

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

**Gintautas Šimkus**

**AUKŠTOS TRIPLETINĖS BŪSENOS ENERGIJOS  
KARBAZOLILFRAGMENTĄ TURINČIŲ MONOMERŲ  
BEI POLIMERŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovas**  
Dr. Aušra Tomkevičienė

**KAUNAS, 2016**

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

**AUKŠTOS TRIPLETINĖS BŪSENOS ENERGIJOS**  
**KARBAZOLILFRAGMENTĄ TURINČIŲ MONOMERŲ**  
**BEI POLIMERŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

**Taikomoji chemija (kodas 612F10003)**

**Vadovas**

Dr. Aušra Tomkevičienė

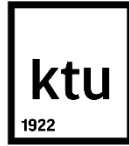
**Recenzentas**

Dr. Tadas Malinauskas

**Darbą atliko**

Gintautas Šimkus

**KAUNAS, 2016**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Gintautas Šimkus

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Aukštos tripletinės būsenos energijos karbazolilfragmentą turinčių  
monomerų bei polimerų sintezė ir savybės“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. gegužės mėn. 30 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Gintauro Šimkaus**, baigiamasis darbas „Aukštos tripletinės būsenos energijos karbazolilfragmentą turinčių monomerų bei polimerų sintezė ir savybės“ 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.

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)

Šimkus, Gintautas. Aukštos tripletinės būsenos energijos karbazolilfragmentą turinčių monomerų bei polimerų sintezė ir savybės. *Chemijos magistro* baigiamasis darbas / vadovas dr. Aušra Tomkevičienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: *karbazolas, polimeras, fototinklinimas, tripletinės būsenos energija.*

Kaunas, 2016. 58 p.

## SANTRAUKA

Susintetinti nauji karbazolilfragmentą turintys mažamolekuliniai junginiai ir polimerai. Atliktas monomerų su epoksiopropil-, oksetanil- ir viniloksietilgrupėmis fototinklinimas ir ištirta fotopolimerizacijos kinetika. Didžiausia konversija pasižymėjo monimeras su epoksiopropilgrupėmis (78 %). Atliktos aromatinių diketonų arilinimo su 9-butilkarbazolu reakcijos, kurių metu gauti mažamolekuliniai junginiai ir polimerai su elektroniškai izoliuotais karbazolo chromoforais. Aprašytas naujas heliceninės struktūros junginio gavimo metodas.

Ištirtos susintetintų junginių terminės, optinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės. (Foto)polimerizacijos metu gauti karbazolo dariniai pasižymėjo didesniu terminiu stabilumu nei mažamolekuliniai junginiai, jų terminės destrukcijos pradžios temperatūros yra nuo 375 °C iki 486 °C. Susintetinti karbazolo dariniai gali egzistuoti amorfinėje būsenoje. Mažamolekulių junginių stiklėjimo temperatūros siekia 120 °C, o polimerų išsidėsto intervale 89–278 °C.

Susintetinti junginiai absorbuoja elektromagnetinę spinduliuotę iki 420 nm, o fluorescencuoja violetinės-mėlynos spalvos srityje. Iš junginių fosforescencijos spektrų apskaičiuotos tripletinės būsenos energijos. Nustatyta, kad indolilfragmentą turintys dariniai pasižymi aukščiausia tripletinės būsenos energija, kuri siekia 2,98 eV.

Elektronų fotoemisijos ore metodu buvo išmatuoti susintetintų karbazolo darinių jonizacijos potencialai, jų vertės yra 5,20–5,49 eV intervale. Heliceninės struktūros junginys pasižymėjo žemiausia jonizacijos potencialo verte bei geriausiomis krūvininkų pernašos savybėmis. Jo sluoksnio skylių dreifinis judris, nustatytas lėkio trukmės metodu, siekia  $1,6 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$  esant  $3,6 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$  elektrinio lauko stipriui.

Šimkus, Gintautas. *Synthesis and Properties of High-Triplet-Energy Carbazole-Based Monomers and Polymers*: Master's thesis in Chemistry / supervisor dr. Aušra Tomkevičienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *carbazole, polymer, photocross-linking, triplet energy*.

Kaunas, 2016, 58 p.

## SUMMARY

New carbazole-based monomers and polymers were synthesized. Photocross-linking of monomers containing epoxypropyl, oxetanyl and vinyloxyethyl groups was performed and their polymerization kinetics were investigated. The monomer containing epoxypropyl groups exhibited the highest conversion in photopolymerization (78 %). Low molecular weight compounds and polymers containing isolated carbazole chromophores were synthesized by arylation reactions between 9-butylcarbazole and aromatic diketones. Novel and convenient synthesis of helicene derivative was found and described.

The thermal, optical, electrochemical and photoelectrical properties of the synthesized compounds were investigated. Photocross-linking reactions products exhibited higher thermal stability than corresponding cross-linkable monomers or low molecular weight compounds. Their destruction temperatures are in the range of 375–486 °C. Synthesized carbazole derivatives exhibited ability of glass formation with the glass transition temperatures up to 120 °C for low-molecular-weight compounds and those observed for polymers ranging from 89 to 150 °C.

The synthesized compounds absorb electromagnetic irradiation up to 420 nm and exhibit fluorescence in violet-blue region. The triplet energies of compounds were calculated from phosphorescence spectra. Indole containing derivatives showed the highest triplet energy values (up to 2.98 eV).

The electron photoemission spectra of the layers of the synthesized compounds revealed ionization potentials of 5.20–5.49 eV. The lowest ionization potential value was obtained for the helicene derivative. The time-of-flight technique was used to characterize charge transporting properties. The synthesized compounds are capable of charge transporting. The highest hole drift mobility, exceeding  $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\times\text{s}$  at high electric field, was observed in the amorphous layer of the helicene derivative.

## SANTRUMPOS IR PAAIŠKINIMAI

$\delta$	– cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m.d.)
$\lambda_{fl.m}$	– fluorescencijos spektro maksimumas
$\lambda_{fosf.m}$	– fosforescencijos spektro maksimumas
$\lambda_{suž}$	– sužadavimo bangos ilgis
$\eta$	– kvantinė išeiiga
$\mu$	– skylių dreifinis judris
$\varepsilon$	– molinis absorbcijos koeficientas
Alif	– alifatinis fragmentas
Ar	– aromatinis fragmentas
$^{13}\text{C}$ BMR	– anglies branduolių magnetinis rezonansas
CBP	– 4,4'-bis(9-karbazolil)bifenilas
CDBP	– 4,4'-di(9-karbazolil)-2,2'-dimetilbifenilas
$\text{CDCl}_3$	– deuterintas chloroformas
d	– dubletas
<i>d</i>	– sluoksnio storis
dd	– dvigubas dubletas
DCM	– dichlormetanas
DMSO	– deuterintas dimetilsulfoksidas
DSK	– diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
$E_{A(CV)}$	– elektrinis giminingumas
egzo	– egzoterminis procesas
endo	– endoterminis procesas
$E_T$	– tripletinės būsenos energija
$\text{Fc}/\text{Fc}^+$	– ferocenas/feroceno katijonas
Flrpic	– bis[2-(4,6-difluorfenil)-piridinato-N,C <sup>2</sup> ]iridžio(III) pikolinatas
FL	– fluorescencija
FT-IR	– infraraudonoji spektroskopija
h	– heksetas
$^1\text{H}$ BMR	– protonų branduolių magnetinis rezonansas
ITO	– indžio alavo oksidas
$I_{p(CV)}$	– jonizacijos potencialas apskaičiuotas iš CV duomenų
$I_{p(EP)}$	– jonizacijos potencialas nustatytas fotoemisijos ore metodu
<i>J</i>	– sukinių sąveikos konstanta
M	– molekulinė masė

m	– multipletas
m.d.	– milijoninės dalys
$M_n$	– vidutinė skaitinė molekulinė masė
MS	– masių spektras
MSC	– molekulių sietų chromatografija
$M_w$	– vidutinė masinė molekulinė masė
N <sub>2</sub>	– azoto atmosferoje
NBS	– bromsukcinimidas
OLED	– organinis šviesos diodas
p	– pentetas
pav.	– paveikslas
PhOLED	– fosforescuojantis organinis šviesos diodas
PhPLED	– fosforescuojantis polimerinis šviesos diodas
s	– singletas
t	– tripletas
TBAHS	– tetrabutilamonio hidrosulfatas
<i>t</i> -BuOK	– kalio <i>tert</i> -butoksidas
$T_D$	– temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės
TGA	– termogravimetrinė analizė
THF	– tetrahidrofuranas
$T_{lyd}$	– lydymosi temperatūra
$T_{kr}$	– kristalizacijos temperatūra
$T_s$	– stiklėjimo temperatūra
TMS	– tetrametilsilanas
UV	– ultravioletinis

