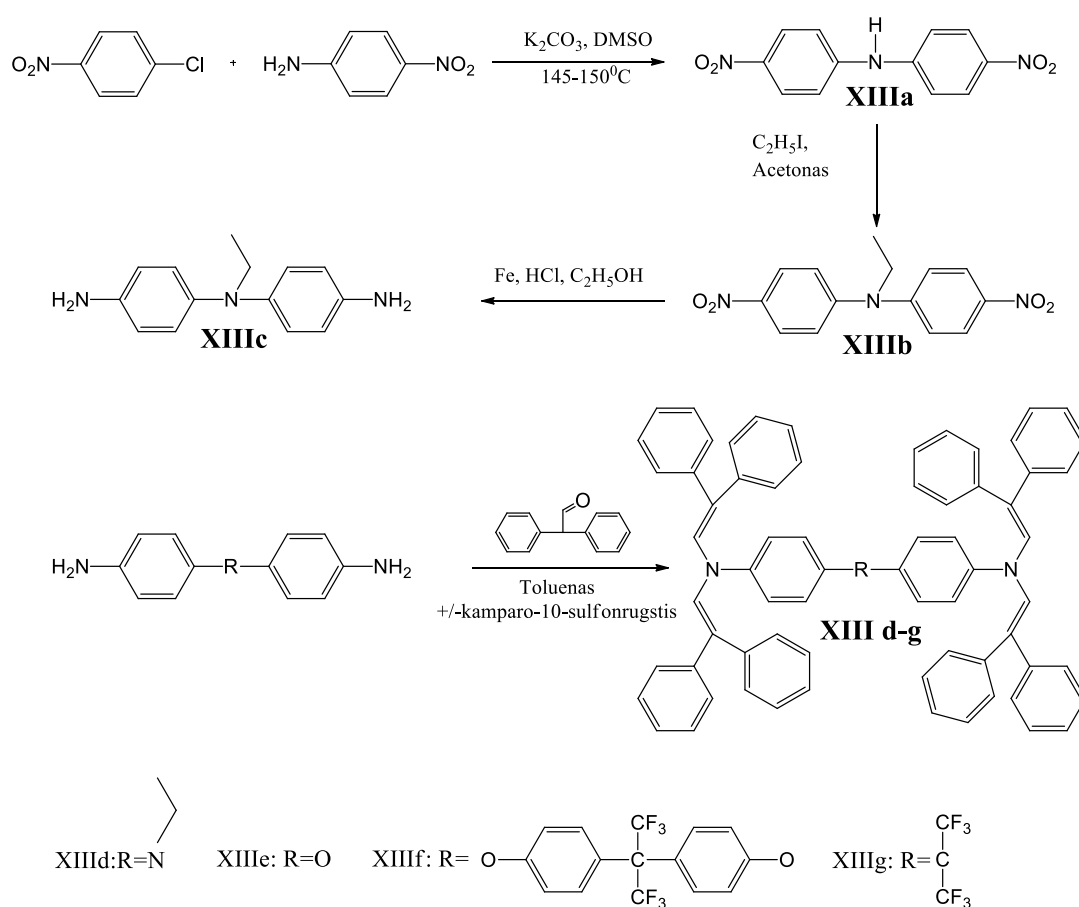
Naujai susintetinti di(enaminai) pasižymi geru terminiu stabilumu, o masės nuostoliai užfiksuoti esant temperatūrai aukštesnei kaip 370 °C. Šiems junginiams būdingas aukštesnis terminis stabilumas už karbazolo frangmetus turinčius hidrazonus, kurie yra laikomi efektyviais p-tipo puslaidininkiais [23].

Nustatyta, kad junginių XII a-e fluorescencijos spektrų profilis nepriklauso nuo sužadavimo bangos ilgio. Praskiesti junginių tirpalai išspinduliuoja šviesą mėlynos spalvos srityje. Emisijos spektro juostos plačios, λ_{\max} išsidėsto intervale tarp 430-448 nm.

Nustatytas junginių XIIb ir XIIc sluoksnių skylių dreifinis judris kambario temperatūroje siekia $2 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$, kai elektros laukas lygus 10^6 cm^{-1} , o esant stipresniam elektros laukui užfiksuotos reikšmės artimos $5 \times 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Junginių jonizacijos potencialai buvo matuojami elektronų fotoemisijos ore metodu. Junginių XIIa – XIIc, kurių pagrindą sudaro karbazolo grupė, o sudėtyje yra du enamino fragmentai, jonizacijos potencialai lygūs 5,15 eV, o junginių XIIId-XIIe, turinčių keturis enamino fragmentus, lygūs 4,98 eV. Junginių XIIId-XIIe, kurių sudėtyje yra daugiau enamino fragmentų, jonizacijos potencialų reikšmės yra žemesnės dėl efektyvesnės konjuguotosios sistemos, stabilizuojančios karbazolo fragmentus turinčių enaminių oksiduotą būseną. Svarbu, kad junginių XIIa-XIIe jonizacijos potencialų vertės yra artimesnės indžio alavo oksidui (ITO), kuris plačiai naudojamas kaip anodas elektroliuminescenciniuose prietaisuose.

E.Puodžiukynaitė susintetino anilino pagrindo enaminius, kurių pagrindą sudaro fenilaminas [16]. Sintezės schema pateikta 1.15 pav.



1.15. pav. Junginių XIIIa - XIIIg sintezės schema

Visi susintetinti enaminai (XIII a-g) pasižymi geru terminiu stabilumu. TGA eksperimento metu nustatyta, kad junginiai 5 % masės praranda esant aukštesnei nei 390 °C temperatūrai. DSK eksperimento metu nustatytos stiklėjimo temperatūros išsidėsto 135-154 °C intervale. Junginys XIIIe yra amorfinis, DSK termogamose užfiksuotas virsmas skystis-stiklas, kurio struktūroje yra du papildomi benzeno žiedai, kurie padidina amorfinės būsenos stabilumą.

Užrašyti junginių XIII d-g absorbcijos ir fluorescencijos spektrai. Sugerties spektrų juostos plačios, λ_{\max} išsidėsto 210-362 nm intervale. Emisijos juostos taip pat plačios, junginiai išspinduliuoja šviesą mėlynų bangų ilgo srityje, o λ_{\max} išsidėsto 422-446 nm intervale.

Junginių XIII d-g sluoksnių jonizacijos potencialas buvo išmatuotas fotoemisijos ore metodu. Atitinkamai nustatyti junginių jonizacijos potencialai yra 5,12, 5,48, 5,68, 5,70 eV. Junginių XIII d ir XIII e I_p yra mažesni, galimai dėl molekulių pagrindą sudarančiuose fragmentuose esančių elektronų donorinių N ir O heteroatomų, bei pagerinta π -konjuguotosios sistemos efektyvumą.

Krūvininkų judris, dėl riboto junginių tirpumo buvo išmatuotas tik junginiui XIII e, kuris pasižymi geriausiu tirpumu organiuose tirpikliuose. Esant $2 \times 10^6 \text{ V} \cdot \text{cm}^{-1}$ elektros laukui, kambario temperatūroje, junginio XIII e skylių dreifinis judris pakankamai aukštas ir lygus $2 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$.

Remiantis aptartais moksliniais tyrimais, galima teigti, kad trifenilamino bei karbazolilgrupės turintys enaminai pasižymi geromis terminėmis savybėmis bei gerais krūvininkų judriais, o tai yra pagrindiniai parametrai, kuriais turėtų pasižymėti junginiai, naudojami organinių puslaidininkių gamyboje.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso spektrai užrašyti Varian Unity Inova 300 MHz arba Bruker Avance III 400 MHz spektrometru. Bandinys BMR spektroskopijai – 15-30 mg/ml koncentracijos tiriamosios medžiagos tirpalas deuterintame organiniame tirpiklyje (pvz. chloroforme-*d*).

Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti Perkin-Elmer Spectrum GX II FT-IR System spektrometru 400-4000 cm^{-1} intervale.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Junginių terminis stabilumas tirtas termogravimetrinės analizės (TGA) metodu, Q50 (TA Instruments) aparatu. Medžiagos bandinys atvirame aliuminio oksido tiglyje kaitinamas 20 $^{\circ}\text{C}/\text{min}$ greičiu, azoto aplinkoje.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių faziniai virsmai tirti diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodu, Q2000 (TA Instruments) aparatu.

Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV)

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (THF) sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrofotometru.

Fluorescencinė spektroskopija

Bandinių tirpalų THF fluorescencijos spektrai užrašyti Perkin Elmer LS 55 spektrofotometru.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

Junginių elektrocheminiai tyrimai atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu naudojant μ -AUTOLAB Type III potenciostatą. Matavimai vykdomi trijų elektrodų celėje su lyginamuoju sidabro, darbinio stikliškosios anglies ir pagalbinio platinos elektrodu. Kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniame dichlormetane (0,1 M). Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas+ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą. Jonizacijos potencialas I_p^{CV} apskaičiuojamas pagal formulę $I_p (CV) = 4,8 + E_{pr. vs Fc}$, kur $E_{pr. vs Fc}$ yra oksidacinės kreivės pradžia lyginant su ferocenu, apskaičiuota iš pirmojo redokso ciklo.

Krūvininkų dreifinis judris nustatytas lėkio trukmės metodu. Paruošta daugiasluoksnė struktūra (ITO/tiriamas junginys/Al). Bandiniai matavimams paruošti vakuuminio būdu užgarinant 2–6 μm storio tiriamos medžiagos sluoksnį ant švaraus ITO padengto stiklinio pagrindo. Krūviai yra generuojami sluoksnio paviršiuje apšviečiant impulsais, kuriuos skleidžia lazeris Nd:YAG (impulso trukmė yra 25 ps, bangos ilgis 355 nm). Prijungus įtampą ir trumpu šviesos impulsu fotogeneravus krūvininkus stebimas jų perėjimo srovės impulsas, iš kurio trukmės t_t nustatomas krūvininkų judris

(skylių, kai apšviečiamas anodas). Talpinis zondas prijungiamas, kad padidintų elektrometro dažnį matuojant paviršiaus potencialo augimą dU/dt . Perdavimo trukmė t_t tiriamos medžiagos su transportuojančia medžiaga yra nustatoma iš kreivės užsilenkimo dU/dt perėjime dviguboje skalėje. Kitais atvejais, kai perėjimo srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Laidumo judris yra skaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_0 t_t$, čia: d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Lydimosi temperatūros buvo nustatytos naudojant Electrothermal MEL-TEMP aparatą.

Fotoemisijos metodas

Junginių sluoksnių jonizacijos potencialai (I_p^{ep}) nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Bandiniai buvo paruošti ištirpinus junginius THF, tirpalą liejant ant Al plokštelių, kurios padengtos $0,5 \mu\text{m}$ storio metilmetakrilato ir metaakrilinės rūšties kopolimero sluoksniu arba sluoksnių vaakuminio užgarinimo metodais.

