



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

Indrė Kandrotaitė

**Azofotochromų sintezė ir panaudojimas Au bei GaN
paviršių funkcionalizavimui**

Baigiamasis magistro darbas

Vadovas

prof. Vytautas Getautis

Kaunas, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**AZOFOTOCHROMOFORŲ SINTEZĖ IR PANAUDOJIMAS
Au BEI GaN
PAVIRŠIŲ FUNKCIONALIZAVIMUI**

Baigiamasis magistro darbas

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F1003)

Vadovas

Prof. Vytautas Getautis

Recenzentas

Dr. Rasa Steponavičiūtė

Darbą atliko

Indrė Kandrotaitė

Kaunas, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Studentė Indrė Kandrotaitė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 621F10003)

Baigiamojo darbo „Azofotochromų sintezė ir panaudojimas Au bei GaN paviršių funkcionalizavimui“

AKADEMINIO SĄŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. Gegužės mėn. 27 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Indrės Kandrotaitės** baigiamasis darbas tema „Azofotochromų sintezė ir panaudojimas Au bei GaN paviršių funkcionalizavimui“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu 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.

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

Turinys

Santrauka	5
Summary	6
Sutrumpinimai ir paaiškinimai	7
Įvadas.....	8
1. Literatūros apžvalga.....	9
1.1. Fotochromizmas ir jo pritaikymas	9
2. Azodažikliai.....	10
3. Sistemos pasižyminčios netiesiniu optiškumu.....	11
3.1. Polimerai funkcionalizuoti chromoforinėmis grupėmis	12
pasižyminčiomis NTO savybėmis	12
3.2. NTO svečio-šeimininko sistemos	15
3.3. Molekuliniai stiklai pasižymintys NTO savybėmis	18
4. Funkcionalizuoti GaN ir Au paviršiai	19
2. Medžiagos ir tyrimų metodai.....	24
2.1. Aparatūra	24
2.1.1. Branduolių magnetinis rezonansas (BMR).....	24
2.1.2. Infraraudonoji spektroskopija (IR).....	24
2.1.3. Elementinė analizė.....	24
2.1.4. Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ).....	24
2.2. Eksperimentų aprašymas.....	24
2.3. Vigymo kampo matavimas.....	24
2.4. Izomerų geometrinė optimizacija	24
2.5. Eksperimento aprašymas.....	25
6. GaN ir Au paviršių modifikavimas.....	30
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	30
3.1. Azochromoforų su aktyviomis 2,3-epoksipropilgrupėmis sintezė.....	30
3.2. Aromatinių diazonio druskų sąveikos su rodanino-3-acto rūgštimi tyrimas	33
3.3. Au ir GaN paviršiaus modifikavimas	40
3.3.1. Au paviršiaus funkcionalizavimas azodažikliu.....	40
3.3.2. GaN paviršiaus funkcionalizavimas hidrazono dažikliu	43
4. Išvados	45
Literatūros sąrašas	46
Padėka	49

Kandrotaitė, Indrė. Azofotochromų sintezė ir panaudojimas Au bei GaN paviršių funkcionalizavimui. Magistro baigiamasis darbas, vadovas dr. Vytautas Getautis; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Mokslų kryptis ir sritis: chemija, fizikiniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: auksas, *galio nitridas*, *azofotochromoforai*, *modifikuotas*.

Kaunas, 2016. 49 p.

Santrauka

Gamtoje aptiktos molekulinės mašinos verčia susimąstyti mokslininkus apie panašių mechanizmų sukūrimą ir laboratorijose. Azochromoforai, tai junginiai, kurie gali turėti dvi fiksuotas *trans-cis* būsenas. Šios savybės išskirtinumas ir patrauklumas tame, jog azochromoforo judesys yra valdomas šviesa. Toks azodarinių išskirtinumas tuojau buvo pritaikytas fotocheminiuose jungikliuose šiais chromoforais modifikavus silicio paviršių, titano oksido nanovielas. Tai, neliko nepastebėta optinių laikmenų, difrakcinės optikos, jutiklių kūrėjų. Atsižvelgiant į tai, kad organinės medžiagos, tame tarpe ir azochromoforai pasižymi dideliu optiniu netiesiškumu, opto- ir elektromechaninėmis savybėmis, technologiniais pranašumais, sintetinant medžiagas, didelė jų įvairovė bei pigumas skatina šių junginių tyrimų ir taikymo sričių plėtrą. Galio nitridas (GaN) bei auksas (Au) šiandien užima tvirtas pozicijas optoelektronikoje, o atliekami tyrimai neapsiribojama vien tik Saulės energetikos ar apšvietimo taikymais. Šiame darbe buvo susintetinti 9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3a**), 9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3b**), (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il]acto rūgštis (**5**), (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il]acto rūgštis (**7**), (*E,Z*)-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgštis (**9**), bei ištirtos jų galimybės GaN bei Au paviršiaus funkcionalizavimui.

Kandrotaitė, Indrė. Synthesis of azo photochromes for functionalization of Au and GaN surfaces: Master's thesis in chemistry supervisor prof. Vytautas Getautis. The Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology.

Research area and field: chemistry, physical sciences.

Key words: gallium nitride, gold, azo photochromes, modification.

Kaunas, 2016. 49 p.

Summary

Nature discovered molecular machines makes scientists think about creating similar machines in laboratories. Compounds of azochromophores can be equipped with two fixed *trans-cis* states. Molecular switches are promising systems for such a route, since they possess the ability to undergo reversible changes between different molecular states and accordingly molecular properties by excitation with light or other external stimuli. This, of course, did not go unnoticed by optical media, diffraction optics, sensor developers. The fact that the organic material, including azochromophores, has a high optical nonlinearity, opto- and electromechanical characteristics, technological advances in the synthesis of materials and their great diversity and cheapness of these compounds promote the research and application development areas. Materials such as gallium nitride (GaN) and gold (Au) occupy the market and have a strong position in optoelectronics and investigations cover not only solar energy and lighting applications. Consequently dyes like 9-(2,3-epoxy)propyl-3-(4-nitrophenyl)azo-9*H*-carbazole (**3a**), 9-(2,3-epoxy)propyl-3-(2-chloro-4-nitrophenyl)azo-9*H*-carbazole (**3b**), (*E,Z*)-2-[4-oxo-5-(2-phenylhydrazono)-2-thioxotiazolidin-3-yl]acetic acid (**5**), (*E,Z*)-2-[4-oxo-5-(2-phenylhydrazono)-2-thioxotiazolidin-3-yl]acetic acid (**7**), (*E,Z*)-2-[5-[2-(9-ethyl-9*H*-carbazol-3-yl)hydrazono]-4-oxo-2-thioxotiazolidin-3-yl]acetic acid (**9**) were synthesized and evaluated for functionalization of GaN and Au surfaces.

Sutrumpinimai ir paaiškinimai

Au	- auksas
CDCl ₃	- deuteriuotas chloroformas
d	- dubletas
dd	- dubletų dubletas
DMF	- dimetilformamidas
DMSO	- dimetilsulfoksidą
GaN	- galio nitridas
¹ H BMR	- vandenilio protonų magnetinis rezonansas
HOMO	- aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė
IR	- infraraudonoji spektroskopija
LUMO	- žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė
λ	- bangos ilgis
m	- multipletas
m. d.	- milijoninės dalys
Ph	- fenilgrupė
s	- singletas
t	- tripletas
THF	- tetrahidrofuranas
UV	- ultravioletinis
¹³ C BMR	- anglies ¹³ C izotopo magnetinis rezonansas
APTES	- aminopropiltrietoksisilaną

Įvadas

Gamtoje aptiktos molekulinės mašinos verčia susimąstyti mokslininkus apie panašių mechanizmų sukūrimą ir laboratorijose. Azochromoforai, tai junginiai, kurie gali turėti dvi fiksuotas *trans-cis* būsenas. Būtent dėl šios savybės molekulinį variklių kūrėjai ir susidomėjo azodariniais. Neseniai pasirodė straipsnių publikacijos, kuriuose pademonstruotos *trans-cis* konformacijos mechaninės jėgos savybės [1]. Šios savybės išskirtinumas ir patrauklumas tai, jog azochromoforo judesys yra valdomas šviesa. Toks azodarinių išskirtinumas tuoju buvo pritaikytas fotocheminiuose jungikliuose šiais chromoforais modifikavus silicio paviršių [2], titano oksido nanovielas [3]. Atlikus daugiau tyrimų, buvo pastebėta jog skiriasi šviesos spektras, kuriuo galima chromoforą perjungti iš *trans* į *cis* ir atgal iš *cis* į *trans* būsenas. Kas, žinoma, neliko nepastebėta optinių laikmenų, difrakcinės optikos, jutiklių kūrėjų. Atsižvelgiant į tai, kad organinės medžiagos, tame tarpe ir azochromoforai pasižymi dideliu optiniu netiesiškumu, opto- ir elektromechaninėmis savybėmis, technologiniais pranašumais sintetinant medžiagas bei didelę jų įvairovę ir pigumas skatina šių junginių tyrimų ir taikymo sričių plėtrą. Galio nitridas (GaN) bei auksas (Au) šiandien užima tvirtas pozicijas optoelektronikoje, o atliekami tyrimai neapsiribojama vien tik Saulės energetikos ar apšvietimo taikymais. Šios medžiagos gan didelio susidomėjimo sulaukia ir iš netiesinės optikos specialistų. Neseniai pasirodė mokslininkų darbai, kuriuose aprašomi tyrimai su prie GaN paviršiaus prikabinomis fosforo rūgščių grandinėmis [4] ar net saviorganizaciniais šių rūgščių monosluoksniais ant GaN auginto ant safyro [5]. Gebant valdyti GaN bei Au paviršiaus funkcionalizavimą bei prikabinus azochromoforus, būtų galima tikėtis *cis* būsenos užfiksavimo poliniais laukais, kas ypač aktualu laikmenų kūrėjams.

Šio darbo tikslas - susintetinti ir ištirti azofotochromus bei jais funkcionalizuoti Au bei GaN paviršių.

Šiam tikslui pasiekti buvo suformuluoti sekantys uždaviniai:

1. Susintetinti ir charakterizuoti azochromoforus, turinčius aktyvias 2,3-epoksiampilgrupes.
2. Ištirti aromatinių diazonio druskų sąveiką su rodanino-3-acto rūgštimi, tikslu gauti dažiklius, turinčius „inkarinių“ karboksigrupių.
3. Susintetintais spalvotais chromoforais funkcionalizuoti Au bei GaN paviršių.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Fotochromizmas ir jo pritaikymas

Fotochromai, tai organinių junginių klasės atstovai, kurie veikiami elektromagnetinės spinduliuotės (dažniausiai UV) pereina į kitą formą, ko pasekoje pakinta jų spalva. Atsiradę junginių formų pakitimai ar kitaip tariant molekulei izomerizavusis, yra galimas atgalinis procesas. Grįžtamasis procesas yra pagrindinis fotochromizmo kriterijus. Jis įvyksta dėl molekulių šiluminio judėjimo nulemtu terminių pasikeitimų arba pakeitus elektromagnetinės spinduliuotės dažnį. Todėl fotochromizmas yra apibrėžiamas, kaip grįžtamasis cheminio junginio pokytis, nulemtas elektromagnetinės spinduliuotės. Pokyčius dažniausiai sukelia UV spinduliuotės, kurios bangos ilgis yra 300-400 nm, tačiau atgalinius procesus gali sukelti ir bangos, kurių ilgis 400-700 nm – regimoji šviesa.

Fotochromizmas yra skirstomas į dvi rūšis:

- Teigiamas fotochromizmas, kai elektromagnetinės spinduliuotės, kuria aktyvinamas junginys, bangos ilgis yra mažesnis nei jau izomerinės formos sugerties maksimumas.
- Neigiamas fotochromizmas, kai elektromagnetinės spinduliuotės, kuria aktyvinamas junginys, bangos ilgis yra didesnis nei jau izomerinės formos sugerties maksimumas.

Teigiamo fotochromizmo paplitimas yra didesnis.

Fotochrominėmis savybėmis pasižyminčių darinių pasiūla, paklausa ir pritaikomumas vis labiau plečiasi ir įsitvirtina naujausių technologijų kūrime. Viena iš fotochromų panaudojimo sričių yra netiesiniai optiniai prietaisai [6].

Netiesinė optika – tai mokslas apie reiškinius, kurie atsiranda šviesai (arba optinei spinduliuotei) tam tikram laikui pakeitus medžiagos optines savybes. Toks laikinas medžiagos optinių savybių pokytis atsiranda dėl elektroninio debesies, supančio atomą, deformacijų, kurias indukuoja intensyvus šviesos elektrinis laukas. Tokius pokyčius gali sukelti tik labai intensyvi spinduliuotė (pvz. lazerio). Jos poveikyje stebimas optinis antrosios harmonikos generavimas (angl. *SHG second harmonic generation*), kuris patvirtina medžiagos optinio netiesiškumo savybes. Šio tipo medžiagos yra naudojamos daugelyje technikos sričių, pavyzdžiui, optinei informacijai apdoroti, užrašyti ir laikyti. Vėliau, pats reiškinys buvo pavadintas optiniu netiesiškumu (NTO).

Optiniu netiesiškumu pasižyminčių medžiagų kūrimas ypač aktualus pastarąjį dešimtmetį, kuomet poreikis plėsti ir gerinti naujos kartos ryšio sistemas (šviesolaidžius), optinius diskus, greitaeigius kompiuterius, grįžtamasias holografines sistemas, saugojimo ir atkūrimo sistemas.

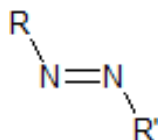
Tam tikslui gan ilgą laiką buvo naudojami neorganiniai feroelektrikai, tai - LiNbO_3 , LiTaO_3 , BaTiO_3 . Tačiau vėliau pastebėta, kad ir organiniai molekuliniai kristalai turi optinio netiesiškumo savybių. Šiuo metu, atliekant vis daugiau tyrimų, didžiausias dėmesys teikiamas polimerinėms medžiagoms. Pastarųjų pasirinkimą nulėmė jų pranašumas lyginant optinio netiesiškumo savybes bei technologinis pranašumas gaminant sluoksnius. Taip pat organiniai junginiai yra patrauklesni dėl didesnės įvairovės, galimybės keisti funkcines grupes, taip keičiant ir paties junginio chemines, optines ir fizikines savybes. Išskirti galima polimerus, turinčius azo chromoforines grupes. Šios grupės ir nulemia azo junginių fotochromines savybes dėl kurių jie tampa patrauklūs optinės informacijos saugojimui. Netiesines optines savybes lemia vientisa delokalizuotų π elektronų sistema bei poliniai donoriniai ir akceptoriniai pakaitai.

Organinių junginių pasižyminčių netiesinėmis optinėmis savybėmis sintezė nuolat tobulinama ieškant paties patraukliausio, ekonomiškiausio ir ekologiškiausio varianto, todėl pastaruosiu metu išskiriami šie sintezės būdai:

- Kai sintezės tikslas - gauti molekulinis stiklus su chromoforinėmis grupėmis. Šiuo atveju yra sintetinami amfoterinių savybių turintys didelės molekulinės masės junginiai.
- Kai polimerai atlieka svečio-šeimininko sistemos rišiklio vaidmenį. Šiuo atveju sintetamos kompozicinės sistemos. Jos sudaromos iš tam tikro polimero matricos, kuria dažniausiai būna poli(metil-metakrilatas) (PMMA) arba polikarbonatas (PC) bei į juos įterptų chromoforų.
- Kai polimeras yra aktyvioji sistemos komponentė. Šiuo atveju sintezės metu suformuojami monomerai, kurie turi chromoforą arba chromoforai, kurie turi reaktyvias funkcines grupes. Iš tokių monomerų suformuotas polimeras gali būti dvejopas, t.y. arba turintis chromoforines grupes pagrindinėje, arba kaip šoninės grandinės pakaitą.

2. Azodažikliai

Azo dažikliai apima apie 60-70% visų esamų dažiklių. Kaip galima suprasti iš pavadinimo šie dažikliai turi du azoto atomus, sujungtus dvigubą jungtimi ($-\text{N}=\text{N}-$), kas nulemia jų sp^2 hibridizaciją. Dažniausiai prie azoto atomų yra prisijungusios aril- ar alkil- (R ; R') funkcines grupės.



1 pav. Azojunginių principinė schema

Azo junginiams yra būdinga izomerizacija, kuri gali būti aiškinama dviem būdais: pirmasis - sunkimusi per dvigubą ryšį $-N=N-$; antrasis - vieno ar abiejų azoto atomų inversija. Pastarasis yra būdingesnis polimerams ir grindžiamas aukšta izomerizacijos reakcijos kvantine išėiga ($\Phi_{cis-trans}$ ir $\Phi_{trans-cis}$) yra žemiau stiklėjimo temperatūros.

Azo dažikliai yra ypatingi tuo, jog teoriškai gali sugerti visas šviesos spektro spalvas. Tačiau ilgamečiai tyrimai ir sukaupta patirtis rodo, kad geriausiai jie sugeria geltoną, oranžinę ir raudoną spinduliuotes. Priešingai nei kiti panašių klasių dažikliai, pavyzdžiui antrachinonai, azo dažikliai pasižymi intensyviomis ir ryškiomis spalvomis. Deja, jų atsparumas aplinkos poveikiui, lyginant su karbonilų ar ftalocianinių klasių junginiais, yra mažesnis. Didžiausias azo dažiklių privalumas, tai jų ekologiškumas ir sąlyginiai pigi sintezė. Pagal bendrąją formulę matyti, kad prie $-N=N-$ funkcinės grupės gali būti prijungti įvairūs pakaitai. Tai lemia žymiai platesnį ir azo junginių asortimentą. Be to reakcijos yra vykdomos kambario arba žemesnėje temperatūroje, todėl sunaudojamos energijos kiekis yra labai mažas. Reakcijos atliekamos vandens terpėje, kas yra pigiausias ir švariausias tirpiklis. [7]

Plačiai išnagrinėtos fotocheminės ir terminės azo junginių savybės. Pavyzdžiui, remiantis Rau tyrimu yra trys skirtingos azobenzono darinių grupės, suskirstytos pagal energetines (n, π^*) ir (π, π^*) būsenas: [8].