## Turinys

1. Įvadas .....	9
2. Literatūros apžvalga.....	10
2.1 Mažamolekuliai karbazolo fragmentus turintys junginiai .....	10
2.2 Karbazolilfragmentus turintys polimerai .....	16
2.3 Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	20
3. Medžiagos ir tyrimų metodai .....	21
3.1 Aparatūra .....	21
3.2 Naudotos medžiagos .....	23
3.3 Eksperimentų aprašymas .....	24
4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	36
4.1 Reaktyvias funkcines grupes turinčių karbazolo darinių sintezė, fotopolimerizacija ir savybių tyrimas .....	36
4.1.1 Sintezė.....	36
4.1.2 Terminės savybės.....	40
4.1.3 Optinės ir fotofizikinės savybės.....	42
4.1.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės .....	43
4.2 Karbazolo ir aromatinių diketonų fragmentus turinčių junginių sintezė, polimerizacija ir savybių tyrimas .....	45
4.2.1 Sintezė.....	45
4.2.2 Terminės savybės.....	47
4.2.3 Optinės ir fotofizikinės savybės.....	49
4.3.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės .....	50
5. Išvados .....	52
6. Literatūros sąrašas.....	53
Mokslinės publikacijos magistro darbo tema .....	58



## 1. ĮVADAS

Dabartinis organinių šviesos diodų (toliau – OLED) technologijos lygis leidžia juos efektyviai pritaikyti plokščių ekranų technologijose ir apšvietime [1]. Dabartiniai OLED yra daugiasluoksnės sistemos, sudarytos iš skyles transportuojančio, šviesą skleidžiančio ir elektronus transportuojančių sluoksnių, patalpintų tarp dviejų elektrodų. Daugiasluoksnių sistemų gavimui yra naudojama keletas metodų. Vienas iš jų yra vakuuminis užgarinimas. Naudojant šį metodą gaunami aukštos kokybės prietaisai, tačiau tik mažos molekulinės masės junginiai, pasižymintys aukštu terminiu stabilumu gali būti užgarinami. Kitas sluoksnių formavimo būdas yra liejimas iš tirpalų. Šiam metodui reikia mažiau investicijų ir jis leidžia formuoti sluoksnius ant lanksčių, didelio ploto padėklų. Sluoksnio formavimo metu turi būti parinktas toks tirpiklis, kuriame ištirptų formuojamo sluoksnio medžiaga, o jau paruoštas sluoksnis būtų jam atsparus. Vienas iš patikimiausių būdų gauti tirpikliams atsparius ir morfologiškai stabilus sluoksnius yra (foto)tinklinimas. Šiam tikslui yra reikalingi organiniai puslaidininkiai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis.

Karbazolilfragmentą turintys monomerai bei polimerai yra vieni iš efektyviausių puslaidininkinių medžiagų, naudojamų lanksčių (opto)elektroninių prietaisų formavime [2]. Dėl šiam, chromoforui būdingos išskirtinai aukštos tripletinės būsenos energijos ir gerų krūvio pernašos savybių, karbazolo dariniai pradėti naudoti kaip matricos mėlynai fosforescuojančiuose organiniuose šviesos dioduose (toliau – PhOLED). Nors dabartinės technologijos yra komercinio lygio, tačiau būtent mėlyną šviesą skleidžiančių PhOLED prietaisų efektyvumas ir tarnavimo laikas atsilieka nuo žalią ar raudoną šviesą skleidžiančių PhOLED. Norint pagerinti šių prietaisų efektyvumą ir ilgaamžiškumą, naujų medžiagų, skirtų mėlynų spinduolių matricų formavimui, sintezė ir tyrimai išlieka aktualūs.

**Darbo tikslas** – stabilų ir efektyvių organinių puslaidininkinių sintezė, savybių tyrimas ir jų panaudojimo galimybių analizė formuojant mėlynai fosforescuojančių organinių šviesos diodų matricas.

### **Darbo uždaviniai:**

-Susintetinti naujus karbazolilfragmentus turinčius mažamolekulius junginius ir polimerus, pasižyminčius aukšta tripletinės būsenos energija.

-Atlikti monomerų su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis fototinklinimą ir ištirti polimerizacijos kinetiką.

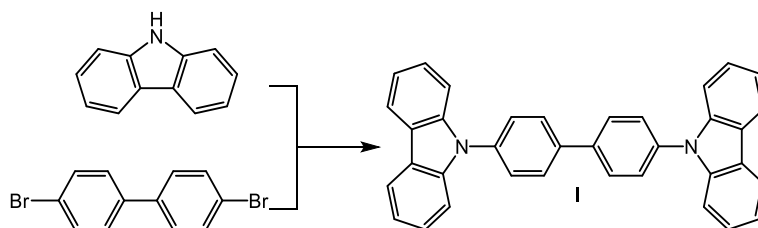
-Ištirti susintetintų junginių morfologinį, terminį ir elektrocheminį stabilumą bei optines, fotofizikines ir krūvių pernašos savybes.

## 2. LITERATŪROS APŽVALGA

Daugiau nei 10 metų mokslininkai intensyviai dirba siekdami surasti efektyvias medžiagas skirtas OLED matricoms [3]. Šioje literatūros apžvalgoje bus supažindinama su mažamolekuliais ir polimeriniais karbazolo fragmentus turinčiais puslaidininkiais, kurie yra naudojami kaip PhOLED matricos. Bus apžvelgiami jų sintezės metodai ir savybės.

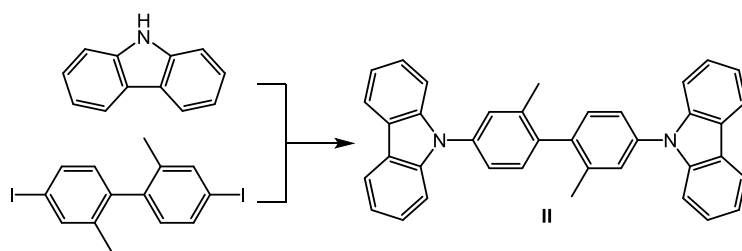
### 2.1 Mažamolekuliai karbazolo fragmentus turintys junginiai

Karbazolo dariniai yra plačiai tyrinėjami kaip PhOLED matricos dėl jų aukštos tripletinės būsenos energijos ir gerų krūvio pernašos savybių. Vienas iš žinomiausių yra 4,4'-bis(9-karbazolil)bifenilas (CBP, **I**). Šio junginio sintezė buvo aprašyta literatūroje jau 1950 metais [4]. Junginys gautas šarminėje terpėje 4,4'-dibrombifenilą ir 9*H*-karbazolą veikiant variu ir elementiniu jodu (žr. 2.1 schema). Produkto išeiga siekė vos 15 %. Vėliau reakcijos sąlygos buvo optimizuotos ir pasiekta 98 % produkto išeiga [5]. Dėl didesnio jodo aktyvumo 4,4'-dibrombifenilas pakeistas į 4,4'-dijodbifenilą, o vietoj vario ir elementinio jodo naudotas vario (I) chloridas.



**2.1 schema.** Junginio **I** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* Cu, I<sub>2</sub>, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, nitrobenzenas, 180 °C.