2.2. Naudotos medžiagos

4-Nitroanilinas (Aldrich), $C_6H_6N_2O_2$, $\geq 99\%$

Jodbenzenas (Aldrich), C_6H_5I , 98%

Kalio karbonatas (Reachem), K_2CO_3 , 99%

Alavo (II) chloridas (Aldrich), $SnCl_2$, 98%

Acto rūgštis (Reachem), CH_3COOH , 99,9%

Druskos rūgštis (Reachem), HCl , 37%

1-jod-2-metoksibenzenas (Aldrich), C_7H_7IO , 98%

9*H*-karbazolas (Aldrich), $C_{12}H_9N$, $\geq 95\%$

1-chlor-4-nitrobenzenas (Aldrich), $C_6H_4ClNO_2$, 99%

3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolas (Aldrich), $C_{20}H_{25}N$, 97%

+/- kamparo-10-sulfonrūgštis (Aldrich), $C_{10}H_{16}O_4S$, 99%

2,2-difenilacetaldehidas (Aldrich), $(C_6H_5)_2CHCHO$, 97%

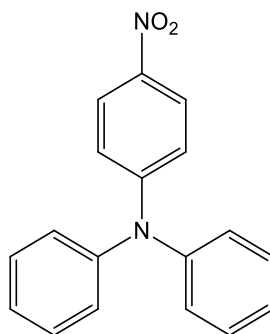
Varis (Aldrich), Cu , 99,9%

18-krauneteris-6 (Aldrich), $C_{12}H_{24}O_6$, 99%

Medžiagos buvo naudotos be papildomo gryninimo.

2.3. Eksperimentų aprašymas

4-Nitrotrifenilaminas (1a)



Junginys susintetintas pagal modifikuotą Ulmman metodiką. 1 g (7,24 mmol) 4-nitroanilino ir 3,25 g (15,93 mmol) jodbenzeno ištirpinama o-dichlorbenzene. Įdedama 6,80 g (49,23 mmol) kalio karbonato, 1,84 g (28,96 mmol) vario, 0,38 g (1,45 mmol) 18-krauneterio-6. Reakcija vykdoma 170 °C temperatūroje 12h. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 7:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys supilamas į vandenį ir ekstrahuojamas dichlormetanu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti geltonos spalvos kristalai.

Išeiga: 96 % (2,01 g).

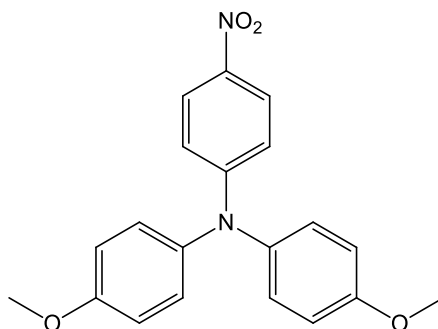
T_{lyd} = 143-145 °C, (lit. T_{lyd} = 141-142 °C [24]).

¹H BMR (300 MHz, CDCl₃) δ (m.d): 6,85 (d, J=9,3 Hz, 2H, Ar), 7,09-7,17 (m, 6H, Ar), 7,3 (t, J=7,8 Hz, 4H, Ar), 7,97 (d, J=9,3 Hz, 2H, Ar).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃) δ (m.d): 118,15, 125,47, 125,74, 126,53, 129,93, 139,79, 145,67, 153,72.

IR λ_{max} (cm⁻¹): 3041, 2878, 1579, 1486, 1311, 1284.

4,4'-dimetoksi-4''-nitrotrifenilaminas (2a)



Junginys susintetintas analogiškai kaip junginys 1a. 1 g (7,24 mmol) 4-nitroanilino ir 3,73 g (15,93 mmol) 4-jodanizolo ištirpinama o-dichlorbenzene. Įdedama 6,80 g (49,23 mmol) kalio karbonato, 1,84 g (28,96 mmol) vario ir 0,38 g (1,45 mmol) 18-krauneterio-6. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 4:1). Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti tamsiai geltoni kristalai.

Išeiga: 94 % (2,38 g).

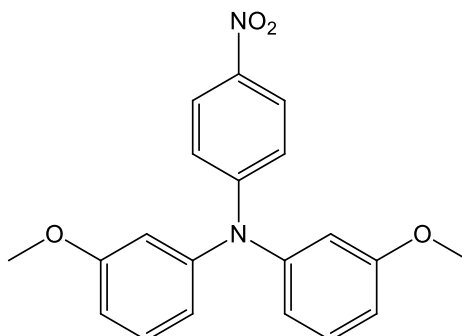
$T_{\text{lyd}} = 115\text{-}117\text{ }^{\circ}\text{C}$, (lit. $T_{\text{lyd}} = 135\text{ }^{\circ}\text{C}$ [25])

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,75 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 6,68 (d, $J=9,3$ Hz, 2H, Ar), 6,84 (d, $J=8,9$ Hz, 4H, Ar), 7,06 (d, $J=8,9$ Hz, 4H, Ar), 7,93 (d, $J=9,3$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 55,53, 115,23, 115,78, 125,60, 128,14, 138,06, 157,41, 168,56, 189,05.

IR λ_{max} (cm^{-1}): 3041, 2841, 1584, 1493, 1313, 1238.

3,3'-dimetoksi-4''-nitrotrifenilaminas (3a)



Junginys susintetintas analogiškai kaip junginys 1a. 1 g (7,24 mmol) 4-nitroanilino ir 3,73 g (15,93 mmol) 3-jodoanizolo ištirpinama o-dichlorbenzene. Įdedama 6,80 g (49,23 mmol) kalio karbonato, 1,84 g (28,96 mmol) vario ir 0,38 g (1,45 mmol) 18-krauneterio-6. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas:heksanas/etilacetatas, santykiu 7:1). Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti geltoni kristalai.

Išeiga: 93 % (2,35 g).

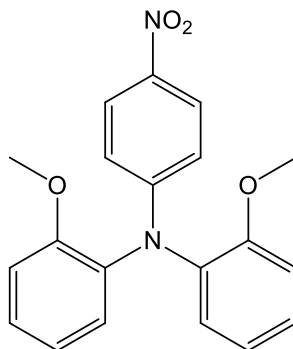
$T_{\text{lyd}} = 137\text{-}140\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,69 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 6,64 (t, $J=2,2$ Hz, 2H, Ar), 6,66-6,71 (m, 4H, Ar), 6,88 (d, $J=9,3$ Hz, 2H, Ar), 7,20 (t, $J=8,1$ Hz, 2H, Ar), 7,97 (d, $J=9,3$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 55,3, 111,1, 112,4, 118,6, 118,7, 125,4, 130,5, 146,7, 160,8.

IR λ_{max} (cm^{-1}): 3041, 2839, 1576, 1484, 1317, 1297.

2,2'-dimetoksi-4''-nitrotrifenilaminas (4a)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1a. 1 g (7,24 mmol) 4-nitroanilino ir 3,73 g (15,93 mmol) 2-jodanizolo ištirpinama o-dichlorbenzene. Įdedama 6,80 g (49,23 mmol) kalio karbonato, 1,84 g (28,96 mmol) vario ir 0,38 g (1,45 mmol) 18-krauneterio-6. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas 4:1). Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti geltoni kristalai.

Išeiga: 93 % (2,35 g).

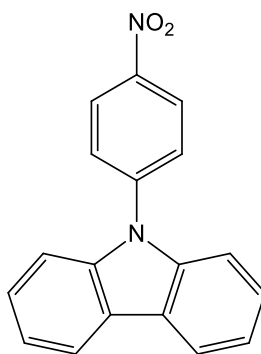
$T_{lyd} = 141-143\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR: (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,70 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 6,35 (d, $J=9,3$ Hz, 2H, Ar), 6,89 (td, $J=7,6$ Hz, $J=1,2$ Hz, 2H, Ar), 6,88 (d, $J=7,6$ Hz, 2H, Ar), 7,19-7,26 (m, 4H, Ar), 7,92 (d, $J=9,4$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 55,66, 112,51, 113,53, 121,57, 125,41, 128,46, 129,84, 132,83, 138,61, 153,65, 155,57.

IR λ_{max} (cm^{-1}): 3041, 2833, 1581, 1488, 1300, 1269.

9-(4-nitrofenil)-9H-karbazolas (5a)



1g (5,98 mmol) karbazolo ir 1,41 g (8,97 mmol) 1-chlor-4-nitrobenzeno ištirpinama dimetilsulfoksido. Įdedama 3,31 g (23,92 mmol) kalio karbonato. Reakcija vykdoma $150\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, 12 val. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/toluenas, 4:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, ekstraktas džiovinamas Na_2SO_4 , tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas iškristalintas iš etilacetato. Gauti geltoni kristalai.

Išeiga: 92 % (1,58 g).

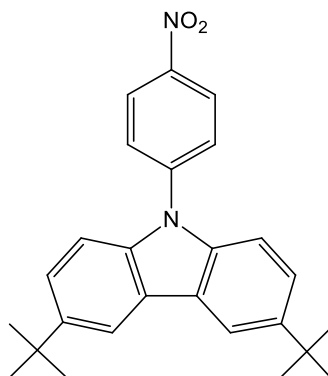
$T_{lyd} = 200-203\text{ }^{\circ}\text{C}$, ($T_{lyd} = 208-209\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 7,28 (t, $J=7,3$ Hz, 2H, Ar), 7,35 – 7,45 (m, 4H, Ar), 7,74 (d, $J=8,9$ Hz, 2H, Ar), 8,08 (d, $J=7,7$ Hz, 2H, Ar), 8,42 (d, $J=8,9$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 109,63, 120,65, 121,23, 124,18, 125,56, 126,49, 126,77, 139,87.

IR λ_{max} (cm^{-1}): 3051, 1594, 1480, 1317.

3,6-di-*tret*-butil-9-(4-nitrofenil)-9H-karbazolas (6a)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 5a. 1 g (3,58 mmol) 3,6-di-*tret*-butil-9H-karbazolo ir 0,85 g (5,37 mmol) 1-chlor-4-nitrobenzeno ištirpinama dimetilsulfoksido. Įdedama 1,98g (14,31 mmol) kalio karbonato. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas, 7:1). Produktas iškristalintas iš heksano/dichlormetano (4:1). Gauti geltoni kristalai.

Išeiga: 90 % (1,29 g).

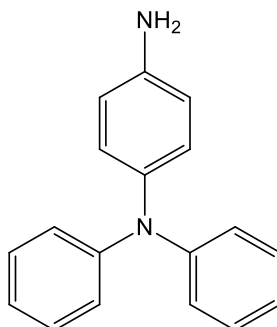
$T_{lyd} = 234-236\text{ }^{\circ}\text{C}$, (lit. $T_{lyd} = 236-237\text{ }^{\circ}\text{C}$ [26]).

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 1,40 (s, 18H), 7,35-7,45 (m, 4H, Ar), 7,71 (d, $J=8,9$ Hz, 2H, Ar), 8,06 (d, $J=1,3$ Hz, 2H, Ar), 8,39 (d, $J=8,9$ Hz, 2H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 31,93, 34,82, 109,19, 116,61, 124,14, 124,30, 125,52, 126,03, 138,14, 144,39.

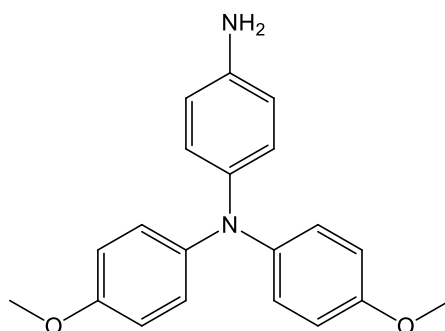
IR λ_{max} (cm^{-1}): 3040, 2952, 1592, 1471, 1322.