- azobenzono grupė, kurios $n - \pi^*$ šuolių geba regimojoje spektro dalyje yra žema, o ultravioletinėje spektro dalyje $\pi - \pi^*$ šuolių geba yra didesnė. Tokių junginių grįžtamasis perėjimas po *cis-trans* izomerizacijos yra lėtas.
- aminoazobenzono grupė pasižymi $n - \pi^*$ ir $\pi - \pi^*$ šuolių persidengimu.
- pseudo-stilbeno grupė elektronų šuolių energija yra grįžtama.

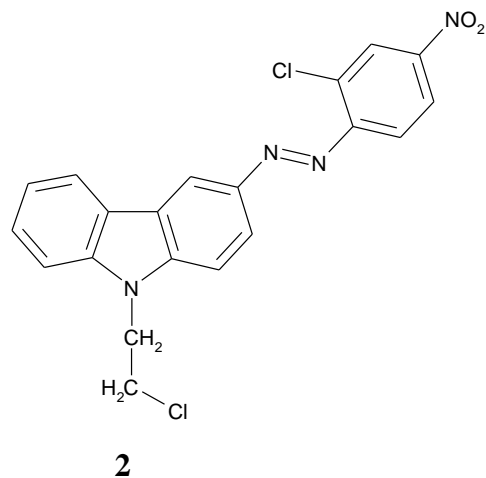
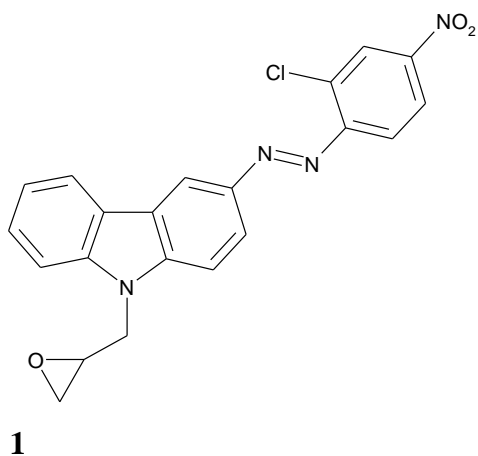
3. Sistemos pasižymintčios netiesiniu optiškumu

Netiesinio optiškumo (NTO) sistemos yra santykinai lengvai paruošiamos ir nebrangios vien todėl, kad svečio-šeimininko sistemose chromoforas yra tiesiogiai pasiskirstęs matricoje. NTO sistemos paruošimas žymiai apsunktų, jei tarkim atsirastų kovalentiniai ar kiti ryšiai. Tačiau tam, kad būtų suformuotas kokybiškas sluoksnis yra būtinas chromoforo ir polimero suderinamumas. Pastebėjus trūkumus, svečio-šeimininko sistemose, Jacek Niziol pasiūlė chromoforo molekules cheminiu ryšiu sujungti su polimero matrica. To pasekoje buvo susintetintas naujas karbazolo darinys, turintis azokomponentę. Šiose sistemose kaip polimerinis rišiklis buvo panaudotos epoksidinės dervos. Epoksidai pasirinkti dėl patrauklių fizikinių ir cheminių savybių, jei yra klampūs skysčiai, sudaryti iš įvairaus ilgio oligomerų. Taip pat

epoksidinių dervų privalumas, sudarant sluoksnius, yra galimybė gauti labai plonus sluoksnius (25 μm storio), lyginant juos su termoplastinėmis medžiagomis. Palyginus paprastos sintezės metu, kai epoksidai yra veikiami tinklinimosi agentais, susidarant erdviniam skersinių ryšių tinklui, formuojasi epoksidinė derva. Tokiu būdu Niziol su tyrėjų komanda susintetino dviejų tipų junginius - azokarbazolo darinį su prijungtu epoksidiniu žiedu 3-(2-chlor-4-nitrofenilazo)-9-(2,3-epoksipropil)karbazolą ir jo analogą su chloralkiliniu pakaitu. Pirmasis buvo sujungtas cheminiu ryšiu su epoksidinės dervos matrica, o antrasis tiesiog disperguotas joje [9]. Sluoksnio gamybos procesas yra gan paprastas, azodažiklis ištirpinamas skystų epoksidinių oligomerų mišinyje. Į gautą tirpalą įdedamas tinklinimo agentas, šiuo atveju trietil(tetraminas) ir formuojamas sluoksnis tarp dviejų stiklinių paviršių. Terminės analizės metu buvo nustatyta, kad stiklėjimo temperatūra nežymiai pažemėjo, lyginant su epoksidinės dervos bandiniu, kuriame nėra azodažiklių. Buvo manoma, kad sintezės atsiradusi sąveika tarp azokarbazolo darinio ir prie jo prijungto prie epoksidinio žiedo yra cheminis ryšys. Tačiau nustatyta, kad bandinyje epoksidinių grupių kiekis nepadidėjo, o tai leidžia daryti išvadą, kad azodažiklio molekulės prisijungė prie epoksidinės dervos kovalentiniu ryšiu, atsidarius epoksidiniam žiedui. Tiriant mėginių optinės mikroskopijos metodu, nehomogeniškumo ar susidariusių azodažiklio molekulių agregatų pastebėta nebuvo. Taip pat ir fizikinių tyrimų metu gauti rezultatai parodė, kad azokarbazolo darinio su epoksidine grupe netiesinės optinės savybės yra žymiai geresnės nei darinių be epoksidinio žiedo. Be to, bandinių formavimas iš epoksidinių dervų yra žymiai patogesnis nei iš termoplastikų, ypač kai azokarbazolo darinys chemiškai sujungtas su epoksidine matrica.

3.1. Polimerai funkcionalizuoti chromoforinėmis grupėmis pasišyminčiomis NTO savybėmis

Atliekant vis daugiau bandymų, pastebėti jau anksčiau minėto svečio-šeimininko sistemų trūkumai. Kaip problemos sprendimo būdą, Jacek Niziol pasiūlė chromoforo molekules cheminiu ryšiu sujungti su polimero matrica. To pasekoje buvo susintetintas naujas karbazolinis darinys, turintis azo komponentę. Jau buvo minėta, kad dėl dvigubos $-N=N-$ jungties azobenzono grupėje, azo dažams yra būdinga *cis-trans* fotoizomerizacija. Rišiklių funkcijai atlikti buvo naudojamos epoksidinės dervos. Jacke Niziol atliko dviejų tipų junginių sintezę, tai azokarbazolo darinys su prijungtu epoksidiniu žiedu 3-(2-chloro, 4 – nitrofenilazo)-9-(2, 3-epoksipropil)-karbazolas **1** ir darinys su chloralkiliniu pakaitu **2**. Skirtumas tarp jų yra tas, kad pirmasis su epoksidinės dervos matrica buvo sujungtas cheminiu ryšiu, o antrasis tiesiogiai disperguotas matricoje. [10-13]



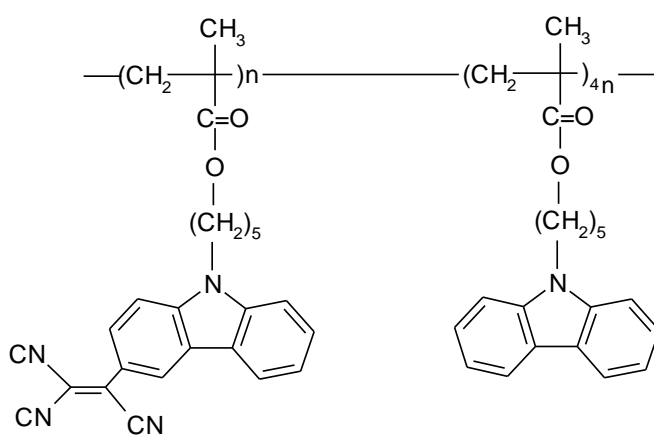
Azoderinimo reakcijos metu, tarpusavyje reaguojant karbazolo ir diazonio druskoms, taip pat atsižvelgiant, kad temperatūra reakcijos metu būtų -5°C - 0°C temperatūrų intervale, gaunami karbazolo dariniai su azo komponente. Gaunamas 3-(2-chlor-4-nitrofenilazo)karbazolą, kuris 40°C temperatūroje įvedamas į epoksido žiedą, kaip terpę naudojant su epichlorhidrino bei acetono mišinį. Azo chromoforas buvo ištirpintas epoksidų mišinyje, į gautą tirpalą pridėjus tinklinimo agentą, šiuo atveju trietil(teta amina), tarp dviejų stiklinių paviršių buvo suformuotas sluoksnis. Ir kaip jau buvo minėta, formuojant sluoksnius su epoksidinėmis dervomis galima gauti kur kas plonesnius sluoksnius ($25\ \mu\text{m}$ storio), nei su termoplastikais.

DAC analizės metu nustatyta, kad junginių **1** ir **2** epoksidinėje matricoje stiklėjimo temperatūra nežymiai pažemėjo lyginant su sukietintos epoksidinės dervos bandiniu, kuriame nebuvo dažų. Atliekant sintezę, kurioje karbazolinis darinys prijungiamas prie epoksidinio žiedo **1**, buvo manom, jog su epoksidinės dervos matrica jis susijungs cheminiu ryšiu. Nustatyta, kad tiriamame bandinyje, epoksidinių grupių kiekis nepadidėjo, todėl daroma išvada, kad atsiradus epoksidiniam žiedui, azo chromoforo molekulės kovalentiškai prisijungė prie epoksidinės dervos. Bandinį tirinat mikroskopijos metodu, nepastebėta nei nehomogeniškumo, nei papildomai susidariusių azo chromoforų molekulių agregatų. Netiesinės optinės savybės taip pat buvo žymiai geresnės azo karbazolo su epoksidine grupe darinyje, tai nustatyta atliekant fizikinius bandymus. Praktinis pritaikomumas bei formavimas, taip pat yra patogesnis atliekant jį iš epoksidinių dervų nei iš termoplastikų. Čia taip pat patraukliausias yra azo karbazolo darinys, chemiais ryšiais sujungtas su epoksidine matrica [14].

Literatūroje aprašomos karbazolinės polimerinės sistemos, kuriose, kai kurie iš karbazolinių radikalų yra tricijanvinilinti dariniai. Toks sistemos pasirinkimas daromas dėl kelių

priežasčių: pirma - karbazolai turi puikiai išvystytą π konjuguotą sistemą, antra - azoto atomas yra geras elektronų donoras, nes turi nepadalintą elektronų porą, trečia – tricianvinilas turi geras elektronų akceptorines savybes. Todėl ir sintetinami modifikuoti tricianvinilkarbazolilo radikalai polimere atlieka elektrooptinio chromoforo funkciją [15-19]. Iš to išplaukia, kad karbazoliniai polimerinei sistemai sensibilizuotas fotopulsuotinis suteikia fotojautrį, o elektrooptinį efektą nulemia mažamolekulinis chromoforas [15].

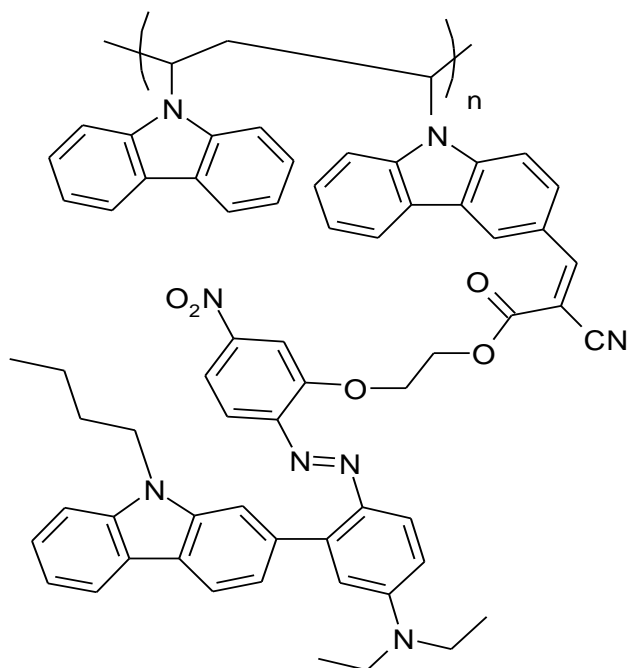
Kaip pavyzdį galima pateikti polimerinio darinio **3** sintezę. Joje 5-(N-karbazolil)pentilmetakrilato polimerizuojamas benzene, iniciatoriumi naudojant azobisisosviesto rūgšties dinitrilą. Toliau tricianvinilinant veikiant tetracianetilenu ir apie 20 % karbazoliliniu radikalais.



3

Susidaręs junginys **3**, yra rausvai rudos spalvos, geromis tirpumo savybėmis organiniuose tirpikliuose pasižymintis kopolimeras. Atlikus bandymus, nustatyta, kad sugerties maksimumas yra ties 500 nm, perėjimo iš stikliškosios būsenos į klampiatakią temperatūrų intervalas yra nuo 95⁰C iki 100⁰C. Tokio tipo kopolimerų dariniuose privalumu laikoma elektrooptinės savybės, stiprios akceptorinės savybės, taip pat tokie fotorefrakciniai sluoksniai pasižymi fotopulsuotinėmis savybėmis [20].

Mokslininkas Zhong'an Li, dirbdamas su komanda, susintetino polimerą **4**, kurio pagrindu buvo polivinilkarbazolas. Atlikus tyrimus pastebėta, kad polinimo metu dipolio-dipolio sąveika, esanti tarp polinių chromoforinių grupių, sumažina polinimo efektyvumą, todėl suprastėja NTO savybės. Todėl imta ieškoti būdo, kaip būtų galima išlaikyti NTO savybes. Kaip sprendimo būdas pasirinktas chromoforinių grupių modifikavimas ar izoliavimas. Remiantis literatūra, dauguma NTO polimerinių chromoforinių sistemų yra sudarytos pagal schemą "donoras – π konjuguota sistema – akceptorius". Zhong'an Li sintetintame darinyje karbazolo radikalai panaudoti kaip chromoforo izoliatoriai, o pati chromoforinė grupė yra išsidėsčiusi π konjuguotų ryšių sistemos viduryje [21].

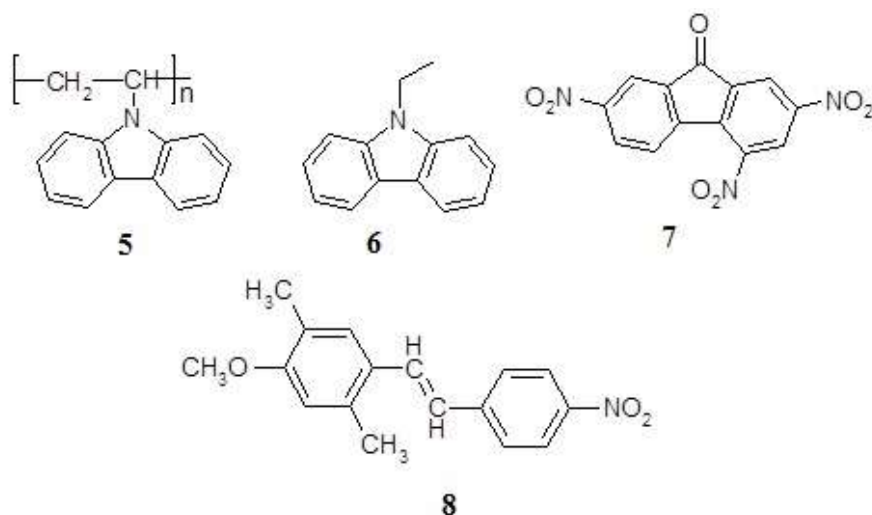


4

Atlikus bandymus su dariniu **4**, TGA analizės parodė, kad jo stiklėjimo temperatūra $T_g=116^{\circ}\text{C}$, o termiškai stabilus jis gali išlikti iki 235°C temperatūros. Taip pat šis Zhong'an Li susintetintas polivinilkarbazolo darinys pasižymi geru tirpumu įvairiuose organiniuose tirpikliuose bei atitinka iškeltą sąlygą, t.y. demonstruoja puikias NTO savybes ($d_{33}=56.0$ pm/V), taip tapdamas perspektyvia ir patrauklia fotorefrakcinių sistemų medžiaga [21-23].

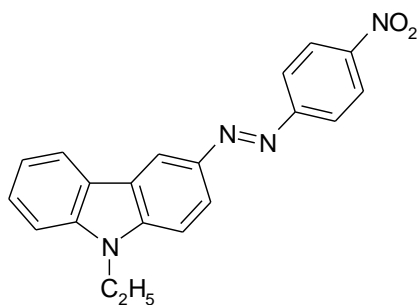
3.2. NTO svečio-šeimininko sistemos

Pirmajai polimerinei fotorefrakcinei kompozicijai buvo panaudojamas polivinilkarbazolas **5** (PVCz). Trinitrofluorenonas **7** (TNF), kuris sudaro su karbazolilo radikalu krūvio pernašos kompleksą, taip pat suteikia fotojautrį polimerui regimojo spektro dalyje. 2,5-dimetil-4-(*p*-nitrofenilazo) anizolas **6** atlieka elektrooptinio chromoforo vaidmenį. Taip pat yra reikalingi ir plastifikuojantys priedai, kurie naudojami polimerinės kompozicijos stiklėjimo temperatūrai sumažinti, šiuo atveju tai N-etilkarbazolas **8** (N-ECz) [20, 25-27].



NTO svečio-šeimininko sistemos konstrukcijos paruošimas yra ganėtinai paprastas, o savikaina palyginti nedidelė, nes chromoforas yra tiesiogiai pasiskirstęs polimero matricoje. Ir kaip jau buvo minėta anksčiau, norint suformuoti aukštos kokybės sluoksnius reikia, kad chromoforas ir polimeras turi pasižymėti abipusiu suderinamumu mišinyje.