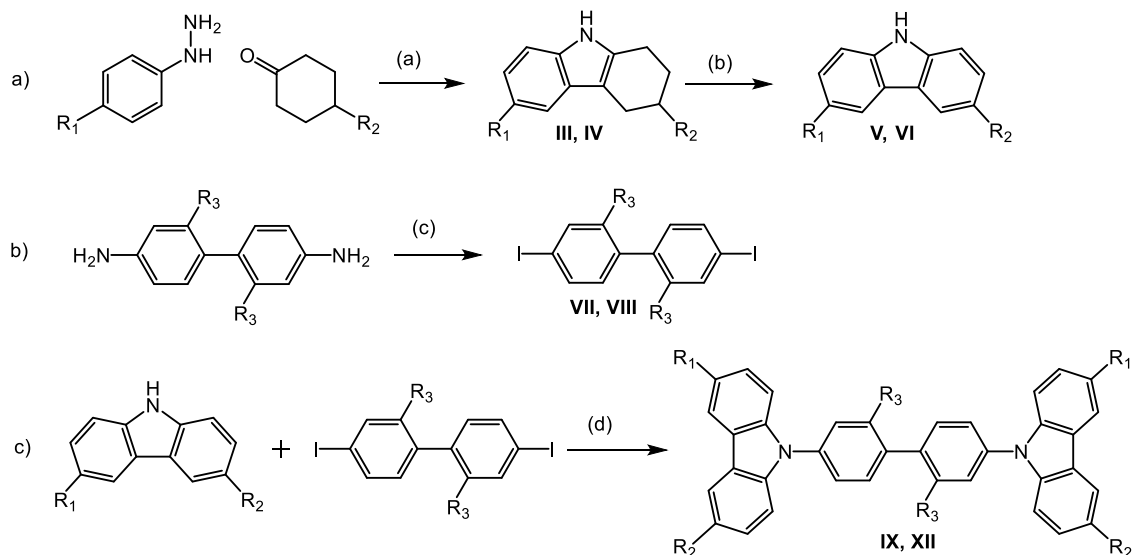
CBP buvo panaudotas kaip matrica žaliai-mėlyną šviesą skleidžiančiame PhOLED, kurio fotometriniis efektyvumas siekė 89,1 cd·A<sup>-1</sup> [6]. Kur kas mažesni efektyvumai pasiekti žaliai (57,2 cd·A<sup>-1</sup>) [7] ar raudonai (5,82 cd·A<sup>-1</sup>) [8] šviečiančiuose PhOLED. Dėl CBP žemos stiklėjimo temperatūros ( $T_s = 62$  °C) suformuoti sluoksniai nėra morfologiškai stabilūs. Be to CBP tripletinės būsenos energija ( $E_T = 2,56$  eV) yra žemesnė nei mėlynai fosforescuojančių metalų kompleksų ( $E_T > 2,65$  eV), o tai nulemia nenaudingą energijos pernešą iš spinduolio į matricą bei mažą prietaiso efektyvumą. Įjungus į CBP molekulės 2- ir 2'- padėtį metilgrupes, gautas 4,4'-di(9-karbazolil)-2,2'-dimetilbifenilas (CDBP, **II**) [9], kurio tripletinės būsenos energija aukštesnė nei CBP ir atitinkamai lygi 3 eV. Dėl molekulės struktūros pokyčių padidėja ir stiklėjimo temperatūra ( $T_s = 98$  °C). CDBP susintetintas *Buchwald-Hartwig* kryžminio jungimosi reakcijos metu, reaguojant 9*H*-karbazolui su 4,4'-dibrom-2,2'-dimetilbifenilu (žr. 2.2 schema). Produkto išeiga – 78 %.



**2.2 schema.** Junginio **II** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* tris(dibenzilidenacetono) dipaladis (0), tri-tret-butilfosfinas, natrio tretbutoksidas, ksilenas, 70 °C.

Panaudojus junginį CDBP kaip matricą bis[2-(4,6-difluorfenil)-piridinato-N,C<sup>2</sup>]iridžio(III) pikolinato (Flrpic) pagrindu suformuotame OLED, išorinis efektyvumas buvo padidintas du kartus (iki 10,4 %) lyginant su prietaiso, kuriame naudotas junginys CBP.

Dėl junginio CDBP aukštos tripletinės būsenos energijos bei gerų morfologinių savybių, susintetinti ir ištirti CDBP analogai [10]. *Borshe* reakcijos sąlygomis reaguojant 4-metilfenilhidrazinui su cikloheksanonu ar 4-metilcikloheksanonu gauti 1,2,3,4-tetrahidrokarbazolo dariniai **III** ir **IV**. Pastarieji junginiai dehidrinti panaudojus 10 % paladžio-anglies katalizatorių (žr. 2.3a schema). Dijodbifenilų dariniai **VII**, **VIII** gauti iš atitinkamų diamino-bifenilų, juos diazotinus nitritine rūgštimi ir po to susidariusias diazonio druskas paveikus natrio jodidu (žr. 2.3b schema). Tiksliniai junginiai **IX–XII** gauti atlikus joddarinių **VII** ir **VIII** *Ullmann* kopuliavimo reakcijas su 9*H*-karbazolu ar metilkarbazolo dariniais **V** ir **VI** (žr. 2.3c schema).

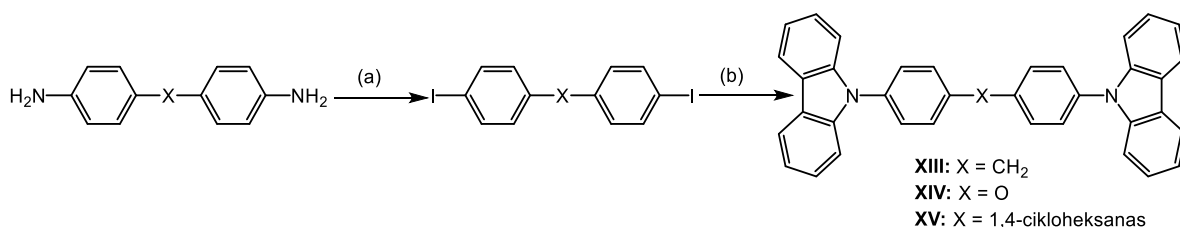


	<b>III</b>	<b>IV</b>	<b>V</b>	<b>VI</b>	<b>VII</b>	<b>VIII</b>	<b>IX</b>	<b>X</b>	<b>XI</b>	<b>XII</b>
<b>R1</b>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>
<b>R2</b>	H	CH <sub>3</sub>	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>	H	H	CH <sub>3</sub>
<b>R3</b>	H	H	H	H	CF <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CH <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>	CF <sub>3</sub>

**2.3 schema.** Junginių **IX–XII** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a) CH<sub>3</sub>COOH, 80 °C; (b) Pd/C (10 %), 1,2,4-trimetilbenzenas, 170 °C; (c) 1) HNO<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>O, HCl, 0–5 °C; 2) I<sub>2</sub>, NaI, CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, 20 °C; (d) Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 1,8-dichlorbenzenas, 180 °C.

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (toliau – DSK) analizės metu nustatyta, kad įjungus metilgrupes į karbazolo žiedą, sumažėja susintetintų junginių polinkis kristalintis bei padidėja  $T_s$  (94–121 °C). Medžiagos, pasižyminčios aukšta stiklėjimo temperatūra (apie 100 °C), užtikrina stabilesnį OLED veikimą, o morfologiškai stabilioje matricioje dispergavus metalų fosforescuojančius kompleksus yra išvengiama koncentracinio gesinimo (angl. *concentration-quenching*) efekto. Visi susintetinti CBP dariniai pasižymi aukštomis tripletinės būsenos energijos vertėmis, kurios išsidėsto intervale 2,95–2,98 eV.