4-Aminotrifenilaminas (1b)



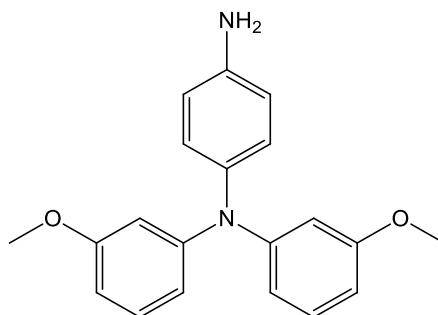
1g (3,84 mmol) junginio 1a ištirpinama 17 ml ledinėje acto rūgštyje. Įpilama 1,4 ml HCl. Porcijomis sudedama 3,27 g (17,22 mmol) SnCl₂. Reakciją vykdoma 90 min, 110 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 4:1). Pasibaigus reakcijai, kolbos turinys pilamas į šaltą vandenį ir neutralizuojamas 20 % NaOH tirpalu. Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas Na₂SO₄, tirpiklis nudistiliuojamas. Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekančiai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

4,4'-dimetoksi-4''-aminotrifenilaminas (2b)



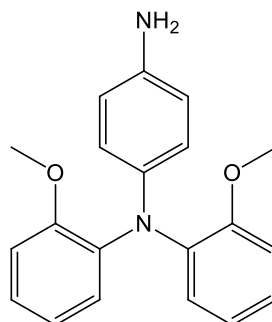
Susintetintas analogiškai kaip junginys 1b. 1g (2,85 mmol) junginio 2a ištirpinama 17 ml ledinėje acto rūgštyje. Įpilama 1,4 ml HCl. Porcijomis sudedama 2,70 g (14,27 mmol) SnCl₂. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 4:1). Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekančiai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

3,3'-dimetoksi-4''-aminotrifenilaminas (3b)



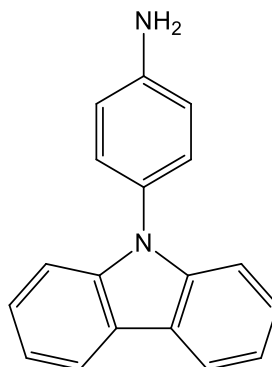
Susintetintas analogiškai kaip junginys 1b. 1 g (2,85 mmol) junginio 3a ištirpinama 17 ml acto rūgšties. Įpilama 1,4 ml HCl. Suberiama 2,70 g (14,27 mmol) SnCl₂. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas 2:1). Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekančiai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

2,2'-dimetoksi-4''-aminotrifenilaminas (4b)



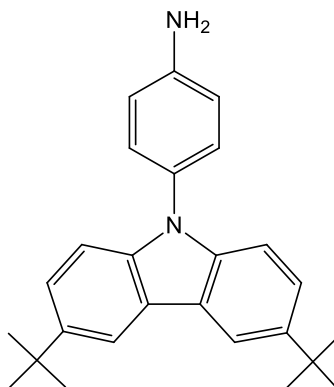
Junginys susintetintas analogiškai kaip junginys 1b. 1 g (2,85 mmol) junginio 4a ištirpinama 17 ml acto rūgšties. Įpilama 1,4 ml HCl. Suberiama 2,70 g (14,27 mmol) SnCl₂. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/acetonas, santykiu 2:1). Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekančiai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

9-(4-aminofenil)-9H-karbazolas (5b)



Junginys susintetintas analogiškai kaip junginys 1b. 1 g (3,47 mmol) junginio 5a ištirpinama 17 ml acto rūgšties. Įpilama 1,4 ml HCl. Suberiama 3,29 g (17,34 mmol) SnCl₂. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas, 5:1). Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekančiai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

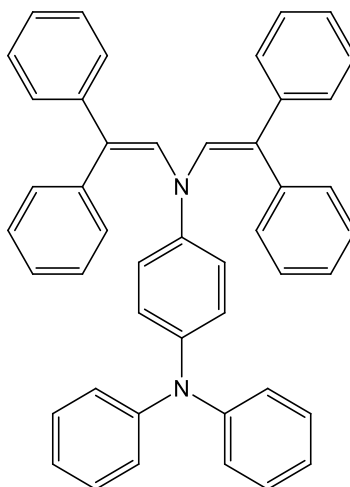
3,6-di-*tert*-butil-9-(4-aminofenil)-9H-karbazolas (6b)



Junginys susintetintas analogiškai kaip junginys 1b. 1 g (2,45 mmol) junginio 6a ištirpinama 17 ml acto rūgšties. Įpilama 1,4 ml HCl. Suberiama 2,37 g (12,48 mmol) SnCl₂. Reakcijos eiga sekama

plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas, 5:1). Gauta rusva, dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo identifikuota. Junginys sekanciai reakcijai naudotas be papildomo valymo.

4-[N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]-trifenilaminas (1)



1 g (3,84 mmol) junginio 1b ištrypinama toluene. Medžiagai ištirpus, sudedama 0,45 g (1,92 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgštis ir sulašinama 2,03 g (10,33 mmol) 2,2 – difenilacetaldehido. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje apie 2 val. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 2:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys supilamas į metanolį. Gauta medžiaga perkristalinama iš tirpiklių mišinio tetrahidrofuranas/metanolis (1:10). Gauti šviesiai gelsvos spalvos kristalai.

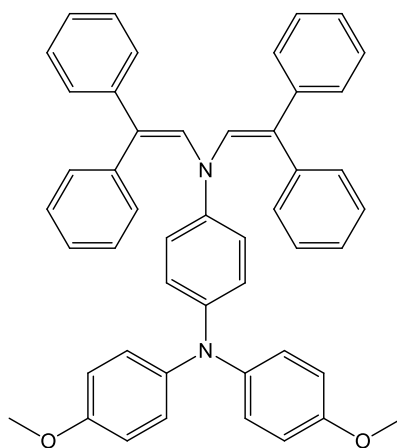
Išeiga: 72 % (1,70 g).

$T_{lyd} = 228-230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR (300 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 5,89 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6,49 (d, 4H, $J = 6,63\text{ Hz}$, Ar), 6,95-7,13 (m, 20H, Ar), 7,21-7,32 (m, 10H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 118,69, 122,42, 123,58, 126,46, 126,85, 127,32, 127,87, 127,94, 128,73, 129,40, 129,90, 131,50, 140,28, 141,75, 142,59, 148,22.

{[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-4,4'-dimetoksifenilaminas (2)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1. 1 g (2,85 mmol) junginio 2b ištirpinama toluene. Sudedama 0,33 g (1,43 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgšties ir sulašinama 1,68 g (8,56 mmol) 2,2-difenilacetaldehido. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 10:1). Gauta medžiaga perkristalinama iš tirpiklių mišinio tetrahidrofuranas/metanolis (1:10). Gauti geltonos spalvos kristalai.

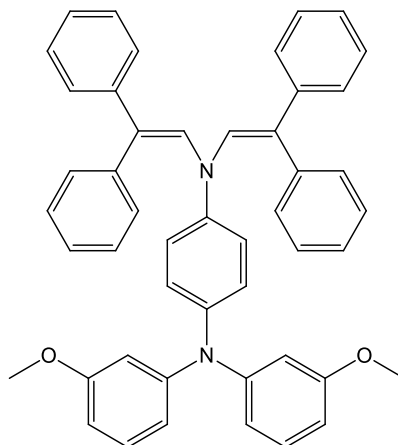
Išeiga: 70 % (1,35 g).

$T_{lyd} = 230-233\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,77 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 5,87 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6,49 (d, 4H, $J = 6,5$ Hz, Ar), 6,79 (d, 4H, $J = 9,0$ Hz, Ar), 6,95 (s, 4H, Ar), 7,00-7,30 (m, 20H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 55,79, 114,87, 118,67, 123,67, 125,64, 125,79, 126,79, 127,27, 127,87, 128,57, 128,73, 129,29, 129,45, 129,93, 130,36, 132,72, 136,58, 140,18, 140,39, 141,84, 155,52.

{[4-*N,N*-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-3,3'-dimetoksifenilaminas (3)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1. 1 g (2,85 mmol) junginio 3b ištirpinama toluene. Sudedama 0,33 g (1,43 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgšties ir sulašinama 1,68 g (8,56 mmol) 2,2-difenilacetaldehido. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 10:1). Gauta medžiaga perkristalinama iš tirpiklių mišinio tetrahidrofuranas/metanolis (1:10). Gauti geltonos spalvos kristalai.

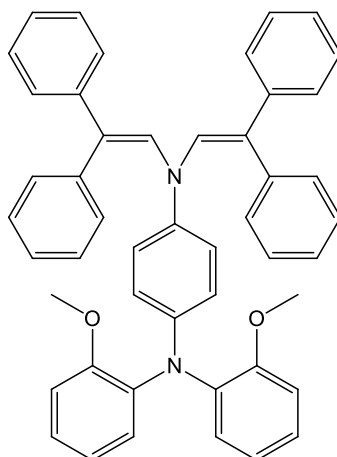
Išeiga: 66 % (1,27 g).

$T_{lyd} = 228-230\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR: (400 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,73 (s, 6H, $-\text{OCH}_3$), 5,89 (s, 2H, $-\text{CH}=\text{C}-$), 6,48-6,55 (m, 6H, Ar), 6,63-6,69 (m, 4H, Ar), 6,98-7,16 (m, 16H, Ar), 7,29-7,34 (m, 6H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 55,55, 107,57, 109,78, 116,25, 118,60, 126,89, 126,98, 127,38, 127,89, 127,96, 128,77, 129,22, 129,90, 129,99, 131,66, 140,30, 141,75, 142,06, 142,26, 149,36, 160,66.

{[4-*N,N*-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-2,2'-dimetoksidifenilaminas (4)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1. 1 g (2,85 mmol) junginio 4b ištirpinama toluene. Sudedama 0,33 g (1,43 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgšties ir sulašinama 1,68 g (8,56 mmol) 2,2-difenilacetaldehido. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/tetrahidrofuranas 10:1). Gauta medžiaga perkristalinama iš tirpiklių mišinio tetrahidrofuranas/metanolis (1:10). Gauti geltonos spalvos kristalai.

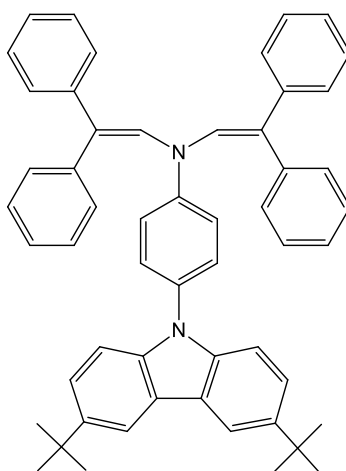
Išeiga: 71 % (1,37 g).

$T_{lyd} = 230-233\text{ }^{\circ}\text{C}$.

^1H BMR: (400 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 3,68 (s, 6H, -OCH₃), 5,85 (s, 2H, -CH=C-), 6,45-6,19 (m, 4H, Ar), 6,63-6,66 (m, 2H, Ar), 6,86-6,93 (m, 6H, Ar), 7,01-7,16 (m, 16H, Ar), 7,23-7,29 (m, 6H, Ar).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3) δ (m.d): 56,21, 113,27, 118,41, 119,04, 121,49, 125,88, 126,60, 127,12, 127,80, 127,89, 128,44, 128,65, 129,75, 129,95, 130,58, 136,32, 138,69, 140,55, 142,03, 144,15, 155,38.