Changshui Fang su bendradarbiais kurdami naują NTO svečio-šeimininko sistemą, kaip chromoforą panaudojo (4-nitrobenzeno)-3-azo-9-ethylkarbazolo (NAEC) **9**. Šio chromoforo molekulės buvo į poli(metil-metakrilato) (PMMA) matricą. [20, 25-27]



9

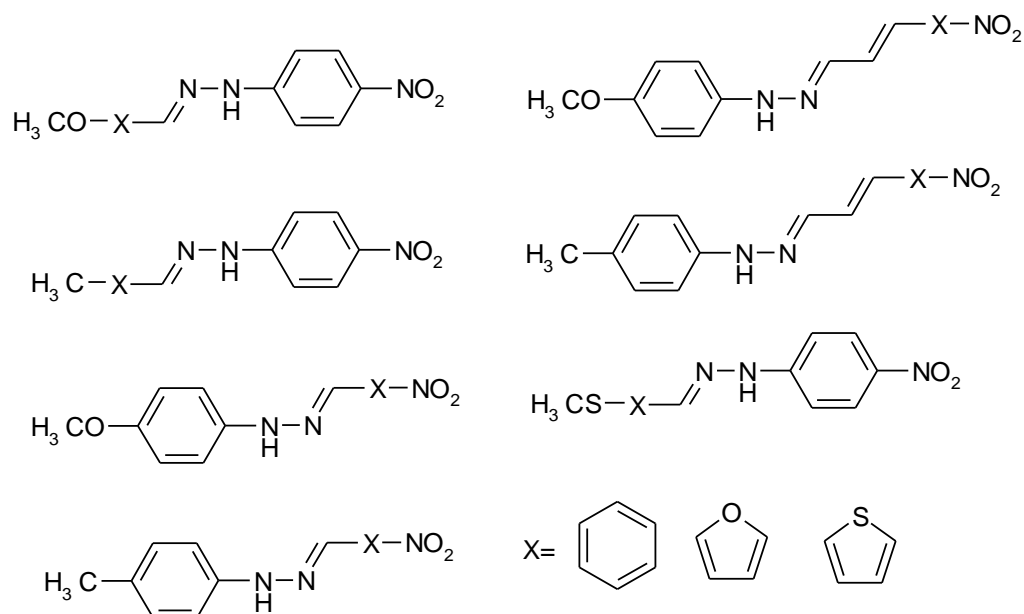
Šio karbazolinio darinio NTO chromoforinės savybės yra geros, nes jis turi didelę konjuguotų dvigubų jungčių sistemą. Molekulės indukuotas dipolio momentas - 8,57 D. DSC analizės metodu nustatyta kompozicinio junginio stiklėjimo temperatūra $T_g=92^{\circ}\text{C}$. Netiesinės savybės apibūdintos netiesinio jautrio koeficientu $d_{33}=18,4 \text{ pm/V}$. [27-28]

Dažniausiai NTO svečio-šeimininko sistemoms yra naudojami termoplastikai, tai poliakrilatai ir polikarbonatai, jie atlieka polimerinės matricos funkciją. Jų pranašumą prieš kitus polimerus lemia jų mažas spinduliuotės regimosios šviesos bangų sugerties koeficientas; iš jų sudarytas sluoksnis yra lygaus paviršiaus; gerai tirpsta daugumoje organinių tirpiklių; stiklėjimo procesas prasideda aukštesnėje nei kambario temperatūroje. Tačiau, be visų išvardintų

privalumų, termoplastikai turi kelis trūkumus. Vienas svarbiausių ir labiausiai komplikuojančių NTO sistemos gamybą trūkumų yra tirpiklio (jei sluoksnis yra liejamas iš tirpalo) parinkimas, kuriame tirptų tiek polimeras, tiek ir NTO chromoforas. Todėl užtikrinti sluoksnio vienalytiškumą galima tik visiškai tarpusavyje suderinus polimerą ir chromoforą, tokiu atveju pastarasis disperguoja polimero matricoje [28-29].

Organiniai chromoforai pasirenkami dėl jų plataus pasirinkimo spektro, todėl yra lengva pagerinti jų NTO savybes, molekulėje pakeičiant elektronų donorines (ED) ir akceptorines (EA) grupes į stipresnes ar ilginant konjuguotų dvigubųjų jungčių sistemą. Tačiau pakeitus EA ir ED, sumažėja junginių pritaikymas praktikoje, nors hiperpolarizuojamumas β yra gan didelis. Atlikus tyrimus pastebėta, kad lyginant su fenilu, tokie penkianariai heteroatominiai ciklai, kaip tiofenas, furanas, pasižymi geresnėmis π konjuguotas sistemas, kurios ir stiprina NTO savybes. Šis reiškinys gali būti aiškinamas tuo, jog šie heteroatominiai ciklai turi žemesnę rezonansinę energiją, kuri mažina aromatinės π konjuguotos sistemos stabilumą, bet tuo pačiu didina hiperpolarizuojamumą β . Taip pat buvo pastebėta, kad geresnėmis NTO savybėmis pasižymi tiofeno dariniai, kuriuose yra stiprios EA ir ED grupės, nors rezonansinė žiedo energija ir yra didesnė. Todėl kilo klausimas, kas nulemia ryšį tarp heteroatomo žiedo sandaros ir molekulės savybių bei molekulinio netiesiškumo [30].

Šiam klausimui išspręsti šveicarų mokslininkas P. Gunter su bendradarbiais atliko bandymus, kurių metu buvo susintetinti hidrazonų dariniai su tiofeno ir furano ciklais. Jie sudarė dalį π konjuguotos sistemos. Molekulinį netiesiškumą nulemia hidrazonų klasės junginių sąvybė, sudaryti kristalus, formuojantis necentrosimetriškai struktūrai. Bandymo metu susintetintos dvi hidrazonų (schema 1) junginių grupės. Pirmajai grupei priklausantys junginiai yra 4-nitrofenilhidrazino dariniai su 4-metoksi- ar 4-metil pakeistais aromatiniais aldehidais, arba 2-metoksi- ar 2-metil pakeistais penkianariais heteroatominiais aldehidais. Antrajai grupei priklausantys junginiai yra 4-metoksifenilhidrazino ar 4-tolilhidrazino dariniai su 4-nitro aromatiniais aldehidais ar 2-nitro pakeistais penkianariais heteroatominiais aldehidais [30-33].



Schema 1

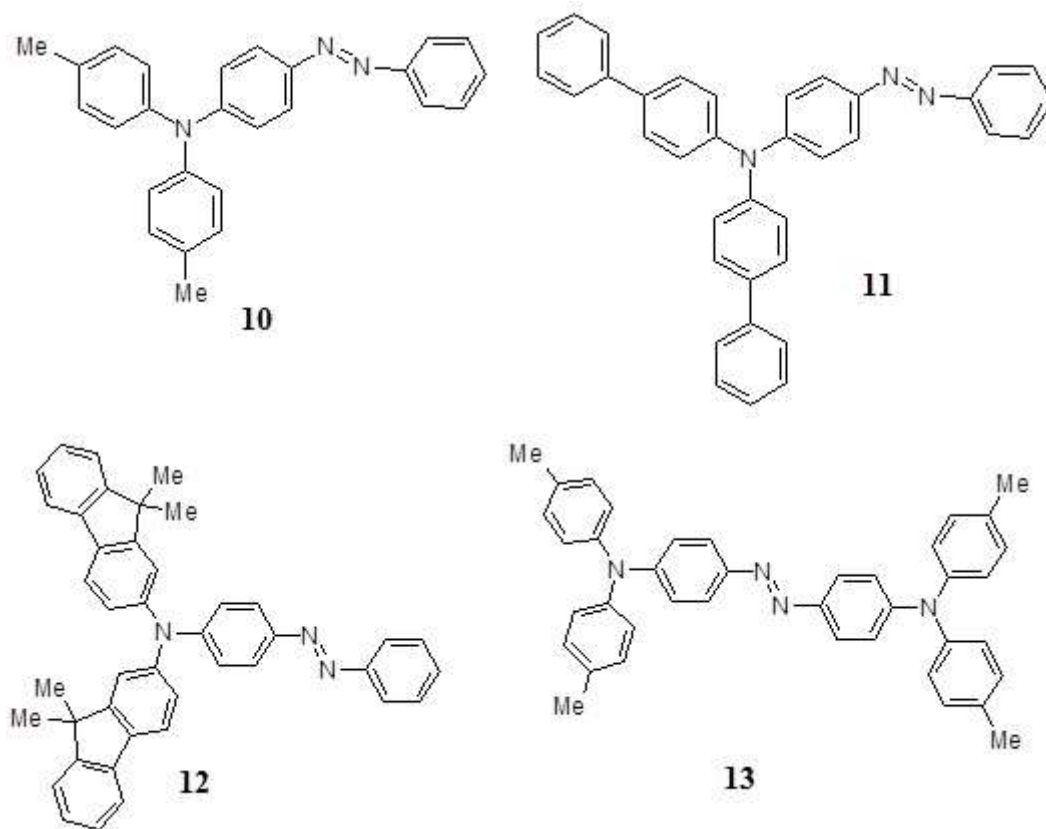
Eksperimento metu nustatyta, kad penkianarių su heteroatomais su ED *metoksi-* grupe molekulių hiperpolarizuojamumas β buvo didesnis nei lyginant junginių su silpnesniu ED pakaitu – *metil-* grupe. Didžiausia hiperpolarizuojamumo β pasižymėjo dariniai su furano žiedu. Juose EA pakaitas buvo sąlyginai stipresnis, o ED – silpnesnis. Vienas svarbiausių faktorių nulemiančių NTO savybes – chromoforo molekulių orientacija kristalinėje gardelėje. Atliekant bandymus rentgenografinės analizės metodu su hidrazonų dariniais pateiktais schemeje 1, buvo nustatyta, kad hidrazonai su tiofeno žiedu kristalizuojasi molekulėms išsidėstant acentriškai. Šiuo atveju asimetriškumas nuliame jų geras netiesines optines savybes [34].

3.3. Molekuliniai stiklai pasižymintys NTO savybėmis

Tiriant amorfinius azobenzeno darinius fotosužadavimo metu pastebėtas fotorefraktinis reiškinys. Tai yra – sukurta lūžio rodiklio gardelė nėra toje pačioje fazėje, kaip interferencinė gardelė. Kitaip tariant, vykstant dviejų šviesos pluoštelių interferencijai sluoksnyje, tarp jų gali įvykti pasikeitimas energija. Šis reiškinys dar vadinamas dviejų pluoštelių sąveika 2BC (angl. *two beam coupling*). Taip gali susiformuoti paviršiaus reljefo gardelės susiformavimu (angl. *SRG surface relief grating*). Šiuo reiškiniu ir yra pagrįstas fotorefraktinių sistemų taikymas koherentinių vaizdų stiprinimui, optoelektronikos sritims [20, 23].

Manoma, kad fotoindukuotas paviršiaus reljefo gardelės formavimąsi lemia azo darinių $-N=N-$ grupės *cis-trans* izomerizacijos. Hideyuki Nakano su bendradarbiais susintetino keletą naujų junginių su azobenzeno grupe. Pirmąją junginių grupę sudarė azobenzeno dariniai su

įvairiais pakaitais: 4-[bis(4-metilfenil)amino]azobenzenas (BMAB) **10**, 4-[di(bifenil-4-il)amino]azobenzenas (DBAB) **11**, 4-[bis(9,9-dimetilfluoren-2-il)amino]azobenzenas (BFIAB) **12** ir 4,4'-bis[bis(4-metilfenil)amino]azobenzenas (BBMAB) **13** [39-40].



Visi junginiai pasižymėjo amorfinėmis savybėmis bei gera plevėdara. Nustatytos jų stiklėjimo temperatūros: BMAB **10** – $T_g=27\text{ }^{\circ}\text{C}$, DBAB **11** – $T_g=68\text{ }^{\circ}\text{C}$, BFIAB **12** – $T_g=97\text{ }^{\circ}\text{C}$ ir BBMAB **13** – $T_g=79\text{ }^{\circ}\text{C}$. Fotosužadavimo metu tiriant susidariusias paviršiaus reljefo gardeles, buvo nustatyta jog - didėjant junginio stiklėjimo temperatūrai intensyvėja ir paviršiaus reljefo gardelės susidarymas. Kaip jau buvo minėta, fotochrominiuose molekulinuose stikluose, fotoinduokuotas paviršiaus reljefo susidarymas priklauso nuo *trans-cis* ir *cis-trans* izomerizacijos ciklą dažnio ir medžiagos takumo švitinimo metu. Todėl didėjant *trans-cis* ir *cis-trans* izomerizacijos ciklą dažniui žymiai palengvėja molekulių judrumas, taip sudarant sąlygas didėti paviršiaus reljefo gardelei. Neigiamos įtakos paviršiaus reljefo gardelės susidarymui turi medžiagų takumas, kuris lemia paviršiaus įtempimą, taip pat azo junginyje esantys pakaitai, kurie erdviškai riboja *trans-cis* ir *cis-trans* izomerizaciją. Lyginant tarpusavyje junginius **10**, **11**, **12** ir **13** mažiausiu *trans-cis* ir *cis-trans* izomerizacijos dažniu pasižymėjo **13** junginys [35-38].

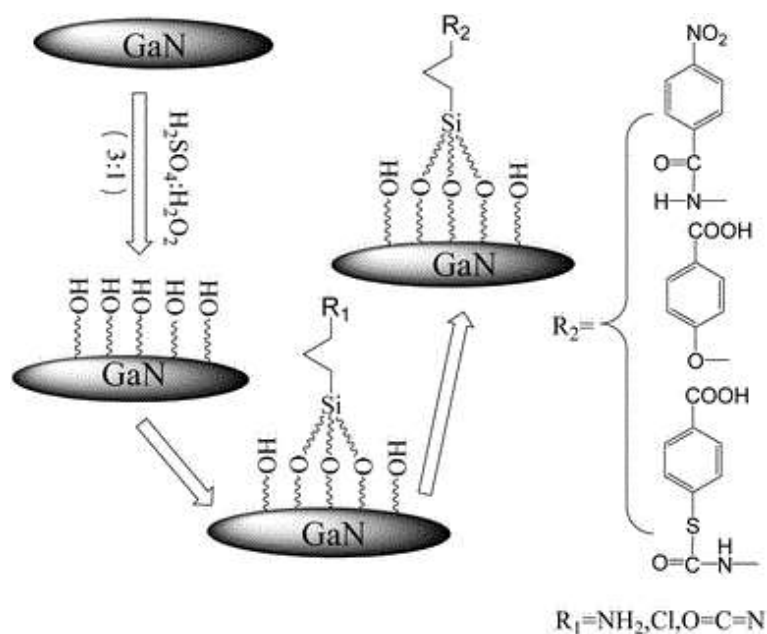
4. Funkcionalizuoti GaN ir Au paviršiai

Prieš daugiau nei dešimtmetį gamtoje aptiktos molekulinės mašinos privertė mokslininkus susimąstyti apie panašių mechanizmų bei struktūrų kūrimą laboratorijose ir jų panaudojimą kuriant molekulinis variklius. Šiam tikslui įgyvendinti ir buvo pradėti tirti

azochromoforai, kurie turi fiksuotas *trans-cis* būsenas. Vienas pirmųjų darbų apie modifikuotą GaN paviršių buvo paskelbti mokslininko Bermudez, kuris tyrinėjo skirtingų organinių junginių, tokių kaip – anilinas ar oktantiolis absorbciją iš dujinės fazės ant GaN paviršiaus [45-47].

Atliekant tyrimus su įvairiomis GaN paviršių galinčiomis modifikuoti medžiagomis buvo išskirti šie funkcionalizavimo būdai [52]:

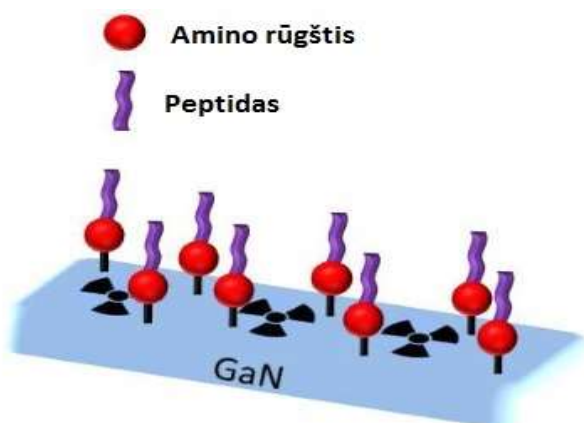
- Paviršiaus aktyvacija skystais cheminiais reagentais. Taikant šį būdą GaN plokštelės yra pamerkiamos į šviežiai paruoštą ir įkaitintą iki 100⁰ C, sieros rūgštis (H₂SO₄, 96%) ir vandenilio peroksido (H₂O₂) mišinį, kurių santykis yra 3:1. Po 30 min. plokštelės ištraukiamos ir nuplaunamos distiliuotu vandeniu.
- Apdorojimas deguonies plazma. Šiuo būdu paruošiamo GaN paviršiaus privalumas tas, kad pašalinamos visi nereikalingi organiniai dariniai, paliekant tik –OH grupes. Vienas populiariausių prietaisų šiam procesui įgyvendinti yra „100E-Plasma Systems, Technics Plasma GmbH“ kamera, kurios galingumas 200W, o jos sukuriamas slėgis siekia 1,4mbar. Tokioje kameroje GaN plokštelė yra laikoma apie 10 min.
- UV/ozono panaudojimas. Šio metodo esmė išskaidyti ozoną į labai aktyvius deguonies radikalus, esant 254 nm UV bangos ilgiui. [51]
- Terminės oksidacijos metodas. Šio metodo esmė suformuoti funkcinės –OH grupes naudojant sausas arba šlapias deguonies dujas, aukštoje temperatūroje (~600 K).



2 pav. GaN funkcionalizavimas

Vienas pirmųjų mokslininkų, tyrinėjusių GaN paviršių – mokslininkas Kang su tyrėjų komanda nustatė, kad AlGaIn/GaN selenizavus naudojant aminopropiltriethoxisilaną (APTES) ir ant šio paviršiaus mobilizavus baltymus - praleidžiama elektros srovė. Baltymas prie

AlGaIn/GaN paviršius prisitvirtina per rūgštinę grupę, sudarydamas kovalentinius ryšius (**pav. 3**) [48].