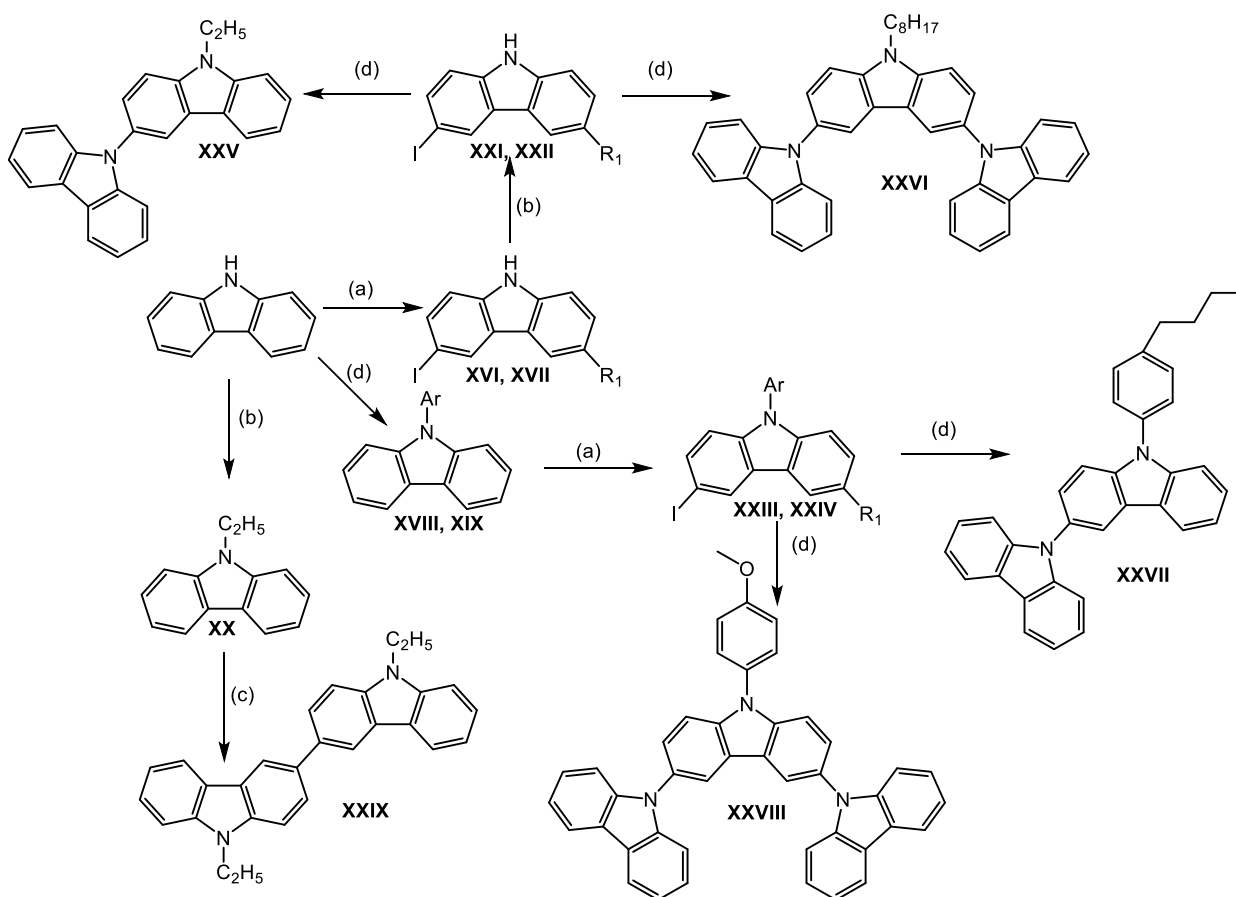
Zhangas su bendraautoriais [11] aprašė karbazolo darinių **XIII–XV** sintezę (žr. 2.4 schema). Siekiant sumažinti konjuguotų dvigubųjų ryšių sistemos dydį ir pagerinti morfolginį stabilumą, panaudoti didesnės molekulinės masės jungiamieji tilteliai tarp karbazolilfragmentų. Junginiai **XIII–XV** gauti *Ullmann* kopuliavimo reakcijų metu reaguojant 9*H*-karbazolui su dijudbifenileno dariniais. Pastarieji susintetinti vykdant *Schiemann* reakcijas su atitinkamais diamino dariniais.



**2.4 schema.** Junginių **XIII–XV** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a) 1) NaNO<sub>2</sub>, HCl; 2) KI/I<sub>2</sub>; (b) K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Cu, 1,2-dichlorbenzenas.

DSK metodu ištirtos junginių terminės savybės. Nustatyta, jog visi junginiai gali egzistuoti amorfinėje būsenoje, jų stiklėjimo temperatūros yra intervale 80–115 °C. Junginių **XIII–XV** tripletinės būsenos energijos vertės yra 0,3 eV didesnės nei Flrpic ir siekia 3,01 eV. Panaudojus šiuos junginius kaip matricas šviesą sklaidžiančio sluoksnio formavime pasiektas 25 % didesnis srovės stipris, o liuminescencija du kartus intensyvesnė nei panaudojus junginį CBP.

C. C. Wu su bendraautoriais aprašė karbazolo dimerų ir trimerų, pasižyminčių aukšta stiklėjimo temperatūra ir tripletinės būsenos energija, sintezę ir savybes [12]. Junginiai **XXV–XXIX** gauti *Ullmann* kopuliavimo reakcijų metu, reaguojant 9*H*-karbazolui ir jodkarbazolo dariniams **XX–XXIV** (žr. 2.5 schema). Pastarieji gauti atlikus 9*H*-karbazolo jodinimą *Tucker* metodu, standartines alkilimo reakcijas šarminėje terpėje ar *Ullmann* kopuliavimo reakcijas su jodfenilo dariniais. Dimeras **XXIX** gautas cheminės oksidacijos metu 9-etilkarbazolą veikiant FeCl<sub>3</sub>. Produktų išeigos palyginti didelės ir yra 56–83 %.

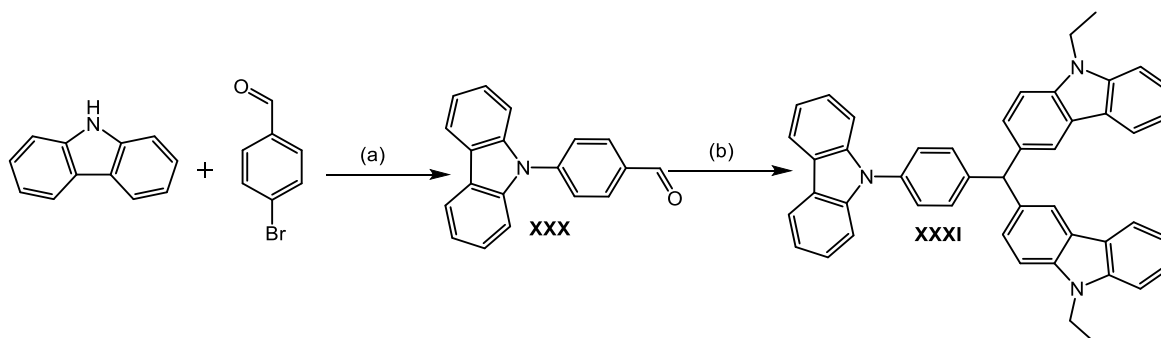


**2.5 schema.** Karbazolo dimerų ir trimerų **XXV–XXIX** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a) KI/KIO<sub>3</sub>, CH<sub>3</sub>COOH; (b) KOH, tetrabutilamonio hidrosulfatas, atitinkami bromalkanai; (c) FeCl<sub>3</sub>, CHCl<sub>3</sub>; (d) Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-krauneteris-6, 4-jodanizolas (junginiui **XXIII**); 1-jod-4-butilbenzenas (junginiui **XXIV**); ar 9*H*-karbazolas (junginiams **XXV–XXVIII**).

DSK analizės metu buvo nustatyta, jog šie junginiai pasižymi aukštesnėmis  $T_s$  vertėmis (67–150 °C) nei CBP. Aukštesnė stiklėjimo temperatūra paaiškinama padidėjusia molekuline mase, o trimero **XXX** atveju prijungta standžia fenilgrupe. Termogravimetrinės analizės (toliau – TGA) metu ištirtas junginių terminis stabilumas, jų 5 % masės nuostolių temperatūros viršija 300 °C. Ištirtos terminės savybės patvirtinta junginių **XXVI–XXIX** gebėjimą formuoti homogeniškus ir morfologiškai stabilius sluoksnius vakuuminio užgarinimo metu. Be to, šie dariniai pasižymi aukšta tripletinės būsenos energija ( $E_T = 2,77–2,98$  eV). Dėl aukštos tripletinės būsenos energijos ir stiklėjimo temperatūros, susintetinti karbazolidariniai **XXVI** ir **XXVIII** buvo ištirti kaip elektroaktyvios elektrofosorescuojančių šviestukų emisinių sluoksnių matricos. Didžiausias išorinis efektyvumas (15 %) pasiektas su karbazolo trimeru **XXVIII**.

Ryškiai mėlynai fluorescuojantis organinis puslaidininkis buvo aprašytas B. J. Moono su bendraautoriais darbe [13]. 9-(4-(Bis(9-etil-9*H*-karbazol-3-il)metil)fenil)-9*H*-karbazolas susintetintas dviejų pakopų sintezės metu (2.6 schema). Vykdam 9*H*-karbazolo *Ullmann*

kopuliavimo reakciją 4-brombenzaldehydu, gautas junginys **XXX**. Vykdam pastarojo junginio rūgšties katalizuojamą kondensaciją su 9-etilkarbazolu susintetintas tikslinis produktas **XXXI**.