3,6-di-*tret*-butil-9-{{[4-*N,N*-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-9*H*-karbazolas (5)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1. 1 g (2,70 mmol) junginio 5b ištirpinama toluene. Temperatūra pakeliama iki 110 $^{\circ}\text{C}$, sudedama 0,31 g (0,14 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgšties ir sulašinama 1,59 g (8,10 mmol) 2,2-difenilacetaldehido. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne

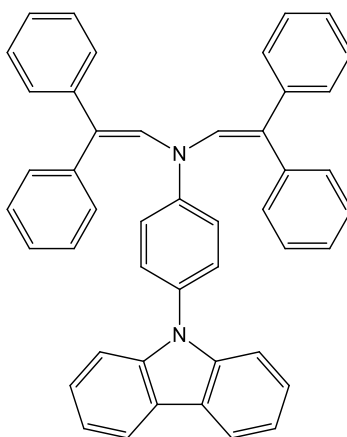
chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 7:1). Gauta medžiaga perkristalinama iš metanolio. Gauti šviesiai gelsvos spalvos kristalai.

Išeiga: 68 % (1,33 g).

$T_{lyd} = 190-192\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ (m.d): 1,42 (s, 18H -C(CH $_3$) $_3$), 6,02 (s, 2H, -CH=C-), 6,49 (d, J=6,9 Hz, 4H, Ar), 7,05-7,9 (m, 10H, Ar), 7,31 (d, J=8,6 Hz, 4H, Ar), 7,36-7,42 (m, 6H, Ar), 7,48 (dd, J=8,7 Hz; J=1,6 Hz, 2H, Ar), 7,54 (d, J=8,7 Hz, 2H, Ar), 8,28 (d, J=1,3 Hz, 2H, Ar).

9-[[4-*N,N*-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil]-9*H*-karbazolas (6)



Sintetinamas analogiškai kaip junginys 1. 1 g (3,87 mmol) junginio 6b ištirpinama toluene. Temperatūra pakeliama iki 110 $^{\circ}\text{C}$, sudedama 0,45 g (1,94 mmol) \pm kamparo-10-sulfonrūgštis ir sulašinama 2,28 g (11,61 mmol) 2,2-difenilacetaldehido. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: heksanas/etilacetatas 7:1). Gauta medžiaga perkristalinama iš tolueno. Gauti šviesiai gelsvos spalvos kristalai.

Išeiga: 63 % (1,50 g).

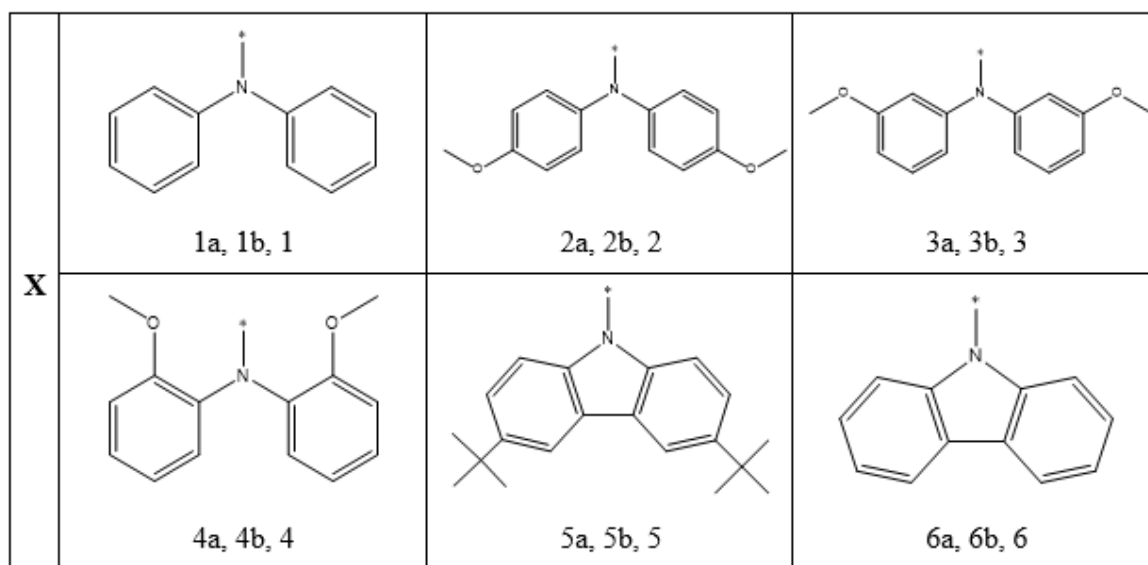
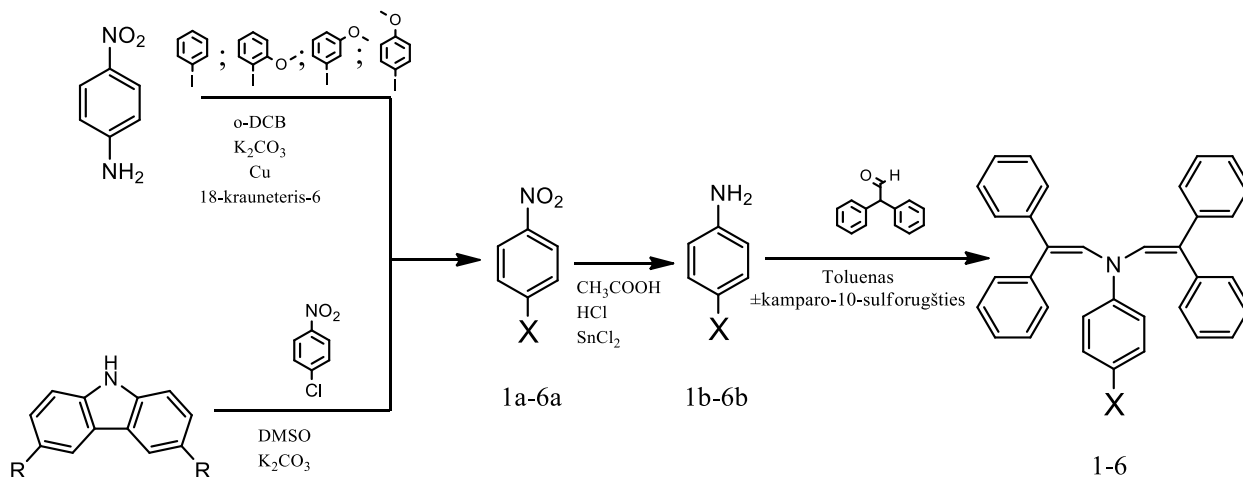
$T_{lyd} = 307-310\text{ }^{\circ}\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, DMSO- d_6) δ (m.d): 6,03 (s, 2H, -CH=C-), 6,49 (d, J=7,9 Hz, 4H, Ar), 7,07-7,18 (m, 10 H), 7,26-7,49 (m, J=8,6 Hz, 4H), 7,36-7,42 (m, 6H), 7,48 (dd, J=8,7 Hz; J=1,6 Hz, 2H), 7,54 (d, J=8,7 Hz, 2H), 8,28 (d, J=1,3 Hz, 2H).

3. Rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Sintezė

Fenilkarbazolo ar trifenilamino dariniai turintys du difeniletetilfragmentus susintetinti atlikus trijų pakopų sintezę (3.1.1 pav.).



3.1.1. pav. Junginių 1-6 sintezės schema

Pirmojoje sintezės stadijoje gauti tarpiniai nitrogrupės turintys dariniai. Trifenilamino dariniai turintys nitro grupes buvo susintetinti pagal modifikuotą Ulmman metodiką [27], prie 4-nitroanilino prijungiant atitinkamą jodanizolą ar jodbenzeną, kaip tipriklį naudojant *o*-dichlorbenzeną, taip pat reakcijoje naudojant 18-krauneterį-6, varį bei K_2CO_3 . Reakcija buvo vykdoma 170 °C. Karbazolo darniai turintys nitro grupes gauti atlikus elektrofilinio prijungimo reakciją, karbazolui reaguojant su chlornitrobenzenu, reakciją vykdant 150 °C dimetilsulfoksido, naudojant K_2CO_3 . Trifenilamino dariniai turintys nitro grupes buvo iškristalinti.

Antrosios sintezės stadijoje buvo vykdoma gautų nitro darinių redukcija, reakcijas vykdant acto rūgštyje, panaudojant alavo (II) chloridą ir druskos rūgštį. Visi sintetinamų aromatinių aminių reakcijų mišiniai buvo ekstahuojami etilacetatu ir naudoti sekančioje reakcijoje be papildomo valymo. Gauti

atitinkami amino dariniai panaudoti enaminų gavimui vykdant kondensacijos reakciją naudojant 2,2-difenilacetaldehidą, dalyvaujant rūgštiniam katalizatoriui. Junginiai 1-6 buvo iškristalinti.

Visų vykdomų reakcijų eiga buvo sekama plonasluoksne chromatografija. Gautų junginių, išskyrus aromatinis aminos, struktūros buvo patvirtintos ^1H , ^{13}C BMR, IR ir masių spektroskopijos metodais.

3.2. Terminės savybės

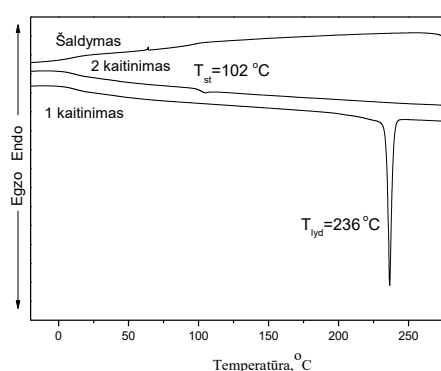
Susintetintų junginių terminės savybės buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termoravimetrinės analizės (TGA) metodais. Susintetintų junginių terminės savybės pateikiamos 3.2.1 lentelėje.

3.2.1. lentelė. Junginių terminės savybės

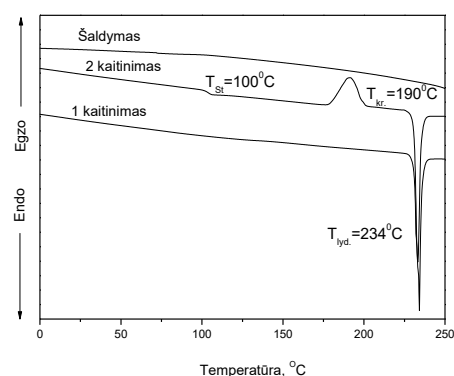
Junginys	$T_{\text{lyd}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{st}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{kr}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{des-5\%}}, ^\circ\text{C}$
1	233 ^{*,**} , 226 [*] , 241 [*]	104	176	356
2	236	102	-	357
3	231	87	-	371
4	234	100	190	362
5	195	147	-	385
6	314	-	268	371

T_{lyd} – lydymosi temperatūra, T_{st} – stiklėjimo temperatūra, T_{kr} – kristalizacijos temperatūra, $T_{\text{des-5\%}}$ - 5% masės nuostoliai, * - antras kaitinimas, ** - pirmas kaitinimas.