3 pav. Baltymų imobilizavimas ant GaN paviršiaus

Deja, kovalentiškai imobilizuotų baltymų sistema nebuvo patvirtinta. Remdamasis pirmtako darbais mokslininkas Arranz nusprendė atnaujinti APTES imobilizavimo tyrimus, bandydamas baltymus imobilizuoti hidrolizės būdu ir jau nebe ant AlGaIn/GaN, o tiesiogiai ant GaN paviršiaus [49].

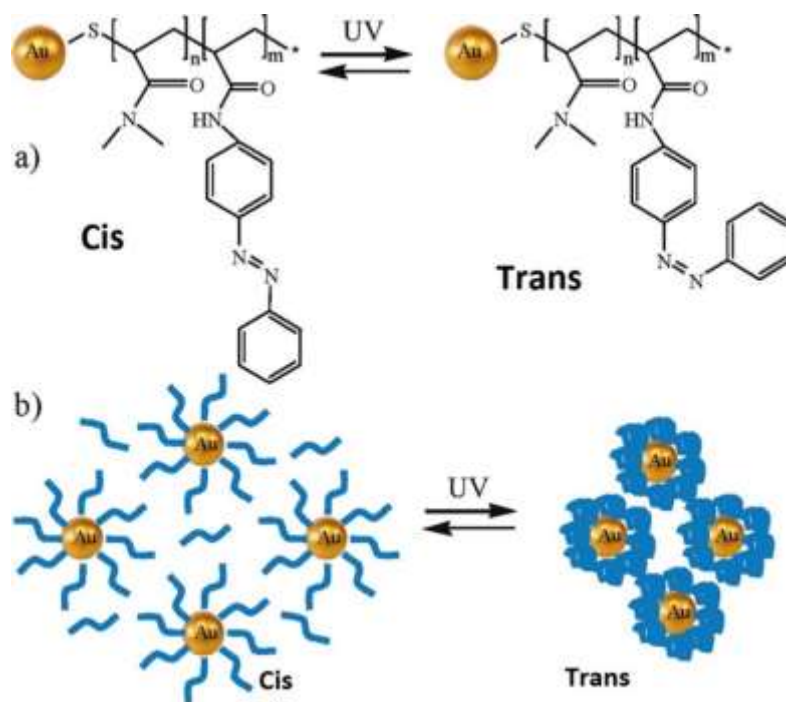
Atliekant vis daugiau tyrimų, buvo pastebėta, kad norint pasiekti rezultatų yra reikalingas GaN paviršiaus funkcionalizavimas. Tai reiškia, kad atitinkamai apdorojus GaN, jo paviršiuje išsidėsto hidroksi (-OH) grupės, kurios veikia tarsi inkaras prijungiant fotochromines medžiagas (2 pav.).

Literatūroje galima rasti labai daug funkcionalizuotų Au dalelių pritaikymo būdų. Dažniausiai šie paviršiai pritaikomi katalizės reakcijoms, cheminiams jutikliams, bio ženklinimui ar fotoniams prietaisams [58]. Tokia pritaikymo gausa jie pasižymi dėl atsparumo oksidacijai, jie lengvai susintetinami bei turi geras optines savybes. Ant funkcionalizuoto Au paviršiaus mobilizavus atitinkamus ligandus, šios sistemos gali būti naudojamos medicininiais tikslais, nes organizmui jie nesukelia atmetimo reakcijos [53,54].

Atliekant vis daugiau eksperimentų, Au paviršius buvo funkcionalizuojamas įvairiomis medžiagomis, kurios atliktų “inkaro“ funkciją ir prie savo aktyviųjų grupių prijungtų chromoforų molekules. Išskirtinai pabrėžtina tai, jog priklausomai ne tik nuo metalo prigimties, tačiau ir nuo jo fizikinių savybių yra parenkami skirtingi jo funkcionalizavimo būdai. Literatūroje aprašomi ir didžiausią praktinį pritaikomumą radę modifikavimo būdai:

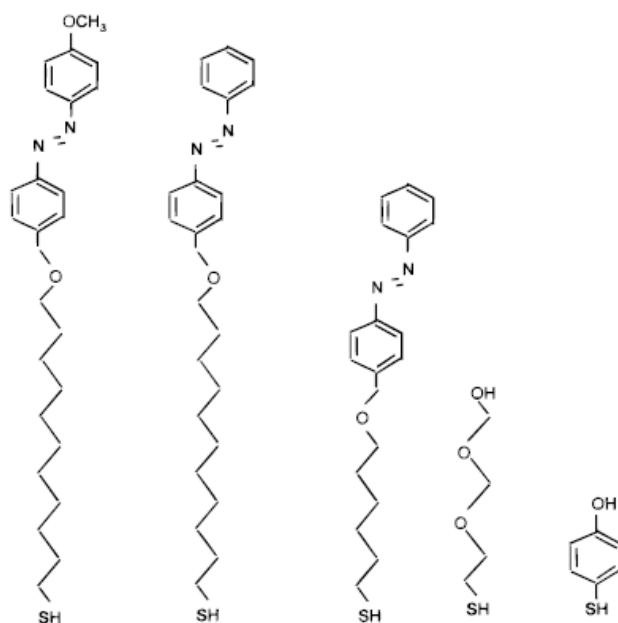
- Naudojant tiolius ir disulfidus. Šis būdas yra vienas populiariausių, nes siera labai greitai prisijungia prie metalo paviršiaus sudarydama itin stiprius ryšius, kurie vėliau leidžia prisijungti ir tiolinėms grupėms. Ryšio metalas-siera energija siekia 126 kJ/mol [55,56].

- Naudojant aminus ir amonio jonus. Šis būdas nuo funkcionalizavimo sieros junginiais skiriasi ryšio energijos stiprumu, tačiau dalelės sujungtos su amininiais dariniais yra ekvivalenčiai didesnės nei jas padengus sierą [55,56].
- Naudojant fosfinus. Naudojant šį būdą tarp metalo ir fosfinų susidaro labai silpnas ryšys. Tačiau, šis būdas naudojamas, kaip greitas ir efektyvus, o fosfinus metalo paviršiuje lengva pakeisti kitais funkcionalizavimo reagentais, kaip pavyzdžiui sierą [55,57].
- Naudojant silanus. Tai taip pat vienas dažniausiai naudojamų funkcionalizavimo būdų, kadangi gali būti naudojami įvairūs silanai, kaip alkoksisilanai, hidroksisilanai ar chlorsilanai. Jų sintezė yra gan paprasta, o kaina prieinama. Pagrindinis silanų privalumas tas, kad šie junginiai gali turėti įvairias funkcinės grupes, pvz.: amino, ciano, karboksirūgštis, epoksi ir t.t [58] (pav. 4)



4 pav. Silanais funkcionalizuotas Au paviršius

Atliekant tyrimus su azobenzeno dariniais, jų molekulės buvo panaudotos formuojant monosluoksnius ant aukso (Au) paviršiaus. Susintetinus penkis skirtingų grandinių ilgio darinius pateiktus (pav.5), buvo tirtas jų fotoaktyvumas ir perėjimas iš *cis* į *trans* būsenas.



5 pav. Azobenzeno dariniai

Šio eksperimento metu nustatyta, kad molekulės tiesiogiai prisijungusios disulfidiniais ryšiais prie Au paviršiaus nerodė jokio fotoaktyvumo. Šiuo atveju net ir grandinės ilgis neturėjo jokios įtakos. Tačiau padengus paviršių keliais skirtingais monosluoksniais buvo stebimas fotoaktyvumas. [44]

Kaip pavyzdį imant silanu funkcionalizuotą metalo paviršių (**4 pav.**) matomas chromoforo prisijungimas prie vadinamojo „inkaro“ bei konformacijos perėjimas UV šviesos poveikyje [50]. Būtent azo grupes turintys junginiai, tokie kaip azodažikliai pasižymi dideliu optiniu netiesiškumu, taip pat šių chromoforų molekulėms yra būdinga grįžtama *cis-trans* fotoizomerizacija, t.y. jos gali būti vienoje iš dviejų konformacijos būsenų: *trans* – laikoma pagrindine būsena, ji yra stabili ir molekulė šioje būsenoje turi didesnį dipolinį momentą, bei *cis* – fotosužadinta būsena, ji nėra stabili, molekulės dipolinis momentas yra mažesnis. Azochromoforo perėjimas iš *trans* į *cis* (ir atvirkščiai) konformacijas gali būti valdoma/keičiama šviesa, temperatūra arba išorinio elektrinio lauko poveikiu polinių chromoforų konformacijos būseną ir dipolinį momentą, jas orientuoti ir išorientuoti. Ši savybė jau buvo pritaikyta kuriant fotocheminius jungiklius, chromoforais modifikavus silicio paviršių [35], bei titano oksido nanovielas [36].

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

2.1.1. Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Protonų magnetinio rezonanso (^1H MBR) spektrai užrašyti Bruker Ascend Avance III 400 MHz ir 700 MHz spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Vidiniu standartu panaudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Spektrai užrašyti iš deuteriuoto dimetilsulfoksido (DMSO) tirpalo.

2.1.2. Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti Perkin Elmer Spectrum GX FT-IR System spektrofotometru. Mėginiai buvo supresuoti į tabletes su KBr. Banginė skalė $\bar{\nu}$ sugraduota cm^{-1} .

2.1.3. Elementinė analizė

Junginių elementinės analizė atlikta Exeter Analytical CE-440 aparatu.

2.1.4. Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų metanolyje (10^{-5} M) šviesos sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 2 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d=1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

2.2. Eksperimentų aprašymas

Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu ant Silica gel/TLC-cards, kurios stebimos 254 ir 366 nm UV šviesoje.

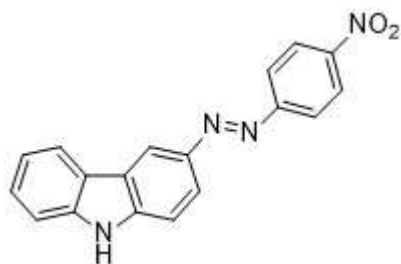
2.3. Vigymo kampo matavimas

Vilgymo kampui nustatyti naudotas "Optical Tensiometer" aparatas.

2.4. Izomerų geometrinė optimizacija

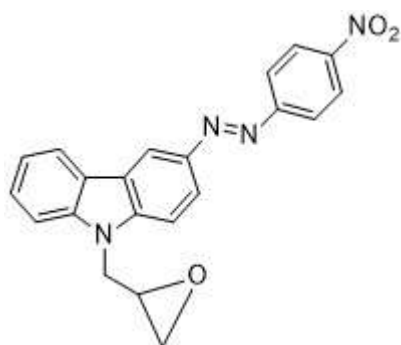
Skaiciavimai buvo atlikti naudojant SPARTAN'14 programinę įrangą. Izomerų (tautomerų) geometrijos optimizacija atlikta DFT (tankio funkcionali teorija) metodu naudojant B3LYP hibridinį funkcionalą bei 6-31G(d,p) bazinių funkcijų rinkinį. Energija naudojama žemiausios energijos tautomero atžvilgiu. Sugerties energijos apskaičiuotas TD-DFT metodu (nuo laiko priklausančio tankio funkcionalo teorija) naudojant tą patį funkcionalą ir bazinių funkcijų rinkinį. Pateiktos dviejų inversijų perėjimo energijos nm.

2.5. Eksperimento aprašymas



***E*-3-[(4-nitrofenil)azo]-9*H*-karbazolas (2a)**

2,03g (0,015 mol) *p*-nitroanilino šildant ištirpinta 12% *HCl*, tada į mišinį įdėta 15g ledu. Iškrito geltonos spalvos kristalai. Ledų vonioje palaikant 10-15⁰C temperatūrą į *p*-nitroanilino masę lašinamas 1,05g NaNO₂ ir 6 ml H₂O tirpalas. Tirpalui nuskaidrėjus azoderinimo reakcija vykdoma dar 0,5 val. palaikant 0⁰C temperatūrą. Diazonio tirpalas lašinamas į 1,82 g (0,012 mol) karbazolo ištirpinto 25 ml butanolio mišinį esant 40⁰C temperatūrai. Po paros įdedama dar 3,1 g paruošto etilkarbazolo mišinio. Reakcijai pasibaigus (eliuntas: metanolis-toluenas, 2:3), susidarę kristalai nufiltruojama, perplaunami butanolium, H₂O ir etanolium. Gauti kristalai naudojami tilimesnėse reakcijose. Išeiga 2,9 g (76%)



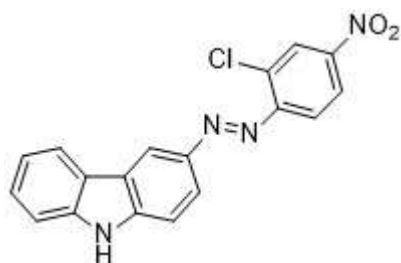
***E*-9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (3a)**

1,03 g (0,003 mol) **2a** ištirpinta 3,8 ml (0,048 mol) epichlorhidrine. Į reakcijos mišinį dalimis, kas 30 min sudedamas 0,85 g (0,009 mol) *KOH*. Reakcijai pasibaigus (eliuntas: metanolis-toluenas, 2:3), ekstrahuojama etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistiliavus organinius tirpiklius, mišinys gryninamas chromatografiškai (eliuntas: THF-heksanas, 5:20). Išeiga 0,57g (51%). *T_l* 187-189⁰C. Rasta, %: C 66,54; H 3,78; N 14,42. C₂₁H₁₆N₄O₃. Apskaičiuota, %: C 66,73; H 4,33; N 15,05.

1H BMR-spektras (400 MHz, DMSO-d₆, δ): m.d.: 8.86 (s, 1H, H-4); 8.43 (d, *J*=8.4 Hz, 2H iš AB sistemos, *p*-Ph); 8.34 (d, *J*=7,7 Hz, 1H, H-5); 8.13 (d, *J*=8.8 Hz, 1H, H-8); 8.08 (d, *J*=8.4 Hz, 2H, iš AB sistemos, *p*-Ph); 7.86 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, H-1); 7.76 (d, *J*=8.5 Hz, 1H, H-2); 7.55 (t, *J*=7,5 Hz, 1H, H-6); 7.33 (t, *J*=7.4 Hz, 1H, H-7); 4.92 (dd, *J*=16,0 Hz, vienas H iš NCH₂); 4.52 (dd,

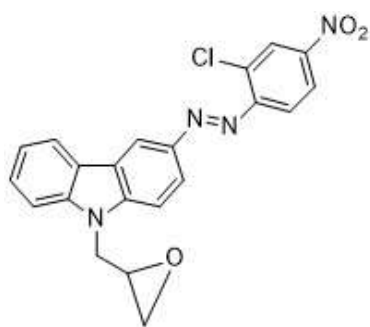
$J=16,0$ Hz, 1H, kitas H iš NCH_2); 3.39 (s, 1H, CH); 2.81(s, 1H, vienas H iš OCH_2); 2.64 (s, 1H, kitas H iš OCH_2).

^{13}C BMR-spektras (176 MHz, DMSO-d_6 ; δ); m.d.: 156.08, 148.14, 146.31, 143.57, 141.78, 127.78, 127.20, 127,28, 125.50, 123.45, 123.25, 123.12, 121.40, 121.87, 120.80, 120.68, 119.80, 118.80, 117.70, 111.01, 67.48



***E*-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (2b)**

8,71 g (0,005 mol) 2-chlor-4-nitroaniliną kaitinant ištirpinta 15 ml koncentruotos HCl . Gautas mišinys ledo vonioje šaldomas iki 0°C temperatūros. Maišant, į atšaldytą tirpalą palaipsniui supilamas 3,5 g natrio nitrito ir 18 ml distiliuoto H_2O tirpalas. Vykiant diazotavimo reakciją temperatūra neturi viršyti 5°C . Reakcijos pabaiga nustatyta jodo-krakmolo popierėliu (popierėlis nudažė mėlynai). Karbazolas atskirai kaitinant 40°C temperatūroje ištirpinamas *n*-butanolyje. Į atvėsintą karbazolo tirpalą sulašinamas paruoštas diazotintas 2-chlor-4-nitroanilinas, temperatūra neturi viršyti 15°C . Reakcija vykdoma per naktį. Susidarę kristalai nufiltruojama, perplaunami butanoliu, H_2O ir etanoliu. Gauti kristalai kitais naudojami kitame sintezės etape. Išeiga 5,54 g.



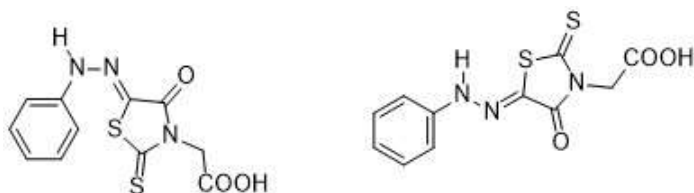
***E*-9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (3b)**

2,5 g (0,007 mol) **3b** ištirpinama 10 ml (0,01 mol) epichlorhidrido, įdedama 0,4 g Na_2SO_4 pakaitinamas 20 min, tuomet įdedama 0,4g KOH . Reakcijos mišinys pakeitė spalvą iš oranžinės į rudą. Po 1,5 val įdedama 0,8g KOH . Reakcijai pasibaigus (eliuentas: metanolis-toluenas, 2:3), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Nudistiliavus etilacetato likutį susidarę kristalai, kurie perkristalinami iš tetrahydrofurano ir metanolio. Susidarė smulkūs rudos spalvos kristalai. Išeiga 1,6 g (60%) T_f 228-230 $^\circ\text{C}$. Rasta, %:

C 61,01; H 3,56; Cl 7,42; N 12,23; . C₂₁H₁₅ClN₄O₃. Apskaičiuota, %: C 62; H 3,72; Cl 8,71; N 13,77.