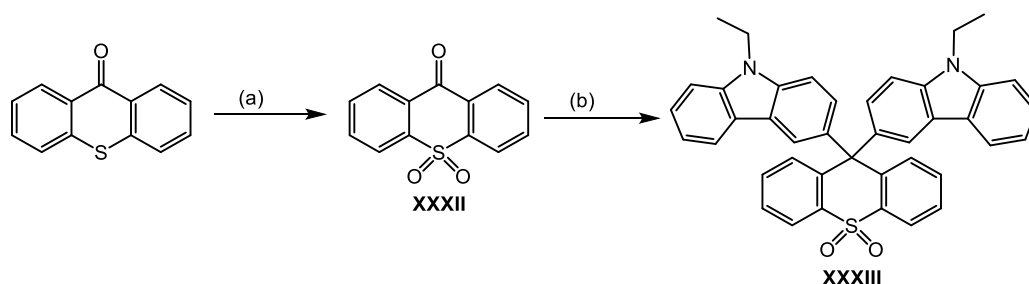


**2.6 schema.** Karbazolilfragmentus turinčio junginio **XXXI** sintezė. Reagentai ir sąlygos: (a) Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-krauneteris-6, dimetilformamidas, 120 °C; (b) 9-etilkarbazolas, CH<sub>3</sub>COOH, HCl, 100 °C.

Susintetintas junginys **XXXI** pasižymi aukšta tripletinės būsenos energija ( $E_T = 2,95$  eV) bei stiklėjimo temperatūra ( $T_s = 140$  °C). Panaudojus junginį **XXXI** kaip mėlyną šviesą skleidžiančio PhOLED matrica, buvo pasiektas 13,3 % išorinis kvantinis efektyvumas.

Efektyvių PhOLED gamyboje yra svarbu subalansuoti teigiamų ir neigiamų krūvininkų pernašą. Šiam tikslui pasiekti naudojami papildomi sluoksniai. Norint supaprastinti OLED struktūras, t.y. sumažinti sluoksnių skaičių, matricos yra formuojamos iš bipolinių junginių [14, 15]. Tačiau dėl akceptorinių ir donorinių grupių molekulėje vykstanti intramolekulinė krūvio pernaša sumažina skirtumą tarp molekulės energetinių lygmenų. Bipolinės molekulės pasižymi ir žemesne tripletinės būsenos energija, todėl intensyvėja energijos pernaša iš spindulio į matricą, kuri mažina prietaiso efektyvumą. Ši problema sprendžiama nutraukiant konjuguotų dvigubųjų ryšių sistemą tarp elektronų-donorinių ir elektronų-akceptorinių fragmentų. Yra žinomas keletas metodų, kurie naudojami intramolekulinės krūvio pernašos slopinimui: sudaromas status kampas tarp donorinių ir akceptorinių fragmentų, jungtys *meta/orto* padėtyse ar jungiama per  $sp^3$  hibridizuotą atomą.

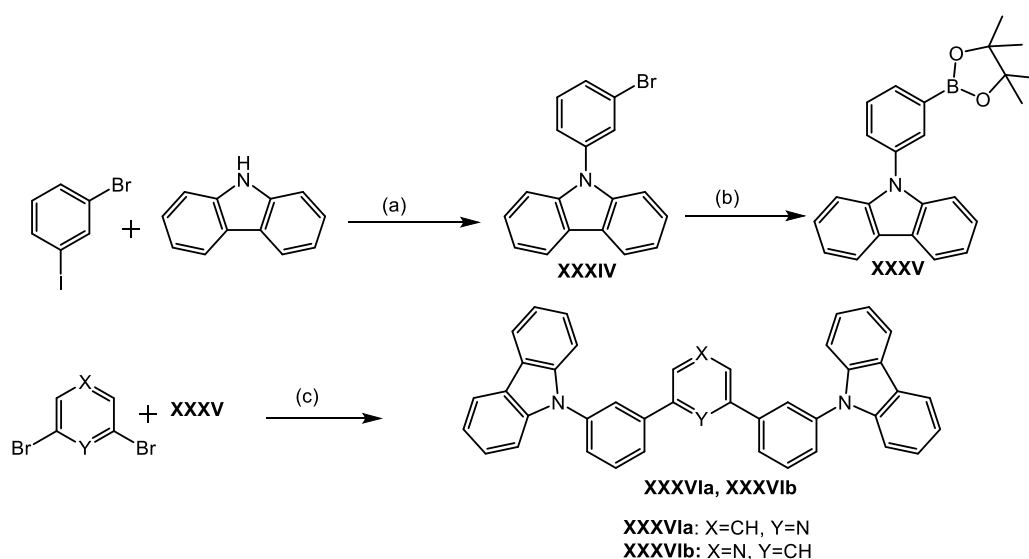
Aukšta tripletinės būsenos energija pasižyminčio bipolinio junginio sintezė, sujungiant donorinį ir akceptorinį fragmentą per  $sp^3$  hibridizuotą atomą, aprašyta Y. P. Yeano straipsnyje [16]. Pirmiausia, naudojant vandenilio peroksidą 9*H*-tioksanten-9-onas buvo oksiduotas į sulfondarinį **XXXII**. Pastarąjį veikiant 9-etilkarbazolu ir Eaton reagentu gautas junginys **XXXIII**.



**2.7 schema.** Bipolinio tioksanten-S,S-dioksido darinio **XXXIII** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a)  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{CH}_3\text{COOH}$ ,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) 9-etilkarbazolas, *Eaton* reagentas,  $85\text{ }^\circ\text{C}$ .

Nustatyta, kad junginys **XXXIII** pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_s = 227\text{ }^\circ\text{C}$ ) ir tripletinės būsenos energija ( $E_T = 2,94\text{ eV}$ ). Suformuoto mėlyno PhOLED išorinis kvantinis efektyvumas siekė 12 %.

Bipoliniai karbazolo ir piridino fragmentus turintys junginiai aprašyti J. Kido mokslinės grupės [17]. Šie junginiai buvo gauti trijų pakopų sintezės metu (2.8 schema). Pirmiausia, *Ullmann* kopuliavimo reakcijos metodu iš 1-brom-3-jodbenzeno ir 9*H*-karbazolo gautas 9-(3-bromfenil)karbazolas (**XXXIV**). Pastarąjį Pd katalizuojamoje reakcijoje veikiant bis(pinakolato)diboru gautas boro esterio darinys **XXXV**. Tiksliniai junginiai **XXXVIIa** ir **XXXVIIb** gauti 2,6- ar 3,5-dibrompiridinui *Suzuki* reakcijų metu reaguojant su junginiu **XXXV**.



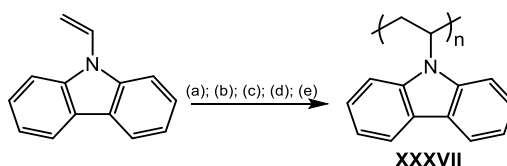
**2.8 schema.** Pridinil- ir karbazolilfragmentus turinčių junginių sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* Cu,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , dimetilformamidas  $130\text{ }^\circ\text{C}$ ; (b) bis(pinakolato)diboras, tris(dibenzilidenacetono) dipaladis(0),  $\text{CH}_3\text{COOK}$ , tricikloheksilfosfinas, dioksanas,  $80\text{ }^\circ\text{C}$ ; (c) tetrakis(trifenilfosfino) paladis(0), 2M  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , etanolis, toluenas,  $90\text{ }^\circ\text{C}$ .

Junginiai **XXXVIa** ir **XXXVIb** panaudoti mėlynų PhOLED matricių formavime. Dėl gerai subalansuotos krūvių pernašos suformuoto PhOLED išorinis kvantinis efektyvumas siekė 24 %.

## 2.2 Karbazolilfragmentus turintys polimerai

Karbazolilfragmentus turintys polimerai yra plačiai naudojami optoelektroninių prietaisų formavime dėl gero fotolaidumo ir gebėjimo suformuoti krūvius pernešančius kompleksus [2]. Polimerai pranašesni už mažamolekulių junginius dėl jų didesnio morfologinio stabilumo bei terminio ir mechaninio atsparumo. Dėl šių savybių stabilūs sluoksniai yra suformuojami liejimo būdu, kuris yra pigesnis metodas nei vakuuminis užgarinimas ir leidžia paruošti sluoksnius ant didelio ploto paviršiaus. Formuojant sluoksnius liejimo būdu dažnai iškyla polimerų, ypač konjuguotųjų, blogo tirpumo organiniuose tirpikliuose problema. Tačiau, polimerų, naudojamų fosforescuojančių polimerinių šviesos diodų (toliau – PhPLED) emisinio sluoksnio formavime, konjugacija yra nutrūkstanti, o jų tirpumas yra didesnis lyginant su konjuguotos struktūros polimerais.