Visi susintetinti junginiai išskirti kaip kristalinės medžiagos. DSK eksperimento metu nustatyta, kad junginių 1-6 lydymosi temperatūros yra intervale nuo 195 iki 314 $^\circ\text{C}$. Junginių 1-4, turinčių trifenilamino fragmentą lydymosi temperatūros yra panašios ir svyruoja 231-236 $^\circ\text{C}$ intervale. Junginio 6, turinčio labiau suvaržytą karbazolo fragmentą lydymosi temperatūra yra aukštesnė ir siekia 314 $^\circ\text{C}$. Junginio 5, kai prie karbazolo fragmento 3,6 padėtyse prijungti tret-butilo pakaitai, lydymosi temperatūra yra mažiausia ir siekia 195 $^\circ\text{C}$.

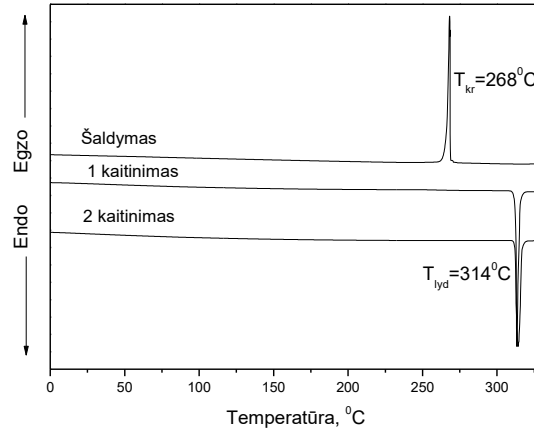


3.2.1. pav. Junginio 2 termograma



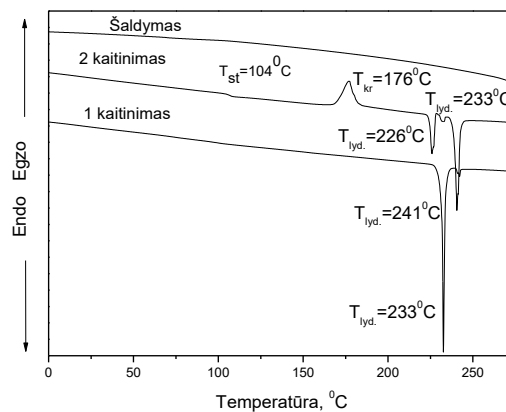
3.2.2. pav. Junginio 4 termograma

Visi susintetinti junginiai, išskyrus junginį 6, sudaro molekulinis stiklus. Junginys 6 yra kristalinis. DSK eksperimento metu, šaldant bandinį jis kristalizuojasi 268 $^\circ\text{C}$ temperatūroje (3.2.1 pav).



3.2.3. pav. Junginio 6 termograma

Junginių 1-5 lydalus atšaldžius medžiagos amorfizuojasi t.y. tampa stiklais. Visais atvejais antrojo DSK kaitinimo metu stebimas endoterminis virsmas „stiklas-skystis“ 87-147 °C temperatūru intervale. Junginių 1 ir 4 stiklai nėra morfologiškai stabilūs, toliau kaitinant bandinius jie išsikristalina, atitinkamai 176 ir 190 °C temperatūrose. Junginys 1 pasižymi polimorfizmu, DSK antro kaitinimo termogramoje užfiksuotos trys endoterminės lydimosi smailės, atitinkamai esant 226 °C, 233 °C bei 241 °C temperatūroms (3.2.2 pav).



3.2.4. pav. Junginio 1 termograma

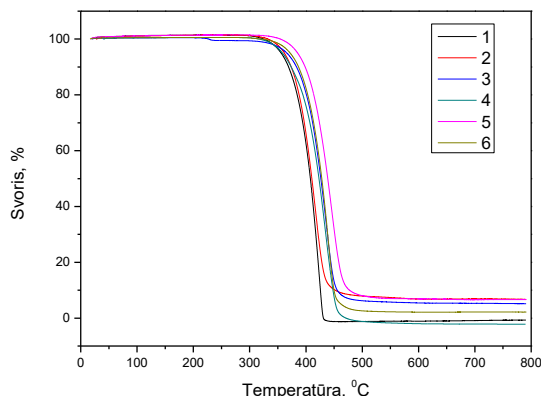
Junginių 2, 3 ir 5 stiklai yra morfologiškai stabilūs, toliau kaitinant bandinius kristalizacijos ar lydimosi smailių nebuvo užfiksuota.

Junginių su trifenilamino fragmentu stiklėjimo temperatūros yra panašios. Pastebėta, kad junginių su metoksipakaitais stiklėjimo temperatūros yra šiek tiek žemesnės ir priklauso nuo jų padėties trifenilamino fragmente. Tuo tarpu junginio 5 su tret-butilo pakaitais stiklėjimo temperatūra yra ženkliai aukštesnė.

Termogravimetrinės analizės metodu (TGA) buvo nustatyta, kad susintetintiems junginiams būdinga vienos stadijos terminė destrukcija ir aukštas terminis stabilumas. Visų junginių 5% masės nuostoliai svyruoja 356-385 °C intervale.

Molekulės suvaržymas turi įtakos lydimosi temperatūrai, tačiau destrukcijos temperatūrai didelės įtakos neturi.

Visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs, juos galima naudoti formuojant sluoksnius vakuuminio užgarinimo metodu.



3.2.5. pav. Junginių TGA kreivės

3.3. Fotofizikinės savybės

Užrašyti junginių 1-6 (10^{-4} M) UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai. Rezultatai pateikti lentelėje.

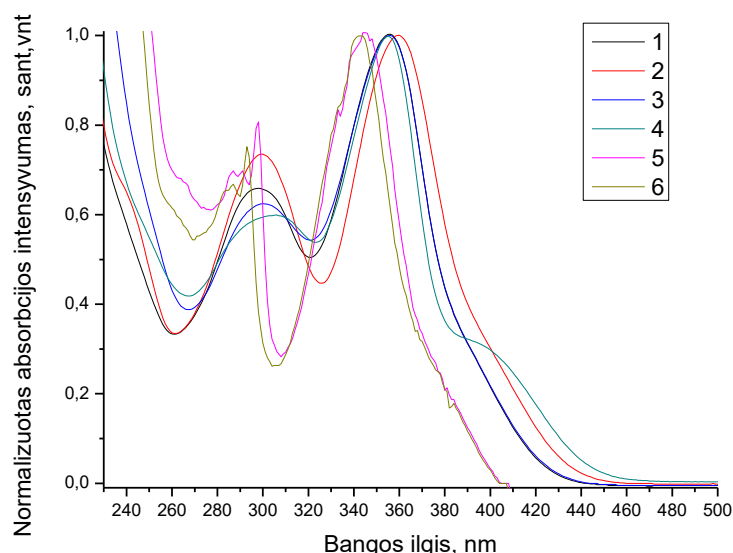
3.3.1. lentelė. Junginių 1-6 fotofizikinės savybės.

Junginys	λ_F^{max} (tirpalas THF), nm	λ_F^{max} (sluoksnis), nm	λ_{abs}^{max} , nm
1	494	507	298, 355
2	510	510	299, 360
3	495	495	301, 356
4	518	504	305, 355
5	450, 478	470	286,293,343
6	418, 480	477	290, 298, 345

λ_F^{max} – fluorescencijos spektrų maksimumo bangos ilgis;

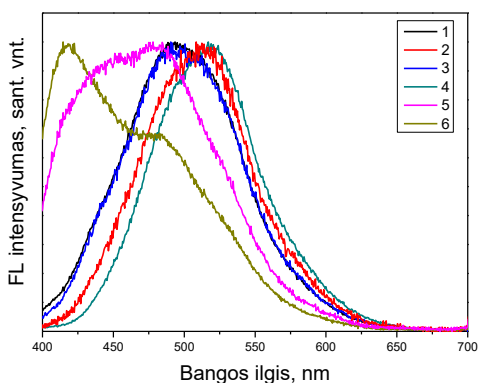
λ_{abs}^{max} – absorbcijos spektrų maksimumo bangos ilgis.

UV spektrų poslinkis priklauso nuo chromoforų prie kurių prijungti difeniletetilpakaitai. Junginių 1-4 turinčio trifenilamino fragmentą ilgabangis absorbcijos maksimumas bei absorbcijos juostos kraštas yra batochromiškai pasislinkę lyginant su junginių 5-6, turinčių karbazolo fragmentą, atitinkamais absorbcijos spektrais.

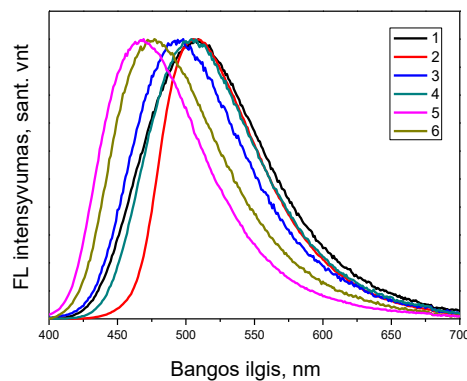


3.3.1. pav. Junginių 1-6 praskiestų tirpalų normalizuoti absorbcijos spektrai

Susintetintų junginių fluorescencijos spektrai buvo užrašyti iš praskiestų tirpalų bei paruošus sluoksnius tirpalų liejimo būdu. Visi junginiai fluorescuoja mėlynoje regimosios spinduliuotės spektro srityje. Junginių 1-6 praskiestų THF tirpalų emisijos maksimumai išsidėsto 418-518 nm intervale, o sluoksnių 470-507 nm intervale. Junginių 5-6 praskiestų tirpalų THF fluorescencijos emisijos smailės plačios, su dviem maksimumais, dėl galimai susidariusios intramolekulinės krūvio pernašos.



3.3.2. pav. Junginių 1-6 praskiestų tirpalų THF fluorescencijos spektrai



3.3.3. pav. Junginių 1-6 vaakuminio užgarinimo būdu paruoštų sluoksnių fluorescencijos spektrai

3.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Susintetintų junginių 1-6 elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu bei apskaičiuotos energetinių lygmenų vertės. Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą. Junginių 1-6 CV kreivės pateiktos 3.4.1 pav ir 3.4.2 pav, o gautos reikšmės 3.4.1 lentelėje.

3.4.1. lentelė. Junginių 1-6 elektrocheminės sąvybės

Junginys	$E_g^{opt, a}$ eV	$E_{1/2 vs FC}$, V	$I_p^{sp, b}$ eV	$I_p^{cv, c}$ eV	$EA^{cv, d}$ eV
1	2,84	-0,02	5,60	4,78	1,95
2	2,72	-0,04	5,40	4,76	2,03
3	2,84	0,08	5,65	4,88	2,04
4	2,69	-0,01	5,60	4,79	2,10
5	3,10	0,35	5,72	5,15	2,05
6	3,10	0,39	5,63	5,19	2,09

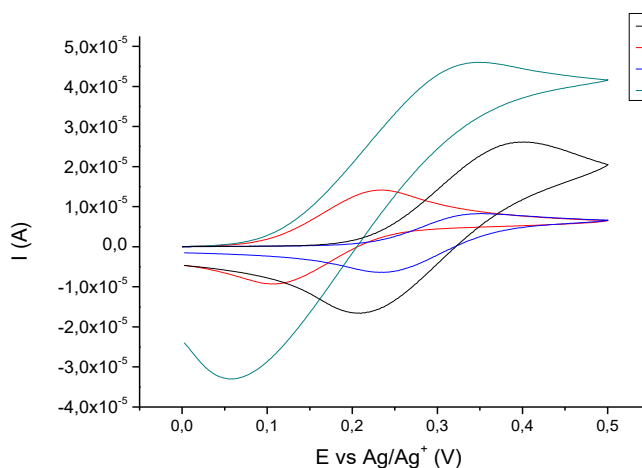
a – Draustinės juostos plotis, nustatytas iš absorbcijos spektro krašto.

b – Jonizacijos potencialas išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu.