¹H BMR-spektras (700 MHz, DMSO-d₆, δ); m.d.: 8,89 (s, 1H, 4-H); 8,55-7,75 (m, 7H, Ar); 7,57 (m, *J*=7,7 Hz, 1H, H-6, Ar); 7,35 (m, *J*=7,4 Hz, 1H, H-7, Ar); 4,93 (dd, *J*_{AB}=15,8 Hz, *J*_{AX}=3,1 Hz, 1H vienas H iš CH₂N); 4,54 (dd, *J*_{AB}=15,8 Hz, *J*_{AX}=5,8 Hz, 1H kitas H iš CH₂N); 3,4 (m, *J*_{AB}=6,1 Hz, *J*_{AX}=3,0 Hz, 1H CH₂); 2,81 (dd, *J*_{AB}=5,2 Hz, *J*_{AX}=3,0 Hz, 1H vienas H iš OCH₂); 2,63 (t, *J*_{AB}=5,2 Hz, *J*_{AX}=3,0 Hz, 1H kitas H iš OCH₂)

¹³C BMR-spektras (176 MHz, DMSO-d₆; δ); m.d.: 152.45, 148.31, 146.75, 143.91, 141.82, 133.49 127.41, 126.35, 124.05, 123.31, 123.09, 121.46, 121.07, 120.36, 120.31, 119.08, 111.34, 111.15, 50.69, 45.19.

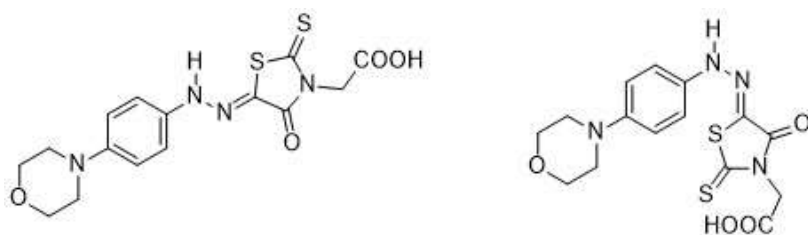


(*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il] acto rūgštis (5)

0,9 g (0,01 mol) anilino ištirpinami 3 ml (0,08 mol) koncentruotos *HCl* ir 50 ml distiliuoto *H₂O* mišinyje. Gautas anilino ir rūgšties tirpalas ledo vonioje šaldomas iki 0°C temperatūros. Maišant magnetine maišykle, į atšaldytą tirpalą palaipsniui supilamas 0,7 g *NaNO₂* ir 4 ml distiliuoto *H₂O* tirpalas. Vykdamas diazotavimo reakciją temperatūra neturi viršyti 5°C. Reakcijos pabaiga nustatyta jodo-krakmolo popierėliu (popierėlis nudažė mėlynai). Toliau vykdamas azoderinimo reakciją, buvo paruoštas 1,9 g (0,01 mol) rodanino-3-acto rūgšties ir 20 ml (0,068 mol) priridino mišinys, kuris atšaldomas iki 5°C temperatūros. Intensyviai maišant į jį supilamas diazotintas anilino tirpalas. Lakmuso popierėliu nustatyta, kad reakcija vyksta šarminėje terpėje. Reakcija vykdoma 1 val. Reakcijai pasibaigus (eliuentas: metanolis-toluenas, 1,5:3,5), į mišinį įpilami 5 ml koncentruotos *HCl*, kol terpėtampa silpnai rūgšti. Gauti kristalai nufiltruojami juos perplaunant vandeniu. Gauti kristalai perkristalinami iš metanolio. Po perkristalinimo, gauta medžiaga išdžiovinta. Išeiga 2g (67%). *T_l* 265-270°C. Rasta, %: C 43,98; H 3,01; N 13,95. C₁₁H₉N₃O₃S₂. Apskaičiuota, %: C 44,73; H 3,07; N 14,23.

¹H BMR-spektras (400 MHz, DMSO-d₆, δ); m.d.: 13,46 (s, 1H, COOH); 11,34 (s, 1H, NH); 7,53-7,27 (m, 4H, 2-H, 3-H, 5-H, 6-H, Ph); 7,10-7,03 (m, 1H, 4-H Ph); 4,73 (s, 2H,CH₂).

¹³C BMR-spektras (101 MHz, DMSO-d₆; δ); m.d.: 190.95 (C=S), 167.82 (COOH), 162.12 (C=O), 143.21 129.97, 123.77, 122.37, 115.06, 45.25 (CH₂).

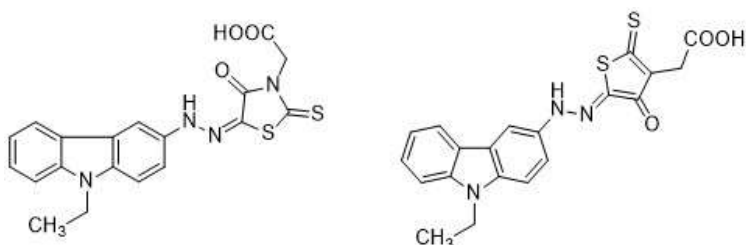


(E,Z)-2-[4-okso-5-(2-morfolinohidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il] acto rūgštis (7)

1,7 g (0,01 mol) 4-morfolinanilino kaitinant ištirpinta 3 ml (0,08 mol) koncentruotos *HCl* ir 50 ml. distiliuoto *H₂O* mišinyje. Gautas mišinys ledo vonioje šaldomas iki 0° C temperatūros. Maišant, į atšaldytą tirpalą palaipsniui supilamas 1,4 g natrio nitrito ir 8 ml distiliuoto *H₂O* tirpalas. Vykdamas diazotavimo reakciją temperatūra neturi viršyti 5°C. Reakcijos pabaiga nustatyta jodo-krakmolo popierėliu (popierėlis nudažė mėlynai). Toliau vykdamas azoderinimo reakciją, buvo paruoštas 1,9 g (0,01 mol) rodanino-3-acto rūgšties ir 20 ml (0,068 mol) priridino mišinys, kuris atšaldytas iki 5°C temperatūros. Intensyviai maišant į jį supilamas gautas diazotintas 4-morfolinanilino tirpalas. Lakmuso popierėliu nustatyta, kad reakcija vyksta šarminėje terpėje. Reakcija vykdoma 1 val. Reakcijai pasibaigus (eliuntas: metanolis-toluenas, 1,5:3,5) į mišinį įpilami 5 ml. koncentruotos *HCl*, kol terpė tampa silpnai rūgšti. Gauti rudos spalvos kristalai nufiltruojami juos perplaunant vandeniu. Gauti kristalai perkristalinami naudojant tetrahidrofuraną (THF) ir etanolio mišinį. Gauta medžiaga išdžiovinta. Išėiga 1,5 g (40%) *T_l* 254-258°C. Rasta, %: C 46,60; H 4,14; N 14,11. *C₁₅H₁₆N₄O₄S₂*. Apskaičiuota, %: C 47,36; H 4,24; N 14,73.

¹H BMR-spektras (400 MHz, DMSO-d₆, δ): m.d.: 13,43 (s, 1H, COOH); 11,30 (s, 1H, NH); 7,25 (d, J=7,11 Hz, 2H, p-Ph); 6,99 (d, J=7,11 Hz, 2H, p-Ph); 4,73 (s, 2H, CH₂); 3,73 (t, J=6,1 Hz, 4H, CH₂O); 3,08 (t, J=6,1 Hz, CH₂N).

¹³C BMR-spektras (101 MHz, DMSO-d₆; δ): m.d.: 190.09 (C=S), 167.46 (COOH), 161.56 (C=O), 147.75, 135.27, 119.77, 67.07 (CH₂O), 66.11 (CH₂N), 48.75, 44,78.



(E,Z)-2{5-[2-(9-etil-9H-karbazol-3-il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgštis (9)

1,7 g (0,01 mol) aminoetilkarbazolo kaitinant ištirpinta 2,5 ml (0,068 mol) koncentruotos *HCl* rūgštis ir 47,5 ml. distiliuoto *H₂O* mišinyje. Gautas mišinys ledo vonioje šaldomas iki 0° C temperatūros. Maišant, į atšaldytą tirpalą palaipsniui supilamas 4,9 g natrio nitrito ir 28 ml distiliuoto *H₂O* tirpalas. Vykdamas diazotavimo reakciją temperatūra neturi viršyti 5°C. Reakcijos pabaiga nustatyta jodo-krakmolo popierėliu (popierėlis nudažė mėlynai). Toliau vykdamas azoderinimo reakciją, buvo paruoštas 2,85 g (0,01 mol) rodanino-3-acto rūgštis ir 30 ml priridino mišinys, kuris atšaldomas iki 5°C temperatūros. Tuomet intensyviai maišant į jį supilamas gautas diazotintas etilkarbazolo tirpalas. Lakmuso popierėliu nustatyta, kad reakcija vyksta šarminėje terpėje. Reakcija vykdoma 1,5 val. Reakcijai pasibaigus (eliuentas: metanolis-toluenas, 1,5:3,5), į mišinį įpilami 5 ml. koncentruotos *HCl*, kol terpė tampa silpnai rūgšti. Gauti tamsiai raudonos spalvos kristalai nufiltruojami juos perplaunant vandeniu. Gauti kristalai perkristalinami naudojant tetrahidrofuraną (THF). Gauta medžiaga išdžiovinta. Išeiga 3,8g (91%) *T_l* 266-270°C. Rasta, %: C 54,84; H 3,28; N 12,87. *C₁₉H₁₆N₄O₃S₂*. Apskaičiuota, %: C 55,32; H 3,91; N 13,58.

¹H BMR-spektras (400 MHz, DMSO-d₆, δ); m.d.: 13,36 (s, 1H, COOH); 11,52 (s, 1H, NH); 8,15 (d, *J*=7,7 Hz, 1H, Ar); 8,05 (s, 1H, 4-H, p-Ph); 7,65-7,51 (m, 4H, Ar); 7,46 (t, *J*=7,6 Hz, 1H, 8-H, Ar); 7,19 (t, *J*=7,4 Hz, 1H, 9-H, Ar) 4,72 (s, 1H, CH₂); 4,3 (q, *J*=7,2 Hz, 2H, CH₂); 1,33 (t, *J*=7,2 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR-spektras (101 MHz, DMSO-d₆; δ); m.d.: 190.28 (C=S), 168.06 (COOH), 161.81 (C=O), 140.64, 137.16, 126.55, 123.06, 122.39, 121.01, 119.18, 115.21, 110.34, 109.76, 106.95, 67.49, 37.56 (CH₂), 14.22 (CH₂).

6. GaN ir Au paviršių modifikavimas

GaN modifikavimas

GaN plokštelės gautos iš VU Taikomųjų mokslų instituto (lab. vedėjas Rolandas Tomašiūnas) pamerkiamos į šviežiai paruoštą sieros rūgštis (H_2SO_4 , 96%) ir vandenilio peroksido (H_2O_2) mišinį (3:1) ir laikomos 30 min. Po to ištrauktos plokštelės kruopščiai plaunamos dejonizuotu H_2O , džiovinamos stipria argono srove ir 25 °C temperatūroje vakuuminėje džiovykloje laikomos per naktį. Taip apdorotos GaN plokštelės sekančiame etape merkiamos į 5 mM hidrazono dažiklio **7** sauso argonu prisotinto DMF tirpalą. Po 1 val. GaN substratas plaunamas DMF, po to THF ir džiovinamas argono dujų srove.

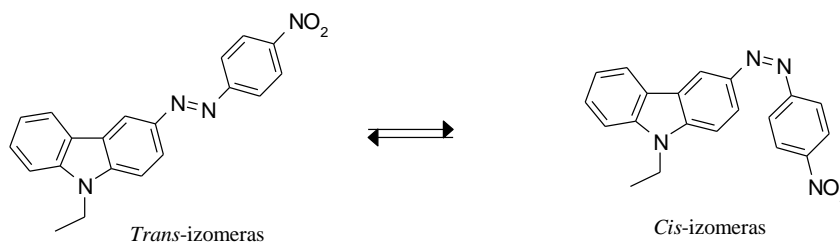
Au modifikavimas

Šviežiai paruošta Au plokštelė gauta iš VU Taikomųjų mokslų instituto (lab. vedėjas Rolandas Tomašiūnas) laikoma 1 μ M 4,4'-bifenilditiolio argonu prisotinto bevandenio THF tirpale kambario temperatūroje 3 val.. Po to Au substratas nuplaunamas THF, džiovinamas stipria argono dujų srove. Ditioliu modifikuotas Au substratas merkiamas į azodažiklio **3b** 50 mM bevandenio argonu prisotinto DMF tirpalą su katalitiniu trietilamino (TEA) kiekiu ir laikomas 40°C temperatūroje 24 val. Taip funkcionalizuotas Au substratas plaunamas DMF, po to THF ir džiovinamas argono dujų srove.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1. Azochromoforų su aktyviom 2,3-epoksipropilgrupėmis sintezė

Vieni perspektyviausių NTO savybėmis pasižyminčių junginių yra karbazolo dariniai su chromoforine azogrupe. Jie turi vientisą delokalizuoatų π -elektronų sistemą, polinius donorinius ir akceptorinius pakaitus, kurie sąlygoja netiesines optines savybes. Svarbiausia tai, kad azochromoforų molekulėms yra būdinga grįžtama *cis-trans* fotoizomerizacija (6 pav.), dėl kurios pasikeičia medžiagos fizikinės savybės.



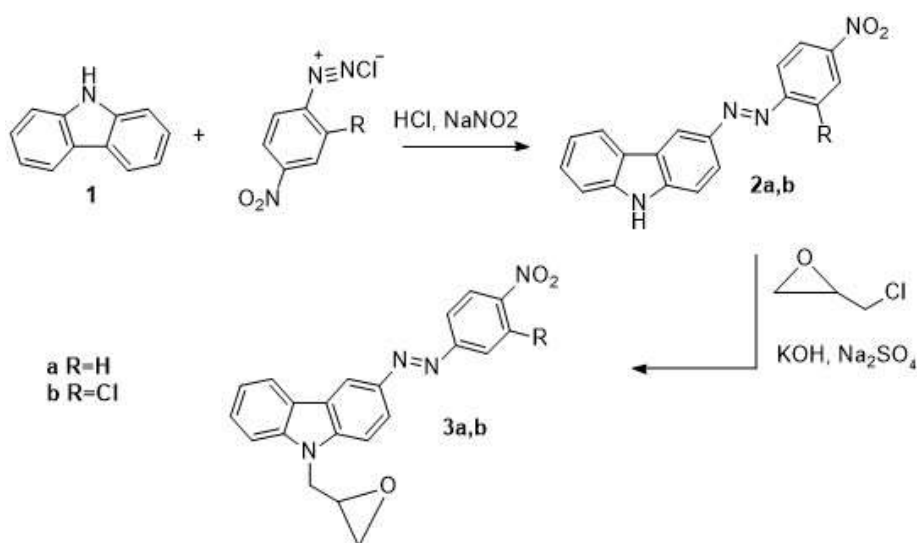
6 pav. 9-etil-3-(4-nitrofenil)azokarbazolo *trans-cis* izomerizacija

Tokių junginių atsako į išorinės spinduliuotės poveikį greitis yra labai didelis, todėl šie chromoforai yra perspektyvūs kuriant įvairius optoelektronikos prietaisus. Šiame darbe mes iš

9*H*-karbazolo susintetiname azochromoforus turinčius junginius su funkcinėmis grupėmis, kuriomis vėlesniame darbo etape buvo modifikuotas Au paviršius.

9*H*-karbazolą (**1**) veikiant 4-nitrofenildiazonio chloridu buvo išskirtas 3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**2a**), kuris reakcijoje su epichlorhidrinu, dalyvaujant KOH bei bevandeniui Na₂SO₄, buvo transformuotas į atitinkamą epoksidinį darinį. Tokiu būdu buvo susintetintas karbazolo azochromoforą turintis aktyvus junginys 9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3a**) (2 schema) su gera išeiga (73%).