Vienas žinomiausių ir plačiausiai tyrinėjamų polimerinių puslaidininkių yra poli(9-vinilkarbazolas) (**XXXVII**) [18, 19, 20]. Jis sintetinamas iš 9-vinilkarbazolo, radikalinės (a), katijoninės (b) polimerizacijų metu, inicijuojant polimerizaciją elektrocheminiu būdu (c), veikiant jonizuojančia spinduliuote (d) ar naudojant *Ziegler-Natta* katalizatorius (e) (žr. 2.9 schema).



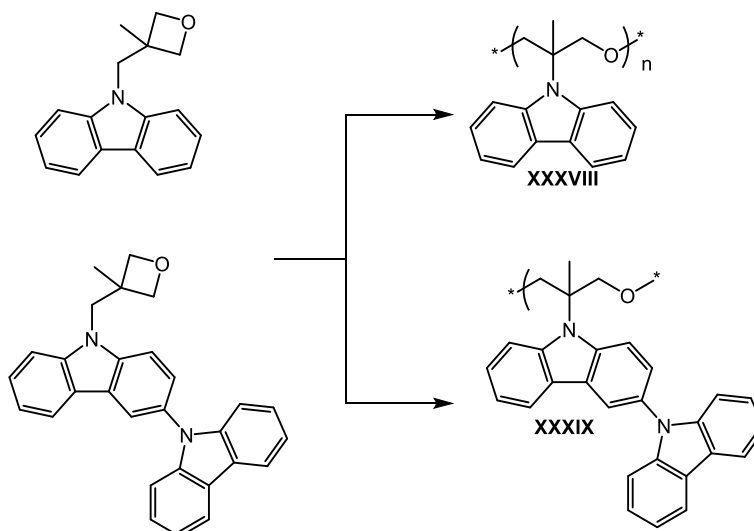
**2.9 schema.** Poli(9-vinilkarbazolo) sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a) 2,2'-azobisisobutironitrilas;  $H_2O_2$ ; (b) protoninės rūgštys; Luiso rūgštys;  $AlCl_3$ ;  $BF_3$ ;  $TiCl_4$ ; (c)  $Fe(II)$ ,  $Ru(II)$  ar  $Os(II)$  kompleksai (d)  $NaAuCl_4$ ;  $AgOCl_4$ ,  $CBr_4$ ; (e)  $TiCl_4 + Al(C_2H_5)_3$ .

Polimeras **XXXVII** pasižymi puikiais terminėmis charakteristikomis, 70 % savo masės praranda aukštesnėje nei 500 °C temperatūroje. Kadangi polimero energetiniai lygmenys yra sunkiai suderinami su kitais OLED komponentais, suformuotuose prietaisuose padidėja elektronų injekcijos barjeras, kuris sumažina krūvininkų rekombinacijos tikimybę [21]. Dėl šių priežasčių norint suformuoti efektyvų PhPLED būtina polimero **XXXVII** matricoje papildomai disperguoti skyles ir elektronus transportuojančias molekules [22].

J. H. Jou su bendraautoriais aprašė karbazolilfragmentus turinčius polieterius, pasižyminčius geresnėmis sluoksnio sudarymo, krūvių pernašos savybėmis bei energetinių lygmenų suderinamumu su kitais PhPLED komponentais [23]. Karbazolilfragmentus turinčių polieterių sintezė pateikta 2.10 schemoje. Polimerai **XXXVIII** ir **XXXIX** susintetinti katijoninės polimerizacijos būdu iš monomerų, turinčių oksetanilgrupes, naudojant boro trifluorido ir dietileterio kompleksą. Mažamolekulinės frakcijos iš polimerizacijos mišinio pašalintos



ekstrahuojant metanoliu. Polimerų **XXXVIII** ir **XXXIX** masinės molekulinės masės nustatytos gelchromatografijos metodu, kurių vertės atitinkamai lygios 3250 ir 26240.



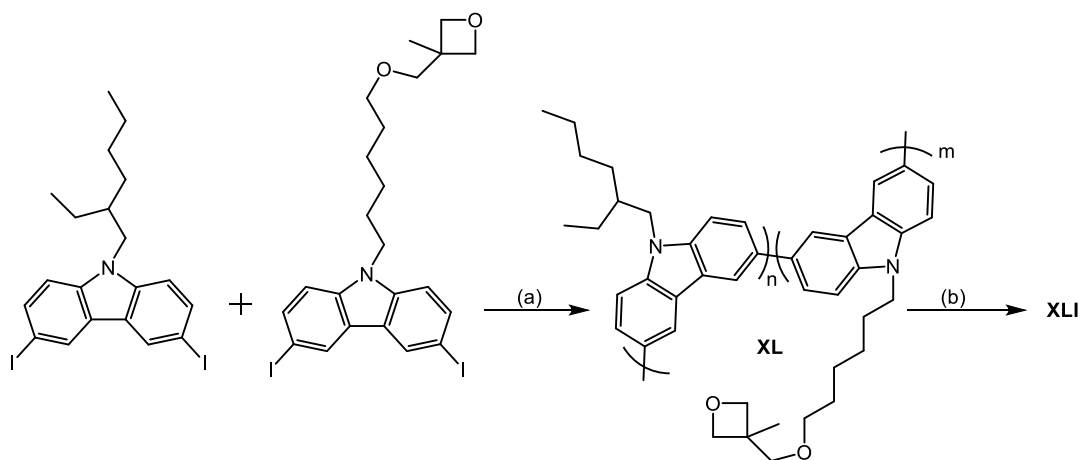
**2.10 schema.** Polimerų **XXXVIII** ir **XXXIX** sintezė. Reagentai ir sąlygos:  $\text{BF}_3\text{O}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$ , 1,2-dichlorešanas,  $70^\circ\text{C}$ .

Nustatyta, jog pakaitinus paruoštus sluoksnius padidėja suformuoto PhPLED efektyvumas ir ilgaamžiškumas. Polimero **XXXVIII** stiklėjimo temperatūra siekia  $100^\circ\text{C}$ , o polimero **XXXIX**  $10^\circ\text{C}$  aukštesnė. Siekiant gauti vientiso paviršiaus sluoksnius, polimerai buvo kaitinami žemesnėje nei jų  $T_s$  temperatūroje. Prietaiso, kuriame šviesą sklaidžiančio sluoksnio formavime kaip matrica panaudotas polimeras **XXXIX**, gautas didžiausias išorinis kvantinis efektyvumas, kuris siekė 21,6 %, o pakaitinus padidintas iki 22,9 %.

Temperatūrai ir tirpikliams atsparių bei morfologiškai stabilių sluoksnių paruošimui gali būti naudojami junginiai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis ar prepolimerai. Po jų tirpalų paliejimo vykdoma (foto)polimerizacija ar (foto)tinklinimas sluoksnyje. Fototinklinimas – tai UV šviesos sukeltas skersinių ryšių susidarymas tarp makromolekulių. Iš junginių su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis mišinio suformuotas organinis sluoksnis yra apšviečiamas UV šviesa ir tokiu būdu jame sužadinama polimerizacija. Jeigu liejant naudojami monomerai su keliomis funkcinėmis grupėmis ar polimerai su reaktyviomis šoninėmis grandinėmis, polimerizacijos metu susidaro netirpus – tinklinis polimeras, turintis geresnes mechanines savybes (kietesnis, aukštesnė stiklėjimo temperatūra). Toks suformuotas sluoksnis yra atsparus tirpiklių poveikiui, todėl ant jo gali būti liejamas skyles ar elektronus transportuojantis organinis sluoksnis [24].