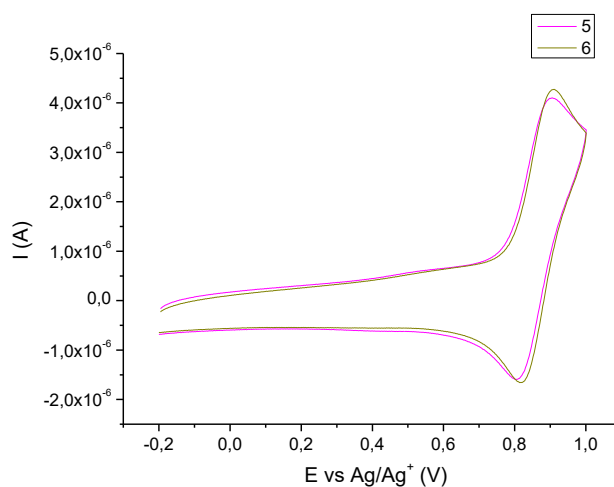
c – Jonizacijos potencialas apskaičiuotas pagal formulę: $I_{pcv} = 4,8 + E_{1/2 vs FC}$.

d – Giminingumas elektronui apskaičiuotas pagal formulę $EA^{cv} = I_p^{cv} - E_g^{opt}$.

Visi junginiai sudaro stabilus katijonradikalus ir pasižymi grįžtama oksidacija. Apskaičiuotos jonizacijos potencialo (I_p^{cv}) ir giminingumo elektronui (EA) reikšmės. Junginių 1-4 turinčių trifenilamino fragmentus jonizacijos potencialo reikšmės yra artimos ir išsidėsto 4,76-4,88 eV intervale. Junginių 5-6 turinčių karbazolo fragmentus jonizacijos potencialų reikšmės yra aukštesnės ir yra atitinkamai 5,15 ir 5,19 eV. Enaminų giminingumo elektronui reikšmės apskaičiuotos iš I_p^{cv} ir absorbcijos juostos krašto (E_g^{opt}) bei išsidėsto intervale nuo 1,95 eV iki 2,10 eV.



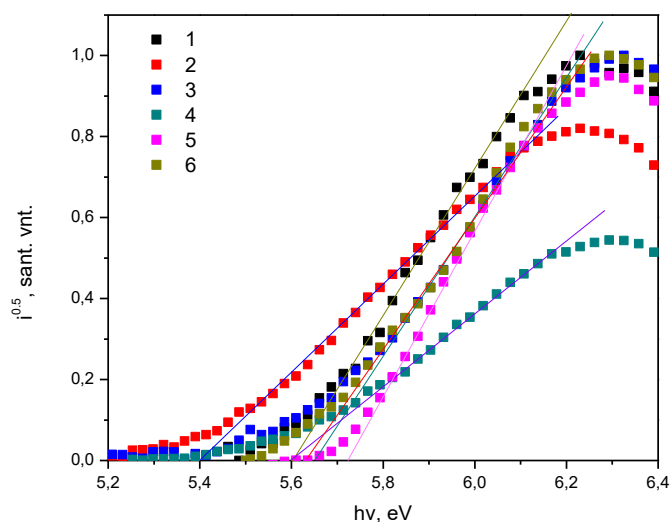
3.4.1. pav. Junginių 1-4 voltamperogramos



3.4.2. pav. Junginių 5-6 voltamperogramos

Junginių 1-6 kietos būsenos sluoksnių jonizacijos potencialai (I_p^{ep}) buvo išmatuoti elektronų fotoemisijos spektroskopijos ore metodu¹. Junginių fotoemisijos spektrai pavaizduoti 3.4.3 pav. Nustatytos jonizacijos potencialų vertės svyruoja 5,40-5,65 eV intervale ir yra didesnės už reikšmes, nustatytas ciklinės voltamperometrijos metodu. Abejais metodais nustatytos I_p vertės koreliuoja.

Nustatyti energetiniai lygmenys yra tinkami efektyviam junginių sluoksnių panaudojimui daugiasluoksnėse sistemose.



3.4.3. pav. Vaakuminio užgarinimo metodu gautų junginių 1-6 sluoksnių elektronų fotoemisijos spektrai

Susintintų enaminų krūvio pernašos savybės buvo ištirtos lėkio trukmės metodu¹. Junginių sluoksniai buvo gauti vaakuminio užgarinimo būdu ir tirpalų liejimo būdu. Nustatyta, kad susintintų junginių sluoksnių skylių judris nepriklauso nuo sluoksnio paruošimo būdo. Gauti duomenys pateikti 3.4.2 lentelėje.

3.4.2. lentelė. Junginių 1-6 krūvio pernašos savybės.

Junginiai	μ [$\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$]			
	Sluoksnis išlietas tirpalo liejimo būdu iš praskiesto THF tirpalo	Sluoksnis išlietas tirpalo liejimo metodu iš praskiesto tolueno tirpalo	Vaakuminio užgarinimo būdu paruoštas sluoksnis ^a	Vaakuminio užgarinimo būdu paruoštas sluoksnis ^b
1	2.0×10^{-3}	1.3×10^{-3}	2.74×10^{-3}	1.1×10^{-3}
2	5.8×10^{-4}	5.7×10^{-4}	8.12×10^{-4}	6.0×10^{-4}
3	-	-	8.56×10^{-4}	3.5×10^{-4}
4	1.8×10^{-4}	1.1×10^{-4}	9.02×10^{-4}	1.6×10^{-4}
6	-	-	3.43×10^{-3}	-

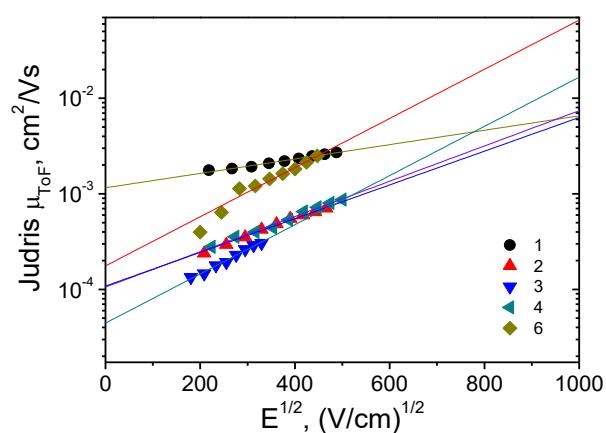
^aIšmatuota iškart paruošus sluoksnį,

^bišmatuota po 30 dienų.

μ reikšmės pateiktos esant elektros laukui 2.5×10^5 V/cm;

¹ Jonizacijos potencialus ir krūvio pernašos savybes išmatavo D.Volyniuk.

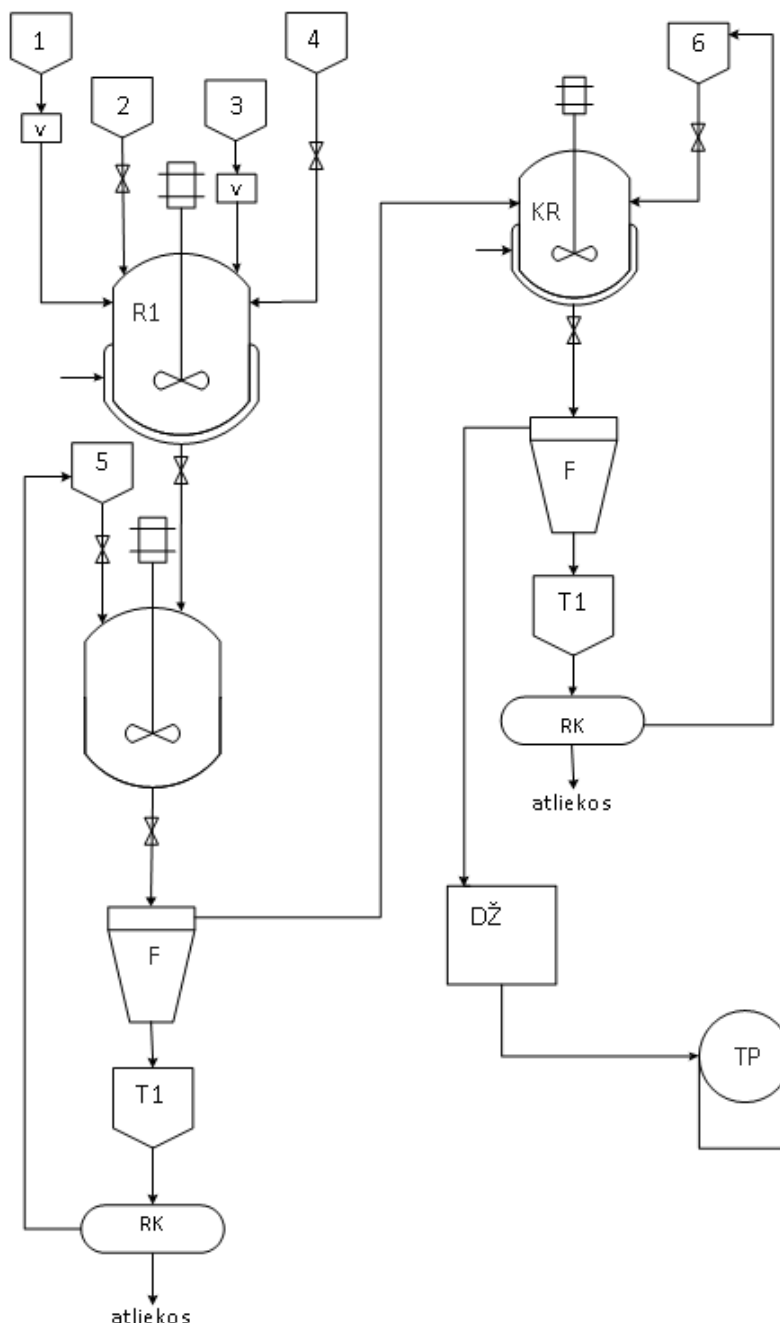
3.4.4 pav. pavaizduota elektronų judrių priklausomybė nuo elektrinio lauko kvadratinės šaknies ($E^{1/2}$). Visiems junginiams būdinga tiesinė šių parametru priklausomybė. Didžiausiu krūvininkų judriu pasižymi junginiai 1 ir 6, kurių skylių dreifinis judris siekia $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$, esant stipriam elektros laukui. Sluoksniai yra stabilūs, pamatavus sluoksnių krūvininkų judrius po 30 dienų, gautos reikšmės nepakito. Nustatytos pakankamai aukštos susintetintų enaminų skylių dreifinio judrio reikšmės, leidžia daryti prielaidą, kad šie junginiai yra tinkami naudoti skylių pernašos sluoksniams organiniuose šviestukuose.