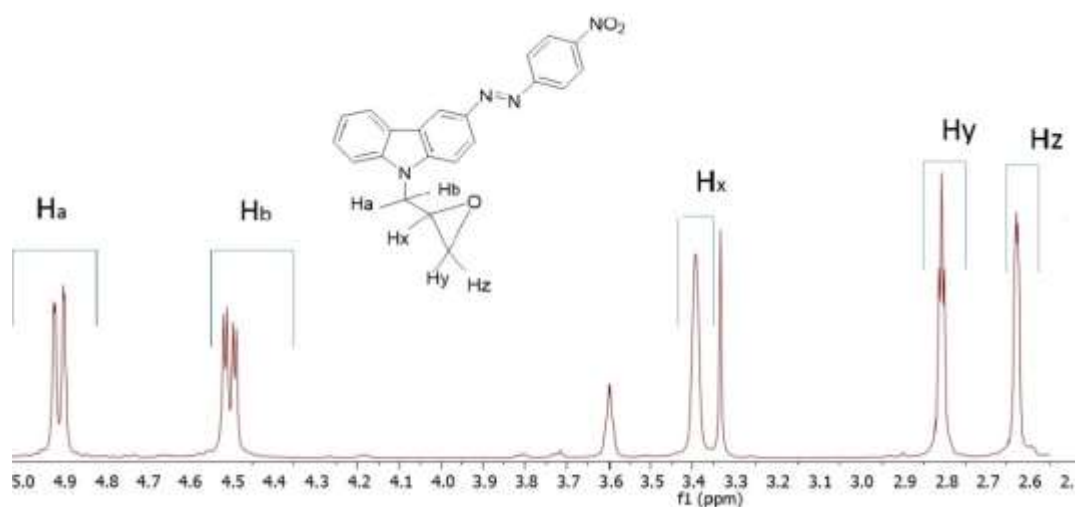
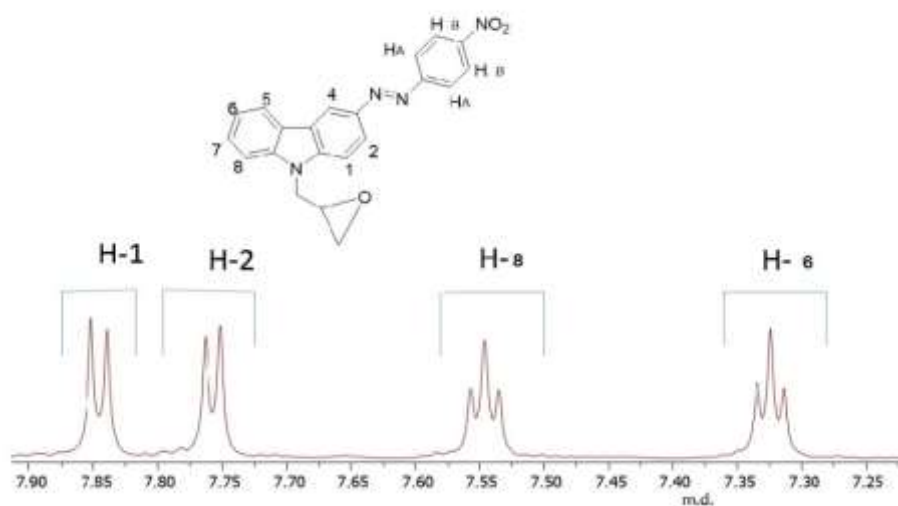
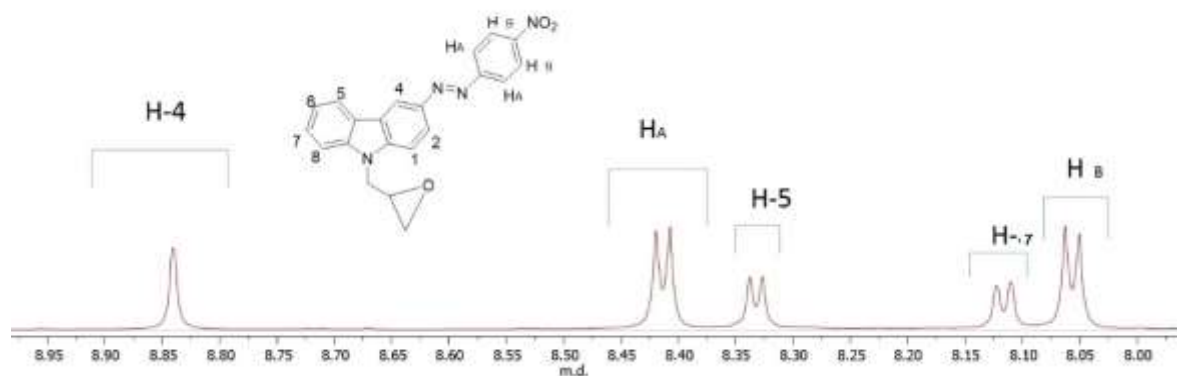
Beveik analogiškai buvo gautas ir 9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3b**). Tik šiuo atveju pradinis junginys **1** buvo veikiamas 2-chlor-4-nitrofenildiazonio chloridu, ko pasekoje gautas tarpinis junginys 3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**2b**) (2 schema) su 60% išeiga.



2 schema. 9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolo (**3a**) ir 9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolo (**3b**) sintezė

Susintetinto junginio **3a** struktūrą patvirtina elementinė analizė, ¹H BMR ir IR spektrai. Analizuojant ¹H BMR spektrą, aiškiai stebimas 4-oje karbazolo žiedo padėtyje esančio protono singletas ties 8.86 m. d. Tuo tarpu ties 8.43 m. d. stebimas dviejų protonų iš AB sistemos dubletas su *J*=8.4 Hz, priklausantis *p*-pakeistam fenilui, ties 8.08 m. d. dubletu (*J*=8.4 Hz) indentifikuojami likusieji AB sistemai priklausantys fenilo protonai. 1-oje, 2-oje, 5-oje, 6-oje, 7-oje ir 8-oje karbazolo žiedo padėtyse esantys protonai atitinkamai indentifikuoti šiuose ¹H BMR spektro dalyse: ties 7.86 m. d. dubletas (*J*=8.5 Hz) priklauso 5-tos padėties protonui, ties 8.13 m. d. dubletu signalas (*J*=8.8 Hz) priskiriamas 8-tos padėties protonui; ties 7.86 m. d. dubletas (*J*=8.5 Hz) yra 1-os padėties protono, kuris su 2-os padėties protono dubletu ties 7.76 m. d. (*J*=8.5 Hz) sudaro AB sistemą; ties 7.55 m. d. stebimas tripletas (*J*=7.5 Hz) priklauso 6-tos padėties protonui, o ties 7.33 m. d. stebimas tripletas (*J*=7.4 Hz) priklauso 7-tos padėties

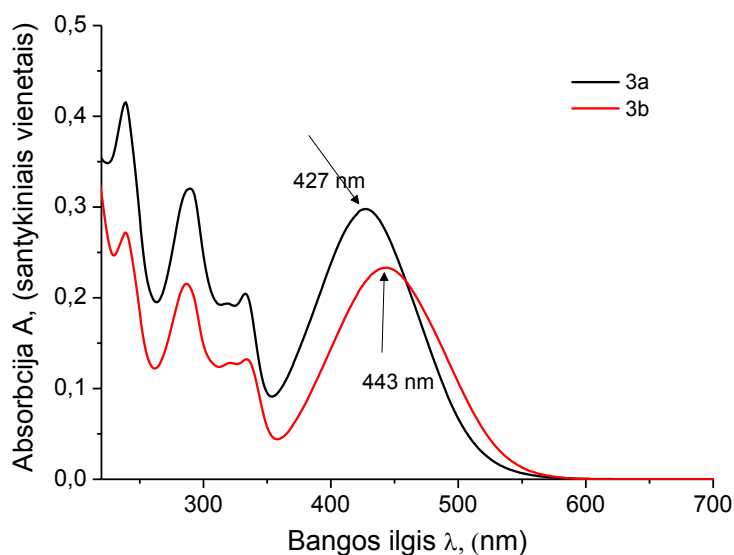
protonai. Toliau spektre lengvai atpažįstami NCH₂ grupės protonai, kurie išsidėstę ties 4.92 m. d. ir 4.52 m. d. dvigubų dubletų pavidale. **3a** junginio epoksidinio žiedo signalai stebimi 3,40-2,60 m. d. srityje.



7 pav. 9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolo (**3b**) ¹H BMR spektras

Analizuojant chlorinto analogo 9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolo (**3b**) ^1H BMR spektrą lengvai identifikuojami 4-oje, 6-oje ir 7-oje karbazolo žiedo padėtyse esančių protonų signalai: ties 8.89 m. d. stebimas 4-H karbazolo protono singletas, ties 7.57 m.d. stebimas 6-H protono multiplėtas, o ties 7.35 m.d – 7-H protono multiplėtas. Likusieji aromatiniai protonai duoda multiplėtinius signalus 8.55-7.75 m.d. regione. Toliau spektre atpažįstamos CH_2O grupės protonai, kurie yra 4.93 m. d. dvigubo dublėto signalu ($J_{AB}=15,8$ Hz, $J_{AX}=3,1$ Hz) priskiriami vienam protonui, o ties 4.54 m. d. kitas dvigubas dublėtas ($J_{AB}=15,8$ Hz, $J_{AX}=5,8$ Hz) priskiriamas antrajam šios grupės protonui. Multiplėtas ties 3.4 m. d. priklauso epoksidinio žiedo metininės grupės protonui. 2.84-2.57 m. d. srityje labai aiškiai stebimos epoksidinės grupės OCH_2 būdinga ABX sistemos dalis: dvigubas duplėtas prie 2.81 m. d. ($J_{AB}=5,2$ Hz, $J_{AX}=3,0$ Hz) priklauso vienam protonui, o kito protono dvigubas dublėtas yra prie 2.63 m. d. su $J_{AB}=5,2$ Hz bei $J_{AX}=3,0$ Hz.

Kadangi NTO eksperimentams yra labai svarbi dažiklių elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija buvo užrašyti azodažiklių **3a** ir **3b** THF tirpalų (10^{-4}M) UV/RŠ spektrai. Lyginant azodažiklių **3a** ir **3b** krūvio pernašos absorbcijos juostas matome, kad dėl chloro buvimo sustiprėjus **3b** dažiklio elektronų akceptorinės grupės savybėms, įvyksta batochrominis 16 nm šviesos sugerties juostos poslinkis. Tai gerai dera su tirtų junginių struktūros ypatumais.

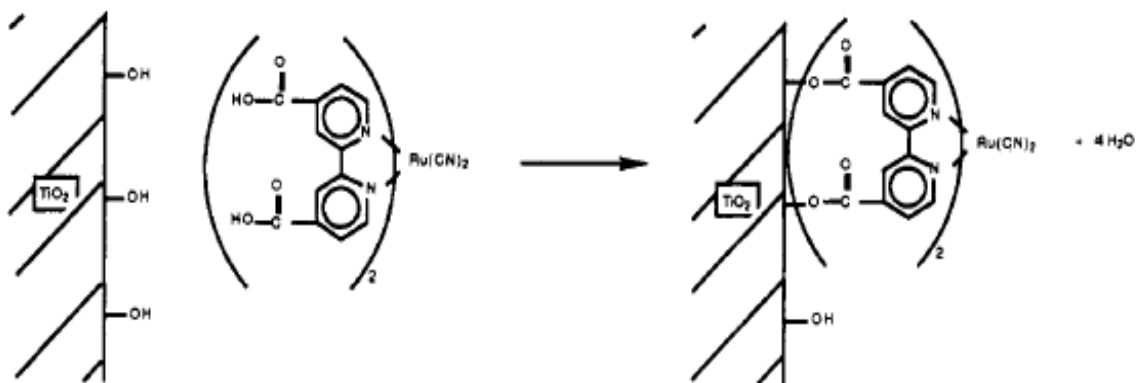


8 pav. Azodažiklių **3a** ir **3b** THF tirpalų (10^{-5}M) UV-RŠ spektrai

3.2. Aromatinių diazonio druskų sąveikos su rodanino-3-acto rūgštimi tyrimas

Šiuo metu ypač didelį susidomėjimą kelia dažikliais sensibilizuoti saulės elementai, kuriuos aprašė Graetzelis [59]. Tokią saulės celę sudaro: dažiklis - metalo organinis junginys, sugeriantis regimąją elektromagnetinių bangų dalį; n-tipo puslaidininkis, mezoporinis metalo oksidas (SnO_2 , TiO_2 ar ZnO_2), pasižymintis dideliu skirtumu tarp HOMO ir LUMO. Dažiklių

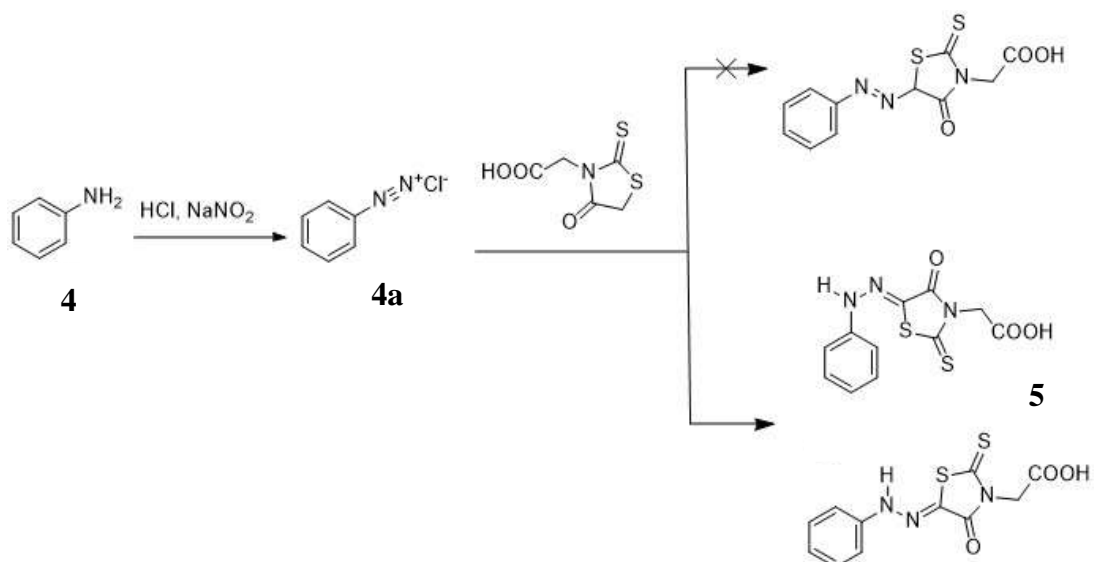
molekulės dažniausiai yra D- π -A struktūros, turinčios didelį dipolio momentą, užtikrinantį pakankamą krūvininkų atskyrimą. Stengiamasi, kad tokie junginiai pasižymėtų dar ir geromis skylių transporto savybėmis bei su metalo oksidu sudarytų kovalentinį ryšį. Kovalentinio ryšio sudarymui prie dažiklio molekulės, dažniausiai prijungiamos karboksigrupės, kurios reaguoja su titano oksido nanosluoksnių paviršiaus hidroksilinėmis grupėmis, kaip pavaizduota (8 pav.)



9 pav. Dažiklio fiksacija ant TiO₂

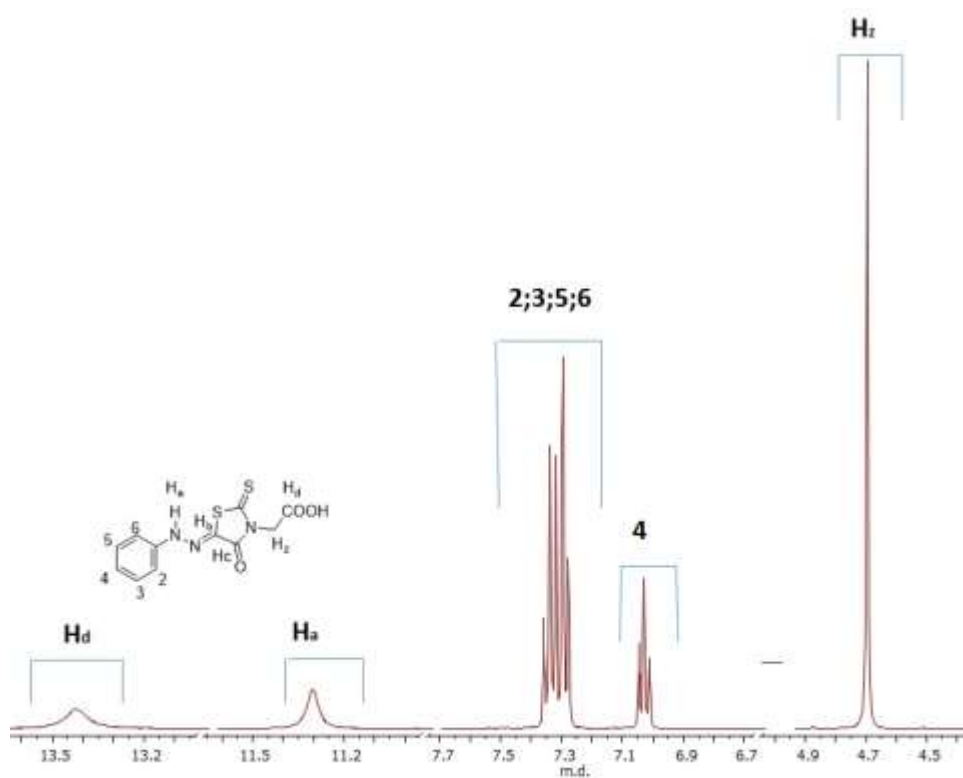
Išanalizavus chemines reakcijas, vykstančias ant titano oksido nanosluoksnių paviršiaus, absorbuojantis dažikliui su karboksigrupėmis, mes manome, kad GaN paviršiaus modifikavimui gali būti panaudoti azochromoforai, turintys karboksifunkcinę grupę. Tuo tikslu mes tyrėme aromatinių diazonio druskų sąveiką su 2-(4-okso-2-tiazolidin-3-il)fenilacto rūgštimi, tikslu gauti naujus azofotochromus su rodanino-3-acto rūgšties fragmentu, kuriuo jis galėtų sąveikauti su GaN paviršiumi.

Tuo tikslu aniliną (4) veikiant koncentruota HCl bei reakcijoje dalyvaujant NaNO₂ buvo išskirtas diazotintas anilino darinys (4a), kuris vėliau veikiamas piridine ištirpinta rodanino-3-acto rūgštimi. Tokiu būdu išskirtas geltonos spalvos produktas, kurio struktūra buvo identifikuota, pasitelkiant BMR bei IR spektrus.