S. Grigalevičius su bendraautorais aprašė karbazolo kopolimero su reaktyviomis šoninėmis grupėmis sintezę ir fototinklinimą [25]. Sintezės eiga pateikta 2.11 schemeje. Vykdamas polimerizaciją Yamamoto reakcijos sąlygomis susintetintas kopolimeras **XL**. Komonomerų procentinis kiekis buvo apskaičiuotas iš protonų branduolių magnetinio rezonanso spektro,

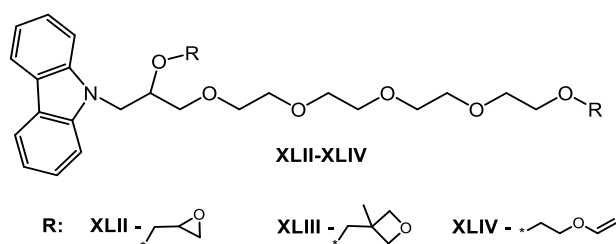
palyginus 2-etilheksilgrupės protonų ( $-\text{CH}_2)_3\text{CH}$  (ties 2,1 m.d.) ir  $-\text{NCH}_2\text{CH}_2-$  protonų (ties 1,8 m.d.) signalų intensyvumus. Šiuo skaičiavimu nustatyta, jog monomerų santykis kopolimere yra 1:1. Tinklinio polimero gavimui **XL** paruoštas kopolimero 5 mg/ml tirpalas toluene su 7 % iniciatoriaus (4-((2-hidroksitetradecil)-oksil)-fenil)-feniljodonio heksafluorantimonato koncentracija. Iš paruošto tirpalo palietas sluoksnis buvo 2 min apšviestas intensyvia UV spinduliuote. Radikaliųjų katijonų, susiformavusių fotopolimerizacijos metu, pašalinimui sutinklintas sluoksnis buvo kaitintas 5 min 120 °C temperatūroje, po to nuplautas toluenu ir galiausiai kaitintas dar 5 min 180 °C temperatūroje, kol gautas organiniams tirpikliams atsparus sluoksnis.



**2.11 schema.** Kopolimero **XL** sintezė ir fototinklinimas. *Reagentai ir sąlygos:* (a) 2,2-bipiridinas, ciklooktadienas, bis(1,5-ciklooktadien)nikelis(II), tetrahidrofuranas, 75 °C; (b) (4-((2-hidroksitetradecil)-oksil)-fenil)-feniljodonio heksafluorantimonatas, UV spinduliuotė, 130–180 °C.

Kopolimero **XL** terminės savybės ištirtos DSK ir TGA analizės metodais. Nustatyta, jog kopolimeras yra amorfinė medžiaga, jo stiklėjimo temperatūra lygi 119 °C. Jam būdingas aukštas terminis stabilumas, 5 % masės nuostolių temperatūra lygi 390 °C.

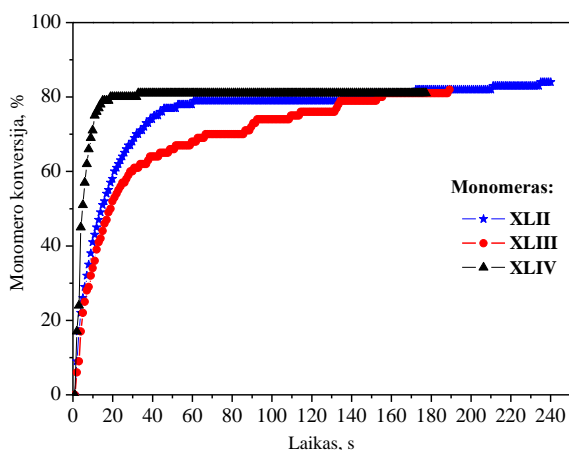
Atliekant tirpikliams atsparių sluoksnių gavimą fototinklinimo metu yra svarbu nustatyti optimalią bandinio apšvietimo UV spinduliuote trukmę. Kai švitinimo laikas parinktas per trumpas, nepasiekiamas reikalingas skersinių ryšių kiekis ir gaunami tirpikliams neatsparūs bei mažiau morfologiškai stabilūs sluoksniai. Priešingu atveju, dėl ilgos apšvietos intensyvia UV spinduliuote gali suintensyvėti makromolekulių destrukcijos ar oksidacijos procesai, kurie blogina sluoksnių kokybę. Vienas iš patikimiausių būdų nustatyti optimalią švitinimo trukmę yra funkcinų grupių konversijos tyrimas. S. Lengvinaitė ištyrė karbazolo fragmentą turinčių monomerų fototinklinimą ir fotopolimerizacijos kinetiką [26]. Darbe tyrinėti monomerai su dvejomis reaktyviomis funkcinėmis epoksiopropil- (**XLII**), oksetanil- (**XLIII**) ar viniloksietilgrupėmis (**XLIV**). Aprašytų monomerų struktūros yra pateiktos 2.1 paveiksle.



**2.1 pav.** Fototinklinimui naudotų monomerų **XLII-XLIV** struktūros.

Dėl ilgos alkilgrandinės monomerai **XLII-XLIV** kambario temperatūroje buvo skystos agregatinės būsenos, todėl sluoksnis buvo formuojamas be tirpiklio. Paruošti sluoksniai apšviesti UV spinduliuote, švitinimo trukmė – 4 min. Kaip fotoiniciatorius naudotas trifenilsulfonio heksafluorantimonatas.

Fotopolimerizacijos kinetika ištirta infraraudonosios spektroskopijos (toliau – IR) metodu. Funkcinių grupių konversija įvertinta pagal epoksipropil- ( $780\text{--}760\text{ cm}^{-1}$ ), oksetanil- ( $873\text{--}808\text{ cm}^{-1}$ ) ar viniloksietilgrupėms ( $1640\text{--}1560\text{ cm}^{-1}$ ) būdingų ryšių absorbcijos juostų intensyvumo pokyčius. Kinetikos tyrimų rezultatai pateikti 2.2 pav.



**2.2 pav.** Monomerų **XLII-XLIV** fotopolimerizacijos kinetikos kreivės.

Analizės metu nustatyta, jog monomeras **XLIV** su viniloksietilgrupėmis pasižymėjo didžiausiu polimerizacijos greičiu (žr. 2.3 pav.). Monomerų **XLII-XLIV** optimali švitinimo trukmė siekė atitinkamai 30 s, 70 s ir 180 s. Tačiau galutinė konversija panaši ir išsidėsto intervale nuo 81 % iki 84 %. Palyginti mažas tirpios frakcijos kiekis (apie 1 %) parodo, jog sluoksnių sutinklinimo laipsnis yra didelis, t.y. galimas monomerų ar oligomerų kiekis labai mažas.

### 2.3 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Karbazolo dariniai yra plačiai naudojami kaip matricos formuojant fosforescuojančius organinius šviesos diodus. Karbazolilfragmentą turintys junginiai pasižymi aušta tripletinės būsenos energija, tačiau jų stiklėjimo temperatūros ir energetiniai lygmenys ne visada atitinka OLED komponentams keliamus reikalavimus. Gerinant junginių morfologinį stabilumą ar energetinį suderinamumą su OLED komponentais, dažnai sumažėja junginių tripletinės būsenos energija. Dėl šios priežasties, naujų junginių sintezės metu bandoma elektroniškai izoliuoti karbazolo fragmentus. Šiam tikslui, karbazolo fragmentai yra sujungiami įvairiais tilteliais, įjungiami standūs pakaitai ar atliekamos (foto)polimerizacijos reakcijos. (Foto)polimerizacija yra vienas iš patikimiausių aukštos stiklėjimo temperatūros medžiagų gavimo būdų, tačiau norint gauti didelės molekulinės masės ar aukšto sutinklinimo laipsnio polimerus, būtina surasti optimalias proceso vykdymo sąlygas.

### 3. MEDŽIAGOS IR TYRIMŲ METODAI

#### 3.1 Aparatūra

##### **Masių spektroskopija (toliau – MS)**

Masių spektroskopija atlikta cheminės jonizacijos būdu (APCI<sup>+</sup>), atmosferos slėgyje, naudojant masių spektrometrą *Waters (ACQUITY UPLC®)*.

##### **Infraraudonoji spektroskopija**

Junginių IR spektrai užrašyti *Bruker Vertex 70* spektrofotometru. Bandiniai supresuoti į tabletes su KBr arba jų tirpalai palieti ant deimanto paviršiaus.