3.4.4. pav. Junginių 1-4 ir junginio 6 sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybės nuo elektrinio lauko, bandinių sluoksnių paruoštų vaakuminio užgarinimo būdu

4. Rekomendacijos

Atlikus junginių 1-6 sintezę laboratorijoje, naudojant mažus pradinių junginių kiekius, sudaryta bei pateikta rekomenduojama gamybinės linijos schema. Parinkti gamybinės linijos elementai [28,29]. Procesas yra periodinis, pradiniai bei tarpiniai reagentai yra pakraunami rankiniu būdu. Rekomenduojama naudoti tuos pačius ekvivalentinius reagentų kiekius, kokie buvo naudoti atliekant sintezę laboratorijoje.



4.1. pav. Junginių 1-6 technologinės linijos schema. 1 – amino darinių talpykla; 2 – tolueno talpykla; 3 – \pm kamparo-10-sulfontūgšties talpykla; 4 – 2,2-difenilacetaldehido talpykla; R1 – reaktorius; KR – tūrinis kristalizatorius; 5 – metanolio talpykla; T2 – talpa produkto išsėdinimui; RK – tirpiklio regeneracijos kolona; F – filtras; T1 – filtrato talpykla; 6 – tirpiklių mišinys produkto iškristalinimui; DŽ – džiovykla; S – siurblys; TP – produkto saugykla.

Enaminų gavimui naudojami amino dariniai patalpinami į reaktorių R1, kuriame pirmiausia yra ištirpinami toluene. Medžiagai ištirpus sudedama \pm kamparo-10-sulfonrūgštis bei 2,2-difenilacetaldehidus. Priklausomai nuo sintetinamo junginio parenkama reikiama reakcijos temperatūra. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija, bandinys imamas kas dvi valandas, kol reakcija įvyksta. Po reakcijos, mišinys supilamas į talpyklą T2 su metanoliu, kur produktas išsėdinamas. Gautos nuosėdos nufiltruojamos filtre F. Po filtravimo surinktas tirpiklis regeneruojamas ir naudojamas pakartotinai. Gautas produktas perkeliamas į kristalizatorių KR ir iškristalinamas, priklausomai nuo junginio, naudojant tirpiklių mišinį arba gryną tirpiklį. Gauti kristalai nufiltruojami, filtratas surenkamas talpykloje T1, tirpikliai regeneruojami ir naudojami pakartotinai. Gauti kristalai perkeliama į vakuuminę džiovyklą, kurioje yra džiovinami karštu oru, o gautas produktas kaupiamas saugkloje TP.

5. Darbuotojų sauga ir sveikata

5.1. Profesinės rizikos veiksniai:

Atliekant įvairius gamybinius procesus, juos neišvengiamai lydi įvairūs rizikos faktoriai. Profesinę riziką keliantys veiksniai klasifikuojami į šias grupes: fiziniai, cheminiai, biologiniai, fizikiniai, ergonominiai ir psichosocialiniai [30].

Gaminant trifenilamino bei karbazolilfragmentus turinčius enaminus pasitaiko šie riziką keliantys veiksniai:

- Fiziniai: nėra.
- Cheminiai: Pavojingos, degios, dirginančios cheminės medžiagos.
- Biologiniai: nėra.
- Ergonominiai bei psichosocialiniai: Įtampa bei stresas.
- Fiziniai: Dėl netinkamai naudojamų pavojingų cheminių medžiagų gali kilti gaisras ar įvykti sprogimas.

5.2. Asmeninės ir kolektyvinės apsaugos priemonės

Kadangi gaminant trifenilamino bei karbazolilfragmentus turinčius enaminus nėra galimybės naudotis kolektyvinėmis apsaugos priemonėmis, todėl naudojamos tik asmeninės apsaugos priemonės [31].

Akių, veido bei kvėpavimo takų apsaugai naudojami apsauginiai akiniai, bei darbui su kenksmingomis cheminėmis priemonėmis, kurios gali lengvai į organizmą patekti per kvėpavimo takus, naudojamos veido kaukės.

Odos apsaugai naudojamos pirštinės, kad būtų išvengta sąlyčio su cheminėmis medžiagomis.

5.3. Pirmosios pagalbos bei priešgaisrinės priemonės

Nutikus nelaimei vadovaujama šiomis saugos duomenų lapuose nurodytomis priemonėmis:

- Įkvėpus: Įleisti gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.
- Patekus ant odos: Plauti vandeniu/čiukšle.
- Patekus į akis: Atsargiai nuplauti vandeniu kelias minutes. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreiptis į gydytoją.
- Prarijus: Išskalauti burną ir išgerti daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją.



Priešgaisrinės priemonės tinkamos naudoti gaisro atveju yra šios:



- Vandens purškimas
- Putos
- Sausi gesinimo milteliai
- Anglies dioksidas (CO₂)
- Alkoholiui atsparios putos




5.4. Pavojingumo ir atsargumo frazės, įspėjamieji ženklai




Trifenilamino bei karbazolilgrupės turinčių enaminų sintezėje naudojamos cheminės medžiagos, kurioms Europos Sąjungoje yra nustatytos ribinės poveikio darbo aplinkoje vertės. Lentelėje pateikiami įspėjamieji ženklai, atsargumo bei pavojingumo frazės.




5.4.1. lentelė. Naidotų medžiagų saugos reikalavimai




Medžiaga	Pikto-grama	Signalinis žodis	Pranešimai apie pavojų	Įspėjamieji pranešimai	Papildomos pavojingumo frazės
Dichlorbenzenas		Atsargiai	<p>Kenksminga prarijus,</p> <p>dirgina odą, sukelia smarkų akių dirginimą, gali dirginti kvėpavimo takus, labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu kiekiu muilo ir vandens.</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>Pasijutus blogai, skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/ kreiptis į gydytoją.</p> <p>Jeigu sudirginama oda: kreiptis į gydytoją.</p> <p>Surinkti ištekėjusią medžiagą.</p>	
Heksanas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai,</p> <p>Prarijus ir patekus į kvėpavimo 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>Nenaudoti, jeigu neperskaityti ar nesuprasti visi saugos įspėjimai.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.</p> <p>Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.</p>	

			<p>Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus)</p> <p>Toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</p>		
Etilacetatas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai,</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą,</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, karštų paviršių, žiežirbų, atviros liepsnos arba kitų degimo šaltinių. Nerūkyti.</p> <p>Imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti.</p> <p>PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p>	Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą arba skilinėjimą.
Dichlorometanas		Atsargiai	<p>Dirgina odą,</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą,</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą,</p> <p>Įtariama, kad sukelia vėžį.</p>	<p>Stengtis neįkvėpti rūko/ garų/ aerosolio.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu vandens kiekiu.</p> <p>PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Esant sąlyčiui arba jeigu numanomas sąlytis: kreiptis į gydytoją.</p>	

Metanolis		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai,</p> <p>Toksiška prarijus, susilietus su oda arba įkvėpus,</p> <p>Kenkia organams (akis).</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių.</p> <p>Nerūkyti.</p> <p>Naudojant šį produktą, nevalgyti, negerti ir nerūkyti.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.</p> <p>Esant poveikiui arba jeigu numanomas poveikis: skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	-
Dimetil-sulfoksidas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių.</p> <p>Nerūkyti.</p> <p>Imtis veiksmų statinei iškrovai išvengti.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p>	-
Toluenas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai,</p> <p>Prarijus ir patekus į kvėpavimo takus, gali sukelti mirtį,</p> <p>Dirgina odą,</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsnos, karštų paviršių.</p> <p>Nerūkyti.</p> <p>Stengtis neįkvėpti rūko/ garų/ aerolio.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos priemones.</p>	

			<p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą,</p> <p>Įtariama, kad gali pakenkti vaisingumui,</p> <p>Gali pakenkti organams (nervų sistema), jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai (įkvėpus).</p>	<p>Esant poveikiui arba jeigu numanomas poveikis: skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	
20% Natrio hidroksidas		Pavojinga	<p>Gali ėsdinti metalus,</p> <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>Mūvēti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Esant poveikiui arba jeigu numanomas poveikis: skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	-
Acetonas		Pavojinga	<p>Labai degus skystis ir garai,</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą,</p> <p>Gali sukelti mieguistumą arba galvos svaigimą.</p>	<p>Laikyti atokiau nuo šilumos šaltinių, žiežirbų, atviros liepsos, karštų paviršių. Nerūkyti.</p> <p>PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Laikyti gerai vėdinamoje vietoje. Talpyklą laikyti sandariai uždarytą.</p> <p>Pakartotinis poveikis gali sukelti odos džiūvimą.</p>	

Tetrahidro- furanas		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, žiežirbų, atviros liepsos, karštų paviršių. Nerūkyti.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/ naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS Į AKIS: atsargiai plauti vandeniu kelias minutes. Išimti kontaktinius lęšius, jeigu jie yra ir jeigu lengvai galima tai padaryti. Toliau plauti akis.</p> <p>Esant poveikiui arba jeigu numanomas poveikis: kreiptis į gydytoją.</p> <p>Laikyti gerai vėdinamoje vietoje.</p>	
Kalio karbonatas		Atsargiai	<p>Dirgina odą,</p> <p>Sukelia smarkų akių dirginimą,</p> <p>Gali dirginti kvėpavimo takus.</p>	<p>Mūvėti apsaugines pirštines/naudoti akių apsaugos priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS: plauti dideliu kiekiu vandens.</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>Jei akių dirginimas nepraeina: kreiptis į gydytoją.</p>	
Alavo (II) chloridas		Pavojinga	<p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p> <p>Gali sukelti alerginę odos reakciją.</p> <p>Kenksminga įkvėpus. Gali dirginti kvėpavimo takus. Įtariama, kad gali sukelti genetinius defektus.</p> <p>Įtariama, kad kenkia vaisingumui arba negimusiam</p>	<p>Neįkvėpti dulkių/dūmų/rūko/garų/aerolio.</p> <p>Mūvėti apsaugines pirštines/dėvėti apsauginius drabužius/naudoti akių (veido) apsaugines priemones.</p> <p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius, odą nuplauti vandeniu [arba čiurkšle].</p> <p>ĮKVĖPUS: išnešti nukentėjusį į gryną orą; jam būtina patogi padėtis, leidžianti laisvai kvėpuoti.</p> <p>Nedelsiant skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	Be kvapo.

			<p>vaikui. Gali pakenkti organams, jeigu medžiaga veikia ilgai arba kartotinai prarijus. Labai toksiška vandens organizmams, sukelia ilgalaikius pakitimus.</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>	
Acto rūgštis		Pavojinga	<p>Degus skystis ir garai,</p> <p>Gali ėsdinti metalus,</p> <p>Smarkiai nudegina odą ir pažeidžia akis.</p>	<p>PATEKUS ANT ODOS (arba plaukų): nusivilkite visus užterštus drabužius. Nuplaukite odą vandeniu/po dušu.</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>Skambinti į APSINUODIJIMŲ KONTROLĖS IR INFORMACIJOS BIURĄ/kreiptis į gydytoją.</p>	
Druskos rūgštis		Atsargiai	<p>Gali ėsdinti metalus.</p>	<p>Laikyti tik originalioje talpykloje. Absorbuoti išsiliejusią medžiagą, siekiant išvengti materialinės žalos.</p>	
Varis		Pavojinga	<p>Deği kietoji medžiaga.</p> <p>Labai 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>Saugoti, kad nepatektų į aplinką.</p>	Be kvapo.