3 schema. (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il] acto rūgšties (**5**) sintezė

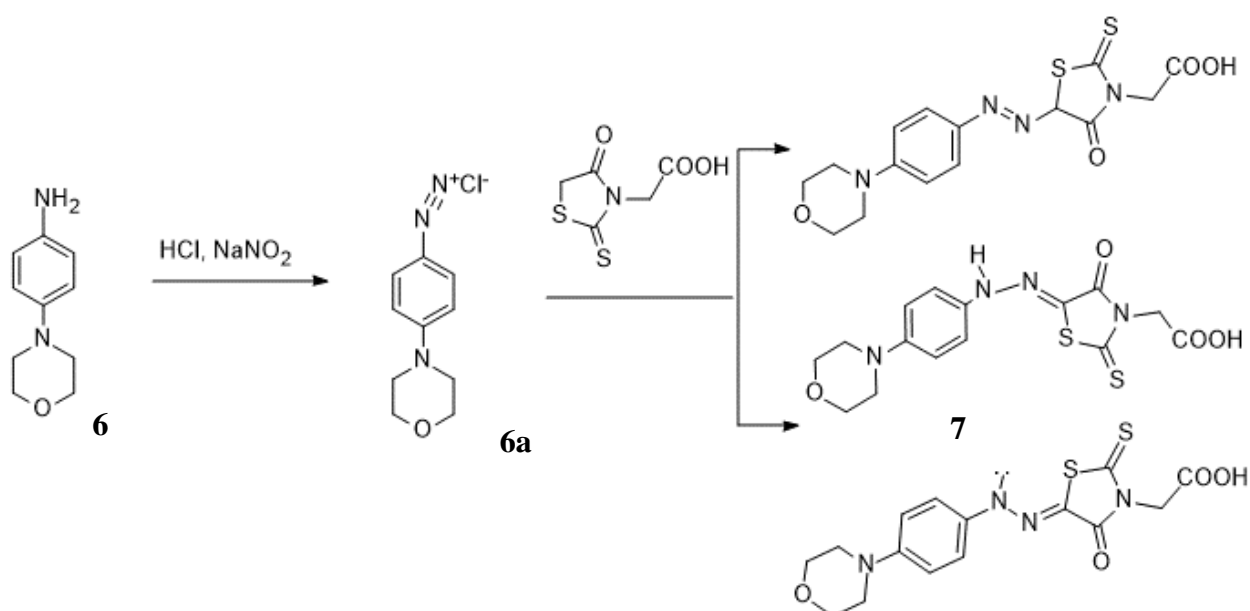
Analizuojant ¹H BMR spektrą silpnuosiuose laukuose ties 13.46 m. d. ir 11.34 m. d. stebimi du singletai, kurie savo vieta ir forma galėtų priklausyti tik protonams stovintiems prie heteroatomų (O, N). Multipletas prie 7,53-7,27 m. d. bei tripletas prie 7.08 m. d. galėtų priklausyti atitinkamai 2-oje, 3-oje, 5-oje, 6-oje bei 4-oje padėtyse esantiems fenilžiedo protonams. Ties 4,73 m. d. esantis singletas atitinka du smarkiai deekranuotus acto rūgšties fragmento metilengrupės protonus (5 pav.). IR spektre prie 3467 cm⁻¹ stebima plati absorbcijos juosta priklausanti OH bei smaili NH grupės juosta prie 3272 cm⁻¹. Įvertinus visus šiuos aukščiau pateiktus duomenis buvo padaryta išvada, kad reaguojant anilino diazonio jonui su rodanino-3-acto rūgštimi susidaro ne prognozuotas azoproduktas (3 schema), o hidrazono darinys, kuris gali egzistuoti dviejų tautomerinių izomerų mišiniu. Tai, kad plonasluoksneje chromatogramoje stebimas dvigubas pėdsakas, sustiprino tokių izomerų buvimo prielaidą. Plonasluoksneje chromatogramoje atskyrus šiuos du pėdsakus mechaniškai ir padarius jų chromatogramą vėl stebimas minėtų izimerų mišinys.



10 pav. (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il] acto rūgšties ^1H BMR spektras (**4a**)

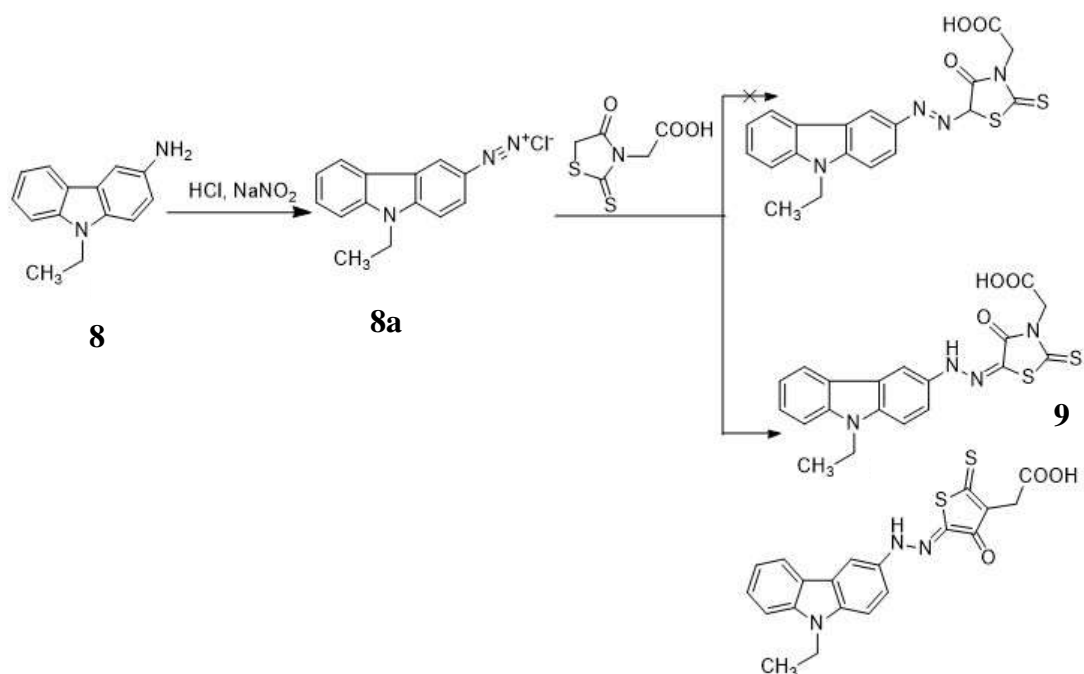
Toks netikėtumas nesustabdė šios darbo dalies, kadangi ir hidrazono molekulės gali dalyvauti NTO eksperimentuose [61]. Todėl panašios reakcijos buvo atliktos ir su kitais aromatiniais aminorais.

Analogiškos reakcijos eiga buvo stebima ir 4-morfolinanilino (**6**) atveju. Jį veikiant koncentruota HCl bei reakcijoje dalyvaujant NaNO_2 gautas diazotintas darinys, kuris vėliau veikiamas piridine ištirpinta rodanino-3-acto rūgštimi. Tokiu būdu buvo išskirta (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-morfolinohidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il]acto rūgštis (**7**) (3 schema).



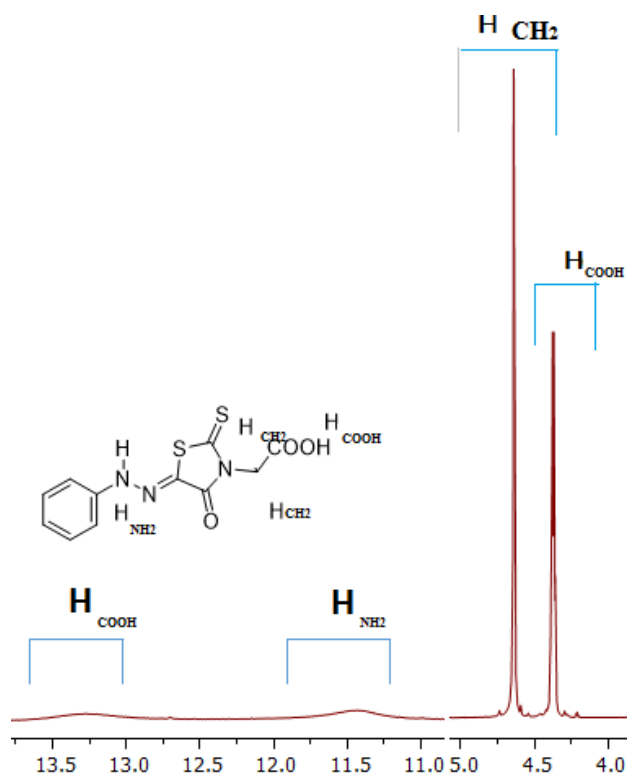
4 schema. *(E,Z)*-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il] acto rūgštis (**7**) sintezė

Kaip jau minėjome, vieni perspektyviausių NTO savybėmis pasižyminčių junginių yra karbazolo dariniai. Todėl sekančiame darbo etape tomis pačiomis reakcijos sąlogomis buvo išbandytas 3-amino-9-etilkarbazolas (**8**). Veikiant jo diazonio druską **8a** rodanino-3-acto rūgtimi gera išeiga buvo išskirta *(E,Z)*-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgštis (**9**), egzistuojanti dviejų izomerų mišiniu (5 schema).



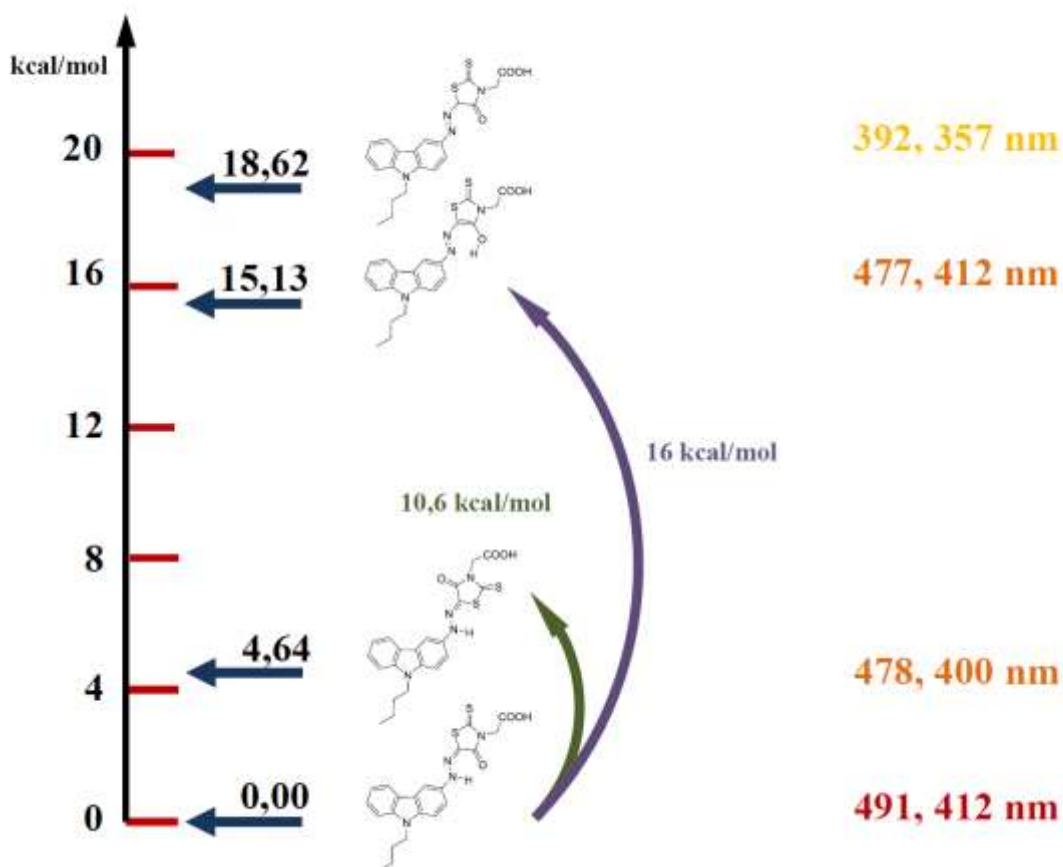
5 schema. *(E,Z)*-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgštis (**9**) sintezė

Gauto junginio **9** struktūrą patvirtina elementinė analizė, ¹H BMR ir IR spektrai. Pvz., ¹H BMR spektre ties 13.36 m. d. stebimas COOH singletas, o prie 11.52 m. d. yra NH grupės singletas. Singletas ties 4.72 m. d. yra acto rūgšties fragmento protono, kai kvadrupletas ($J = 7,2$ Hz) prie 4.3 m. d. ir tripletas prie 1.33 m. d. su tokia pat sukiniu sąveika priklauso etilgrupei.



11 pav. (*E,Z*)-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgšties (**9**) ¹H BMR spektras

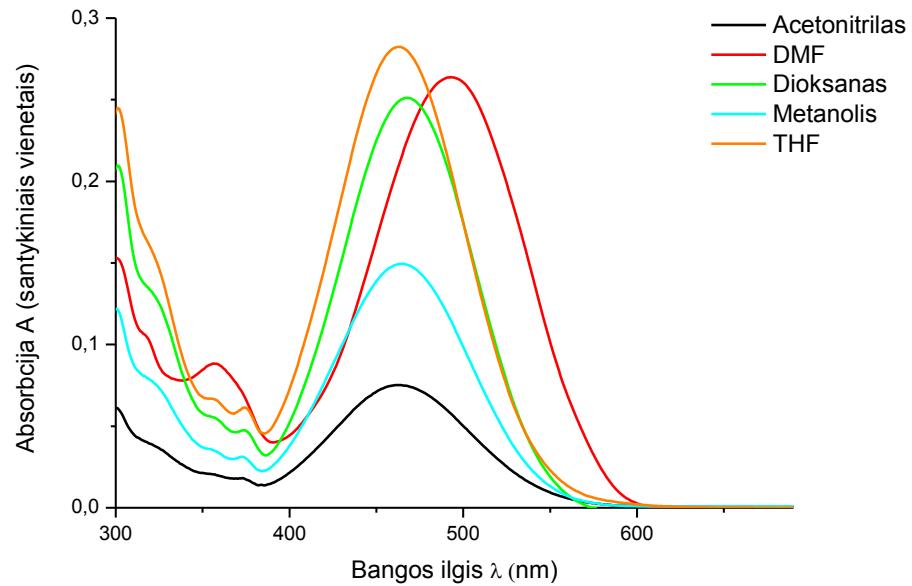
Norint dar kartą įsitikinti, kad mūsų samprotavimai dėl aromatinių diazonio druskų sąveikos su rodanino-3-acto rūgštimi produktų struktūros pagrįsti buvo nuspręsta atlikti junginio **9** galimų 4-rių izomerų geometrijos optimizaciją SPARTAN'14 programine įranga. Pav.12 pateiktos galimų izomerų energijos žemiausios energijos izomero atžvilgiu bei jų sugerties energijos, apskaičiuotos TD-DFT metodu.



12 pav. Junginio **6a** galimų izomerų energijos žemiausios energijos izomero atžvilgiu*

Iš 12 pav. pateiktos diagramos matome, kad hidrazono struktūros turi žymiai mažesnę energiją negu atitinkami azojunginiai. Kai tarp šių *E* ir *Z* izomerų energijų skirtumas yra nedidelis ir, greičiausiai, jie labai greitai gali pereiti vienas į kitą, todėl BMR spektruose nestebimi dvigubi signalai. Apskaičiuoti hidrazonų absorbcijomaksimumai tai pat yra artimesni absorbcijos maksimumams, kurie gauti užrašius junginio **9** įvairių tirpalų spektrus (12 pav.).

*Skaičiavimai atlikti Artiom Magomedov



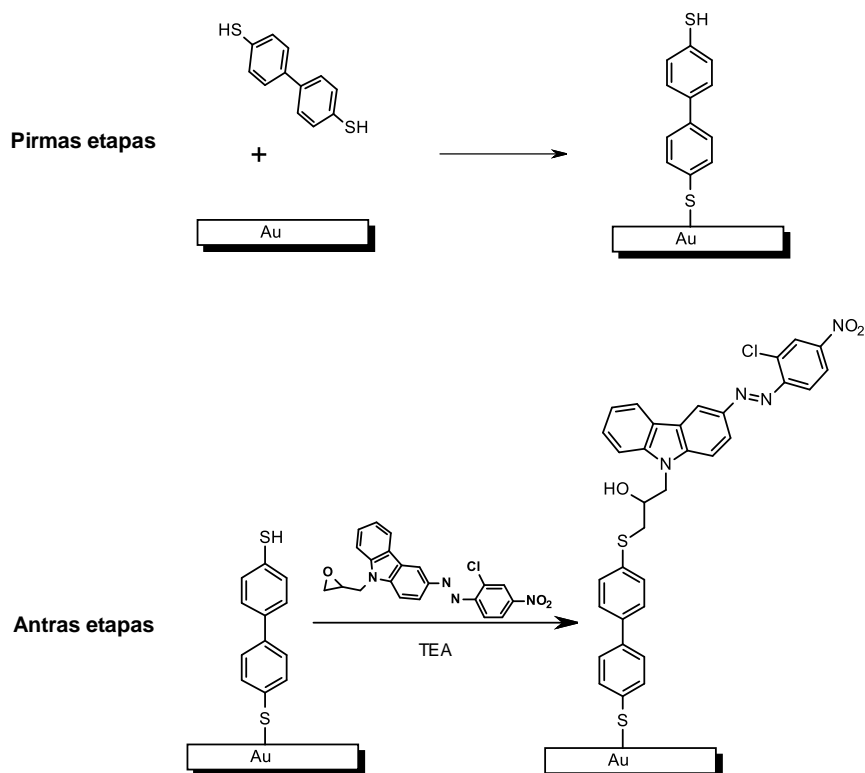
13 pav. *(E,Z)*-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgšties (**9**) UV/RŠ absorbcijos spektrai

Taigi teoriniai skaičiavimai įtikinamai patvirtino mūsų samprotavimus dėl aromatiųjų diazonio druskų saveikos su rodanino-3-acto rūgštimi produktų struktūros.

3.3. Au ir GaN paviršiaus modifikavimas

3.3.1. Au paviršiaus funkcionalizavimas azodažikliu

Kaip minėjome, literatūroje galima rasti labai daug funkcionalizavimo Au dalelių metodų. Atliekant vis daugiau eksperimentų, Au paviršius buvo funkcionalizuojamas įvairiomis medžiagomis, kurios “inkaro“ funkciją atliekančiomis aktyviosiomis grupėmis prijungtų chromoforų molekules. Didžiausią praktinį pritaikomumą turi metodas, naudojant tiolius. Šis būdas yra vienas populiariausių, nes siera labai greitai prisijungia prie metalo paviršiaus sudarydama itin stiprius ryšius. Tad savo darbe mes modifikavome šį metodą, pritaikant jį epoksipropilinių junginių chemijai (14 pav.).