Išvados

1. Kondensacijos reakcijos metu buvo susintetinti trifenilamino ir karbazolo fragmentus turintys enaminai: 4-[N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]-trifenilaminas, {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-4,4'-dimetoksidifenilaminas, {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-3,3'-dimetoksidifenilaminas, {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-2,2'-dimetoksidifenilaminas, 3,6-di-*tret*-butil-9- {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-9*H*-karbazolas, 9- {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-9*H*-karbazolas.
2. Ištirtos junginių terminės, fotofizikinės, optinės ir elektrocheminės savybės:
 - 2.1 Visi susintetinti junginiai yra termiškai stabilūs. Jų 5% masės nuostoliai svyruoja 356-386 °C intervale.
 - 2.2 Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos eksperimento metu nustatytos junginių lydymosi temperatūros yra intervale nuo 195 iki 314 °C. Visi junginiai, išskyrus 9- {[4-N,N-di(2,2-difeniletetil)amino]fenil}-9*H*-karbazolą sudaro molekulinis stiklus, kurių stiklėjimo temperatūros yra 87-147 °C intervale.
 - 2.3 Susintetintų junginių praskiestų tirpalų tetrahidrofurane absorbcijos spektrų maksimumai išsidėsto 280–355 nm bangų ilgių intervale, bei fluorescuoja mėlynoje spektro dalyje.
 - 2.4 Susintetintų junginių jonizacijos potencialo reikšmės yra nuo 4,78 eV iki 5,19 eV, giminingumo elektronui vertės išsidėsto intervale 1,95-2,09 eV, skylių dreifinio judrio reikšmės siekia $2 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$, esant elektros lauko stipriui $1,6 \times 10^5 \text{ cm}^2/\text{Vs}$.
3. Pasiūlyta enaminų gamybinės linijos schema.

Susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, geromis morfologinėmis charakteristikomis, aukštu skylių dreifiniu judriu, tinkamais energetiniais lygmenimis, todėl jos gali būti naudojamos optoelektroniniuose prietaisuose.

Naudota literatūra

1. C. K. CHIANG, C. R. FINCHER, J. Y. W. PARKER, A. J. HEEGER, H. SHIRAKAWA, E. J. LOUIS, S. C. GAU, and A. G. MACDIARMID. Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.*, 1977, vol. 39, no. 17, pp. 1098-1101.
2. J. M. SHAW and P. F. SEIDLER. Organic electronics: Introduction. *IBM J. Res. Dev.*, vol. 45, no. 1, pp. 3-10, 2001.
3. A. SCHOL and F. SCREIBER. Thin films of organic molecules: interfaces and epitaxial growth. *Molecular Beam Epitaxy*, 2018, p. 551-570.
4. P. STROHRIEGL, J. V. GRAŽULEVIČIUS. Charge transporting molecular glasses. *Adv. Mater.*, 2002, vol. 14, No. 20, p. 1439-1452.
5. S. Jhulki, J. N. Moorthy. Small Molecular Hole-Transporting Materials (HTMs) in Organic Light-Emitting Diodes (OLEDs): Structural Diversity and Classification. *J. Mater. Chem. C*, 2018, p. Vol. 6, p. 8280-8325.
6. Y. SHIROTA, T. KOBATA, N. NOMA. Starburst Molecules for Amorphous Molecular Materials. 4,4',4''-Tris(*N,N*-diphenylamino)triphenylamine and 4,4',4''-Tris[*N*-(3-methylphenyl)-*N*-phenylamino]triphenylamine. *Chem. Lett.* 1989 Vol. 18, No. 7 p. 1145-1148.
7. Y. SHIROTA, K. OKUMOTO, H. INADA. Thermally stable organic light-emitting diodes using new families of hole-transporting amorphous molecular materials. *Synth. Met.*, 2000, vol. 111-112, p. 387-391.
8. A. HIGUCHI, K. OHNISHI, S. NOMURA, H. INADA, Y. SHIROTA. Tri(biphenyl-4-yl)amine and tri(*p*-terphenyl-4-yl)amine as a novel class of molecules for amorphous molecular materials. *J. Mater. Chem.*, 1992, vol. 2, p. 1109-1110.
9. M. Y. WONG and E. ZSYMAN-COLMAN. Purely Organic Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Adv. Mater.*, 2017 Vol. 29, 1605444.
10. A. HIGUCHI, H. INADA, T. KOBATA, Y. SHIROTA. Amorphous molecular materials: Synthesis and properties of a novel starburst molecule, 4,4',4'' -Tri(*N*-phenothiazinyl)triphenylamine. *Adv. Mater.*, 1991, vol. 3, p. 549-550.
11. A. HIGUCHI, Y. SHIROTA. Amorphous Molecular Materials: Synthesis and Properties of a Novel Starburst Molecule, 4,4',4''-Tri(*N*-Phenoxazinyl)Triphenylamine. *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, 1994, vol. 242, p. 127-133.
12. B. E. KOENE, D. E. LOY, M. E. THOMPSON. Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light-Emitting Devices. *Chem. Mater.*, 1998, vol. 10, p. 2235-2250.
13. D. F. O'BRIEN, P. E. BURROWS, S. R. FORREST, B. E. KOENE, D. E. LOY, M. E. THOMPSON. Hole Transporting Materials with High Glass Transition Temperatures for Use in Organic Light-Emitting Devices. *Adv. Mater.*, 1998, vol. 10, p. 1108-1112.
14. M. THELAKKAT, R. FINK, F. HAUBNER, H. WERNER-SCHMIDT. Synthesis and properties of novel hole transport materials for electroluminescent devices. *Macromol. Symp.* 1998, Vol. 125, p. 157-164.
15. K. WALZER, B. MAENNIG, M. PFEIFFER, K. LEO. Highly efficient organic devices based on electrically doped transport layers. *Chem. Rev.*, 2007, p. 1233-1271.

16. E.PUODŽIUKYNAITĖ, E.BURBULIS, J.V. GRAŽULEVIČIUS, V.JANKAUSKAS, A.UNDZENAS, V.LINONIS. Aniline-based bis(enamines) as new amorphous molecular charge transport materials. *Synth. Met.*, 2007, vol. 157, p. 696-701.
17. J.CLAYDEN, N.GREEVES, S.WARREN, P. WOTHERS. *Organic Chemistry*, 2000, p-354. ISBN: 9780199270293
18. J.A.SINICROPI, J.R.COWDERY-COROVAN, E.H.MAGIN, P.M.BORSENBERGER. Hole transport in N,N'-bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-doped polymers. *Proc. SPIE 2850, Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors*, 1996, vol.285.
19. P.M.BORSENBERGER, D.S.WEISS. *Organic photoreceptors for xerography*. New York: Marcel Dekker, 1998.
20. M.DASKEVICIENĖ, S.PAEK, Z.WANG, T.MALINAUSKAS, G.JOKUBAUSKAITE, K. RAKSTYS, K.T.CHO, A. MAGOMEDOV, V.JANKAUSKAS, S.AHMAD, H.J.SNAITH, V.GETAUTIS, M.K.NAZEERUDDIN. Carbazole-based enamine: Low cost and efficient hole transporting material for perovskite solar cells. *Nano Energ.*, 2017, vol. 32, p.551-557.
21. M.DASKEVICIENE, S.PAEK, A. MAGOMEDOV, K.T.CHO, M.SALIBA, A.KIZELEVICIUTE, T.MALINAUSKAS, A.GRUODIS, V.JANKAUSKAS, E. KAMARAUSKAS, M.K.NAZEERUDDIN, V.GETAUTIS. Molecular engineering of enamine-based small organic compounds as hole-transporting materials for perovskite solar cells. *J.Mater. Chem. C*, 2019, vol. 7, p.2717.
22. E.PUODŽIUKYNAITE, E.BURBULIS, J.V.GRAZULEVICIUS, V.GETAUTIS, J.JANKAUSKAS. Carbazole-based bis(enamines) as effective charge-transporting amorphous molecular materials. *Synth. Mat.*, 2008, vol. 158, p. 993-998.
23. J.OSTRAUSKAITE, V.VOSKA, J.ANTULIS, V.GAIDELIS, V.JANKAUSKAS, J.V.GRAZULEVICIUS. High hole mobilities in cabazole-based glass-forming hydrazones. *J. Mater. Chem.*, 2002, vol. 12, p.3469-3474.
24. B.T.MAYERS and A.J.FRY. Construction of Electrocatalytic Electrodes Bearing the Triphenylamine Nucleus Covalently Bound to Carbon. A Halogen Dance in Protonated Aminotriphenylamines. *Org. Lett.*, 2006, vol. 8, p. 411-414.
25. M.L. PETRUS, T.BEIN, T.J.DINGEMANS, P.DOCAMPO. A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics. *J. Mater. Chem. A*, 2015, vol. 3, p. 12159-12162.
26. H.M.WANG, S.H.HSIAO, G.S.LIOU, C.H.SUN. Synthesis, photoluminescence, and electrochromism of polyamides containing (3,6-di-*tert*-butylcarbazol-9-yl)triphenylamine units. *Pol. Chem.*, 2010, vol. 48, p.4775-4789.
27. S.GAUTHIER, J.M.J. FRECHET. Phase-Transfer Catalysis in the Ullmann Synthesis of Substituted Triphenylamines. *Synthesis*, 1987, vol. 4, p. 383-385.
28. B.LESKAUSKAS, A. BALANDIS, S. ŠINKŪNAS, G. VAICKELIONIS, Z. VALANČIUS. *Chemijos inžinerija, II knyga*, KTU leidykla „Technologija“ 2007. ISBN 978-9955-25-397-6.
29. A.BALANDIS, A.KANTAUTAS, B.LESKAUSKAS, G.VAICKELIONIS, Z.VALANČIUS. *Chemijos inžinerija, I knyga*, KTU leidykla „Technologija“, 2006. ISBN 9955-25-100-X.
30. Lietuvos Respublikos socialinės apsaugos ir darbo ministro įsakymas „Dėl profesinės rizikos vertinimo bendrųjų nuostatų patvirtinimo“, 2012 m. spalio 25 d. Nr. A1-457/V-961.

31. R.BANIULIENĖ, J.MONKELIŪNIENĖ, A.PAŠKEVIČIŪTĖ, D.JAKAVONIS,
A.MISIŪNAS, M.DUMČIENĖ, D.VILKELIENĖ. *Civilinė sauga*, Kaunas: Leidykla Kopa
2014. ISBN 978-9955-772-56-9

Padėka

Vadovei J. Simokaitienei už pagalbą, kantrybę bei suteiktas žinias,

Prof. J.V.Gražulevičiui už galimybę dirbti mokslinėje grupėje,

Dr. D. Volyniuk už atliktus matavimus,

Visiems mokslinės grupės darbuotojams už pagalbą bei patarimus,

KTU Cheminės technologijos fakulteto darbuotojams.