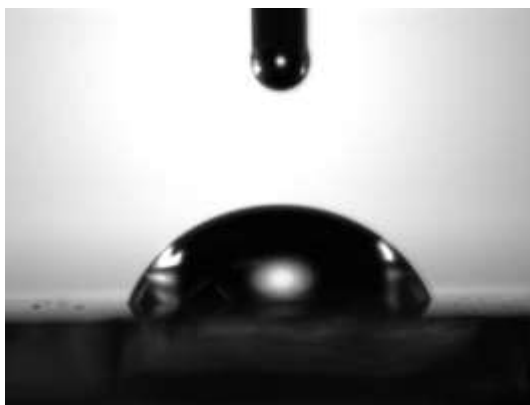


14 pav. Au paviršiaus funkcionalizavimo azodažikliu **3b** su epoksigrupe principinė schema

Au paviršiaus funkcionalizavimą vykdėme dviem etapais. Pirmajame - šviežiai paruošta Au plokštelė buvo laikoma kambario temperatūroje 3 val. 1 μM 4,4'-bifenilditiolio argonu prisotinto bevandenio THF tirpale. Po to Au substratas nuplaunamas THF, džiovinamas stipria argono dujų srove. Antrajame etape ditioliu modifikuotas Au substratas merkiamas į *E*-9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolo (**3b**) 50 mM bevandenio argonu prisotinto DMF tirpalą su katalitiniu trietilamino kiekiu (TEA) ir laikomas 40°C temperatūroje 24 val. Taip funkcionalizuotas Au substratas plaunamas DMF, po to THF ir džiovinamas argono dujų srove.

Siekiant įsitikinti, kad mums pavyko pasiekti savo tikslą Au paviršiams buvo išmatuotas H_2O lašo vilgymo kampas. Vilgymo kampas (θ) buvo matuotas šviežiai paruošto Au substrato (15a pav.), Au substrato apdoroto 4,4'-bifenilditioliu (po pirmojo etapo, 15b pav.) ir Au substrato veikto azodažikliu (po antrojo etapo, 15c pav.).

a)



b)



c)



15 pav. H_2O lašo nuotraukos ant a) Au nemodifikuoto paviršiaus, b) Au funkcionalizuoto 1,4-benzenditoliu c) Au funkcionalizuoto azodažikliu **3b**

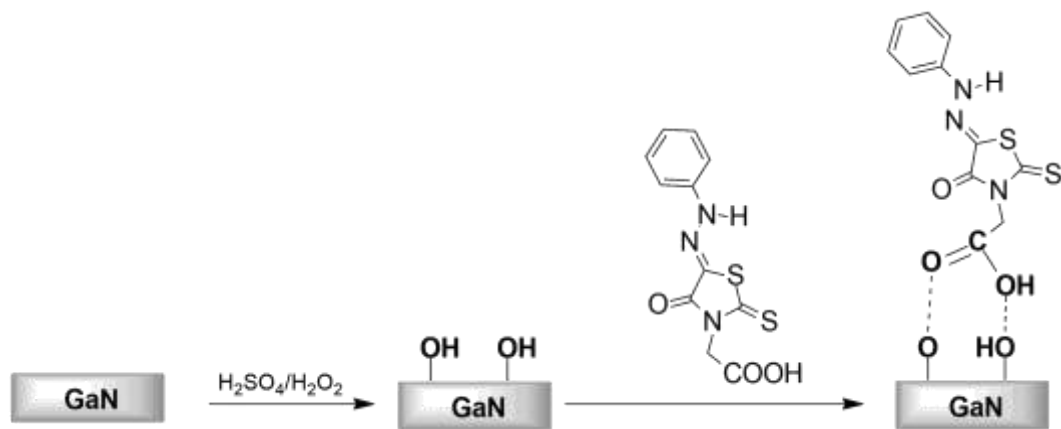
Išmatuoti vilgymo kampai pateikti 1 lentelėje. Iš joje pateiktų rezultatų matome, kad po kiekvieno funkcionalizavimo etapo vilgymo kampas kardinaliai kito, nes hidrofobinis Au paviršius, prisijungus organinėm molekulėm, tapo vis hidrofiliškesnis.

Paviršius	Vilgymo kampas (θ), °
Au	68,71
Au + 1,4-benzenditiolis	56,23
Au + 1,4-benzenditiolis + azodažiklis	45,24

1 lentelė. Au substratų vilgymo kampai

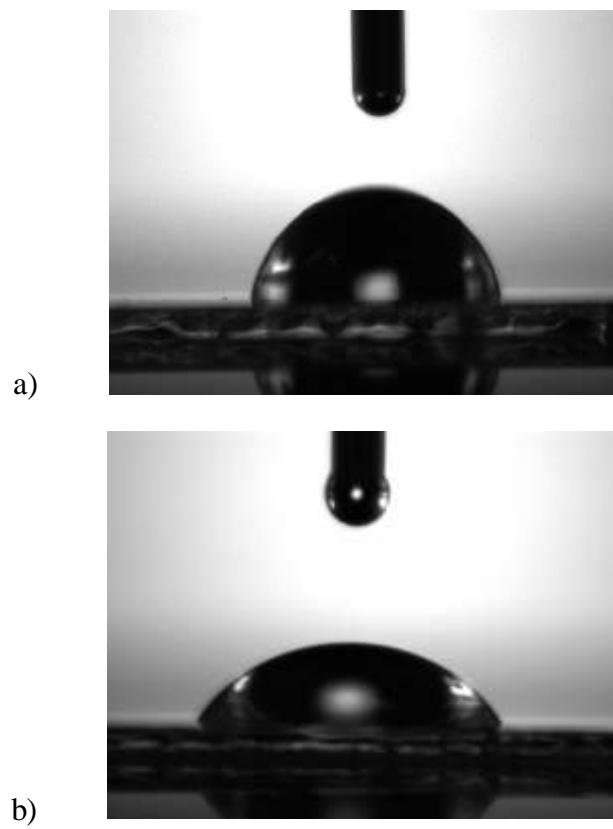
3.3.2. GaN paviršiaus funkcionalizavimas hidrazono dažikliu

GaN paviršiaus modifikavimo hidrazono dažikliu principinė schema pateikta 16 paveiksle. Pirmiausia GaN plokštelės yra pamerkiamos į šviežiai paruoštą sieros rūgšties (H_2SO_4 , 96%) ir vandenilio peroksido (H_2O_2) mišinį, kurių tsantykis yra 3:1. Po 30 min. plokštelės ištraukiamos, kruopščiai nauplaunamos dejonizuotu vandeniu, džiovinamos stipria argono srove ir $25^\circ C$ temperatūroje vakuume laikomos per naktį. Taip apdorotos GaN plokštelės sekančiame etape merkiamos į 5 mM hidrazono dažiklio **9** sauso argonu prisotinto DMF tirpalą. Po 1 val. GaN substratas plaunamas DMF, po to THF ir džiovinamas argono dujų srove.



16 pav. GaN paviršiaus funkcionalizavimo hidrazono dažikliu **9** principinė schema

Toliau buvo išmatuotas H_2O lašo ant modifikuoto GaN paviršiaus vilgymo kampas. Vilgymo kampas (θ) buvo matuotas GaN funkcionalizuoto hidroksilinėmis grupėmis (17 pav.) ir GaN-OH substrato veikto hidrazono dažikliu **9** (17b pav.). Pirmuoju atveju vilgymo kampas lygus $84,81^\circ$, antruoju – $47,42^\circ$. Iš to darome išvadą, kad po funkcionalizavimo vilgymo kampas kardinaliai kito, nes hidrofobinis GaN paviršius, prisijungus organinėm molekulėm, tapo labiau hidrofiliškas.



17 pav. H_2O lašo nuotraukos ant a) GaN modifikuoto OH grupėmis, b) GaN funkcionalizuoto hidrazono dažikliu **9**

4. Išvados

- Susintetinti 2,3-epoksipropilgrupės turintys azochromoforai *E*-9-(2,3-epoksi)propil-3-(4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3a**) ir *E*-9-(2,3-epoksi)propil-3-(2-chlor-4-nitrofenil)azo-9*H*-karbazolas (**3b**)
- Nustatyta, kad 3-amino-9-etilkarbazolo, anilino bei 4-formalinoanilino diazonio druskų ir rodanino-3-acto rūgšties sąveikos produktai yra hidrazono dariniai: (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-fenilhidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il]acto rūgštis (**5**), (*E,Z*)-2-[4-okso-5-(2-morfolinohidrazono)-2-tioksotiazolidin-3-il]acto rūgštis (**6**) ir (*E,Z*)-2{5-[2-(9-etil-9*H*-karbazol-3il)hidrazono]-4-okso-2-tioksotiazolidin-3-il}acto rūgštis (**9**).
- Susintetintais dažikliais **3b** ir **9** buvo funkcionalizuoti Au ir GaN paviršiai.

Literatūros sąrašas

1. Angew. Chem. Int. Ed. 47, 3407(2008)
2. Y.Wen et al, J. Phys. Chem B 109, 14465(2005)
3. X.Lv et al, Opt. Commun. 284, 4991(2011)
4. H.Kim et al, Surf. Sci. 602, 2382(2008)]
5. T.Ito et al, Langmuir 24, 6630(2008)
6. Durr H., Bouas-Laurent H., Elsevier. Photochromism, Molecules and Systems. 2003, 1221 pp.
7. Klimavičiūtė R., Getautis V. *Taikomosios dažu chemijos pagrindai*. Vilnius, 2008
8. Rau, H.; Eichamns, J.; Bieringer, T.; Kostromine, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 1835.
9. *Optical Materials*, 32(6), 2010, 673-676
10. Jacek Niziol, Jan Pielichowski. *Usability of epoxy resins in conjunction with carbazole dyes in non-linear optics applications*. 2010 Nikolova, L.; Todorov, T.; Ivanov, M.; Andruzzi, F.; Hvilsted, S. *Appl. Opt.* 1996, 3835.
11. Natashon, A; Rochon, P.; Gosselin, J. *Macromolecules*, 1992, 2268.
12. Meng, X.; Natashon, A.; Barret, C.; Rochon, P. *Macromolecules*, 1996, 946.
13. Dumont, M.; Sekkat, Z. *SPIE Proc.* 1992, 188.
14. Dumont, M. *Photoactive Organic Materials, Science and application*, 1996, 501
15. Hosotte, S.; Dumont, M. *Synt. Met.* 1996, 125-127.
16. Dumont, M. *Nonlinear Opt.* 1996, 69.
17. Lasker, L; Fisher, Th.; Stumpe J.; Ruhman, R. *J. Inf. Rc. Mater.* 1994, 635.
18. Han, Y.; Kim, D.; *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* 1994, 445.
19. Zhong'an Li, Li Wang, Bi X., Cheng Y., Jingui Q., Zhen L. *Novel, side-on, PVK-based nonlinear optical polymers: Synthesis and NLO properties*. 2009
20. Unžėnas A. *Organinių junginių Fotonijos pagrindai*. Vilnius, 1999. 270 p.
21. Zhong'an Li, Li Wang; Natashon, A.; Xie, S.; Rochon, P. *Macromolecules* 1992, 5531
22. Shen, Y. R.; Zhong'an Li, Li Wang *The Principles of Nonlinear Optics*; Wiley: New Yourk, 1984.
23. Rau, H.; Zhong'an Li, Li Wang *Photochemistry and Photophysics*, Rabek; Boca Raton, 1991, 779.
24. Tawa, K.; Kamada, K.; Sakaguchi, T.; Ohta, K.; *Appl. Spectrosc.* 1998, 1536.
25. Buika G. *Polimerų optinės savybės. Mokymų medžiaga*. Kaunas, 2008. 27 p.
26. Changshui Fang, Zhihui Quin, Qiwei Pan, Qingtian Gu. *Optical properties of NAEC-PMMA nonlinear polymeric thin film*. 2002
27. Eich, M.; Wendorf, J. H. *Makromol. Chem. Rapid Commun.*, 1987, 467

28. Williams, D. J. *Nonlinear Optical Properties of Organic and Polymeric Materials*, ACS Symposium Series 233; American Chemical Society: Washington, DC, 1985
29. Bieringer, T.; Wuttke, R.; Haarer, D. *Macromol. Chem. Phys.* 1995, 1375
30. Man Shing Wong, Urs Meier, Feng Pan, Volker Gramlich, Christian Bosshard, Peter Gunter. *Five-membered Heteroatomic Hydrazone derivatives for second-order nonlinear optics.* 1996
31. Eichamns, J.; Bieringer, T.; Kostromine, S. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 1835
32. Rau, H. *Photochemistry and Photophysics*, Rabek; Boca Raton, 1990, 509
33. Paik, C. Morawetz, H. *Macromolecules*, 1972,164
34. Jacek Niziol, Jan Pielichowski. *Usability of epoxy resins in conjunction with carbazole dyes in non-linear optics applications.* 2010
35. Y.Wen et al, *J. Phys. Chem B* 109, 14465, 2005
36. X.Lv et al, *Opt. Commun.* 284, 4991, 2011
37. Natashon, A.; Pezolet, M.; Audet, P.; Brown, D. *Macromolecules* 1992, 5531
38. Kumar, J.; Li, L.; Liang, X. L.; Kim, D. Y.; Lee, T. S.; Tripathy, S. K. *Appl. Phys. Lett.* 1998, 2096
39. Hideyuki Nakano, Toru Takahashi, Takahiro Tanino, Yasuhiko Shirota, Hiroyuki Ando. *Relationship between molecular structure and photoinduced surface relief grating formation using azobenzene-based photochromic amorphous molecular materials. Journal of Materials Chemistry*, 2008, 18, 242-246.
40. Toru Takahashi, Hideyuki Nakano *Synthesis and photoinduced surface relief grating formation of novel photo-responsive amorphous molecular materials.* Elsevier. 2009
41. Ivanov, M.; Todorov, T.; Nikolova, L.; Tomova, N.; Dragostinova, V. *Appl. Phys. Lett.* 1995, 2174.
42. Zilker, S. J.; Bieringer, T.; Haarer, D.; Stein, R. S.; Van Egmond, J. W.; Kostromine S. G. *Adv. Matter. (Weinheim, Ger.)* 1998, 855.
43. Eichmans, J.; Bieringer, T.; Berneth, H.; Thoma, R. *Jpn. J. Appl. Phys.* 1999, 1835.
44. Evans, S. D.; Johnson S. R.; Ringsdorf H.; Williams L. M.; Wolf H.; *Photoswitching of Azobenzene derivatives formed on planer and colloid gold surface* August 26, 1998
Bermudez, V.M. *Adsorption and photodissociation of 4-haloanilines on GaN(0001).* *Surface Science* 519(3):173-184, 2002
45. Bermudez, V.M. *Funktionalizing the GaN(0001)-(1x1)surface I. The chemisorption of aniline.* *Surface Science* 499(2-3):109-123, 2002
46. Bermudez, V.M. *Adsorption of 1-Octanethiol on the GaN(0001)-(1x1)surface I.* *Langmuir* 19(17): 6813-6819, 2003

47. Kang, B.S.; Ren, F.; Wang, L.; Lofton, C.; Tan, W.H.W.; Pearton, S.J.; Dabiran, A.; Osinsky, A.; Chow, P.P.; *Electrical detection of immobilized proteins with ungated AlGaN/GaN high-electron-mobility transistor*. Appl. Phys. Lett. 87(2): 023508, 2005
48. Arranz, A.; Palacio, C.; Garcia-Fresnadillo, D.; Orellna, G.; Navarro, A.; Muzon, E.; *Influence of Surface Hydroxylation on 3-Aminopropyltriethoxysilane Growth Mode during Chemical Functionalization of GaN Surface: An Angle-Resolved X-ray Photoelectron Spectroscopy Study*. Langmuir 24(16):8667-8671, 2008
49. Housni, A.; Zhao, Y.; Zhao, Yu.; *Using Polymers To Photoswitch the Aggregation State of Gold Nanoparticles in Aqueous Solution*. Langmuir, 2010
50. King, A. B.; Barnak, J. P.; Bremser, M. D.; Trasy, K. M.; Ronning, C.; Davis, R. F., Nemanich, R. J.; *Cleaning of AlN and GaN surface*. J. Appl. Phys. 84(9):5284-5260, 1998
51. Baur, B. A. K; *Funktionalization of group III-nitrides for biosensor applications*. 2011
52. Schulz-Dobrick, M.; Sarathy, KV.; Jansen, M.; *Amer Chem Soc*, 127: 12816
53. Warner, MG.; Hutchison, JE.; *Synthesis and assembly of functionalized gold nanoparticles*. In Baraton MI (ed) *Synthesis, Functionalization and Surface Treatment of Nanoparticles*. Stevenson Ranch, 67 p., 2003
54. Gooding, J.J.; Mearns, F.; Yang, W.; Liu, J.; *Electroanalysis* 15:81, 2003
55. Leff, D.V.; Ohara, P.C.; Heath, R.J.; Gelbert, W.M.; *Phys Chem*, 99: 7036 (1995)
56. Woehrle, G. H.; Hutchison, J.E.; *Inorg Chem* 44:6149
57. Moon, J.H.; Shul, Y.G.; Hong, S.Y.; Choi, Y.S.; Kim, H.T.; 2005
58. Elbhiri, Z.; Chevalier, Y; Chovelon, J-M.; Jaffrezic-Renault N, 2000, Talanta
59. Neouze, A.M.; Schubert, U.; *Surface Modification and Funtionalization of Metal and Metal Oxide Nanoparticles by Organic Ligandes*. Monatsh Chem 139, 183-195, 2008
60. Y. Ooyama, Y. Harima / *Eur. J. Org. Chem.*, 2009, 18, p. 2903-2934
61. Kligys, M. *Kompozitinės medžiagos iš poringosios cemento tešlos ir trupinto polistireninio putplasčio gamybos technologija ir savybės.*, Vilnius, 2009, 54-55p
62. R.N. Singh, Poonam Rawat, Amit Kumar “*Spectroscopic, reactivity and NLO analysis of new hydrazone-containing dipyrromethane using experimental and theoretical approaches*”, 1067 (2014) 52–60

Padėka

Darbo vadovui **Prof. dr. Vytautui Getaučiui** už suteiktą galimybę dirbti mokslinėje grupėje, perduotas žinias ir visapusišką pagalbą bei neišsenkančią kantrybę redaguojant šį darbą.

Dr. Marytei Damaškevičienei už pagalbą ir patarimus dirbant laboratorijoje.

Dr. G. Bubnienei, Dr. J. Ardaravičienei, Dr. S. Urnikaitei ir likusiems mokslinės grupės nariams už kantrybę konsultuojant visais iškilusiais klausimais.