##### **Branduolių magnetinis rezonansas (toliau – BMR)**

Branduolių magnetinio rezonanso (<sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C BMR) spektrai buvo užrašyti naudojantis *Bruker Avance III* (400 MHz (<sup>1</sup>H) ir 300 MHz (<sup>1</sup>H), 100 (<sup>13</sup>C) ir 75 MHz (<sup>13</sup>C)) spektrometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis. Vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Bandiniai paruošti naudojant deuterintą chloroformą (CDCl<sub>3</sub>) ar dimetilsulfoksidą (DMSO).

##### **Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (toliau – UV/RŠ)**

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *PerkinElmer Lambda 35* spektrofotometru. Spektro registravimo greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis  $d = 1$  mm.

##### **Fotoluminescencinė (toliau – FL) spektroskopija**

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (THF) ir sluoksnių FL spektrai užrašyti naudojant *Edinburgh Instruments FLS980 Fluorescence* spektrofotometrą. Bandinių sluoksniai gauti iš 2 mg/ml tirpalų, juos paliejus ant kvarcinio stiklo.

Bandinių praskiestų tirpalų THF ir sluoksnių FL kvantinės išėigos ( $\eta$ ) išmatuotos integruotos sferos metodu [27]. Integruota sfera (iš *Edinburgh Instruments*), sujungta su *FLS980 Fluorescence* spektrofotometru, buvo sukalibruota naudojant du standartus: kvinino sulfato tirpalas 1M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir rodamino 6G tirpalas etanolyje.

Bandinių tirpalų THF fosforescencijos spektrai užrašyti naudojant *Edinburgh Instruments FLS980 Fluorescence* spektrofotometrą ir aukštos energijos impulsų *Nd:YAG EKSPLA NL300* lazerį.

##### **Lydimosi temperatūra**

Lydimosi temperatūros nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

## Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija ir termogravimetrinė analizė

DSK analizė atlikta naudojant *DSC Q 2000* aparatą, bandinius kaitinant 10 °C/min greičiu. TGA atlikta naudojant *TG Q50* aparatą. Visi matavimai atlikti azoto aplinkoje.

### Krūvininkų judrio ( $\mu$ ) matavimai

Krūvininkų pernašos matavimai atlikti naudojant lėkio trukmės metodą (angl. *time of flight*, TOF) [28]. Matavimams paruošta daugiasluoksnė sistema (indžio alavo oksidas (ITO)/bandinys/Al). Liejimo būdu ant stiklinio substrato padengtu ITO suformuotas bandinio sluoksnis (0,65–2,5  $\mu\text{m}$ ), ant kurio 15 Å/s greičiu užgarintas Al elektrodo sluoksnis (80 nm).

Krūvininkų generacija atlikta apšviečiant pulsuojančiu lazerio *Nd:YAG EKSPLA NL300* spinduliu (trukmė 3–6 ns, bangos ilgis 355 nm). Krūvininkų judris apskaičiuotas pagal formulę  $\mu = d^2 / U \cdot t_t$ , kur  $d$  – celės storis;  $U$  – paviršiaus potencialas apšvietimo metu;  $t_t$  – lėkio trukmė. Eksperimentinė įranga sudaryta iš *Keithley 6571B* elektrometro ir *Tektronix TDS 3052C* osciloskopo.

### Jonizacijos potencialo matavimas

Junginių sluoksnių jonizacijos potencialai išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu [29]. Matavimų paklaida 0,03 eV. Bandinių sluoksniai paruošti iš tirpalų THF, juos paliejus ant stiklinės plokštelės, padengtos ITO sluoksniu. Eksperimentinė įranga sudaryta iš UV šviesos šaltinio *ASBN-D130-CM*, monochromatoriaus *CM110 1/8m* ir elektrometro *6517B Keithley*.

### Ciklinė voltamperometrija (toliau – CV)

Matavimai buvo atlikti trijų elektrodų celėje *Autolab Type III* potenciostatu, naudojant darbinį anglies elektrodą. Bandydams naudotas 0,5 M tetrabutilamonio perchlorato tirpalas dichlormetane. Potencialai matuoti Ag/AgNO<sub>3</sub> lyginamojo elektrodo atžvilgiu. Kalibracija atlikta standartine ferocenas/feroceno katijonas (Fc/Fc<sup>+</sup>) redokso sistema.  $E^{Fc}_{1/2} = 0,210 \text{ V/Ag:Ag}^+$ .

### Molekulinių sietų chromatografija (toliau – MSC)

Polimero skaitinė ir masinė molekulinės masės nustatytos molekulinų sietų chromatografijos metodu, naudojant *Malvern/Viscotek* sistemą: *Viscotek VE 1122* siurblys, *Viscotek VE 7510* degazatorius, *ChromTech H-305* kolonėlių termostatas, *Viscotek TGuard* apsauginė kolonėlė, *Viscotek T5000* (300x7,8 mm) MSC kolonėlė kalibruota *Polymer Laboratories* polistireno standartais, *Viscotek VE 3580* IR detektorius, *Viscotek 2600 PDA* detektorius, *Viscotek 270 Dual Detector RALS* ir *LALS* šviesos sklaidos detektoriai.

Analizės sąlygos: eliuentas THF, eliuacijos sparta 1 ml/min, kolonėlės temperatūra 30 °C, bandinio koncentracija 2 mg/ml. Pasvertas bandinys ištirpintas THF ir filtruotas per 0,2  $\mu\text{m}$  porų dydžio polietilenteraftalato filtrą.

### **Rentgeno struktūrinė (toliau – X-ray) analizė**

X-ray analizė atlikta naudojant *Bruker-Nonius Kappa CCD* difraktometrą ir grafito monochromatizuotą Mo-K $\alpha$  radiaciją ( $\lambda = 0,71073 \text{ \AA}$ ). Kristalo struktūra nustatyta tiesioginiais *SIR-97* metodais ir pagal matricos mažiausius kvadratus *SHELXL-97*. Molekulių grafinio vaizdo pateikimui panaudota *Mercury 3.3* programa [30].

### **Fotopolimerizacija**

Fotopolimerizacijos kinetika ištirta IR spektroskopijos metodu naudojant *Bruker Vertex 70* spektrometrą. Bandiniai apšviesti UV spinduliuote (250–450 nm) naudojant *OmniCure S2000* (*Lumen Dynamics Group Inc*) sistemą. UV spinduliuotės intensyvumas  $9,3 \text{ W}\cdot\text{cm}^{-2}$  (200 W aukšto slėgio gyvsidabrio garų lempa).

## **3.2 Naudotos medžiagos**

---

### **Reagentai iš Aldrich**

---

1,2-Acenaftilendionas, 99 %	<b>Katalizatoriai:</b>
1M Boro tribromido tirpalas dichlormetane	Benziltrimetilamonio chloridas, 98 %
1-Brombutanas, 99 %	18-Krauneteris-6, 99 %
1-Brom-3-metilbutanas, 98 %	Metansulfonio rūgštis, 99 %
3-Brommetil-3-metiloksetanas, 99 %	Tetrabutilamonio hidrosulfatas, 97 %
1-Chlor-2,3-epoksiopropanas, 99 %	Vario (I) jodidas, 98 %
2-Chloretilvinileteris, 99 %	Vario milteliai, 99,5 %
Difeniletandionas, 98 %	<b>Kita:</b>
9,10-Fenantrendionas, 99%	Kalio jodatas, 99 %
N-bromsukcinimidas, 99 %	Kalio jodidas, 99 %
2,3-Indolindionas, 99 %	Kalio <i>tert</i> -butoksidas, 98
Natrio metoksidas, 95 %	Natrio hidridas, 95 %

---

### **Reagentai iš Eurochemicals**

---

Kalio hidroksidas, 85%	Natrio hidroksidas, 97 %
Kalio karbonatas 99 %	Natrio sulfatas, 99 %

---

### **Reagentai iš Reakhim**

---

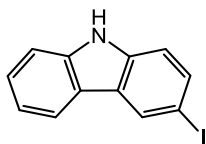
9*H*-karbazolas

Organiniai tirpikliai papildomai gryninti ir džiovinti pagal pateiktas metodikas [31].

### 3.3 Eksperimentų aprašymas

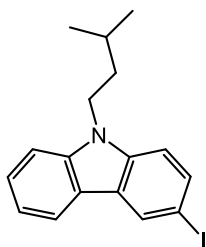
Reakcijų eiga buvo stebima plonasluoksnės chromatografijos metodu naudojant *Silica gel on TLC Al (Aldrich)* plokšteles ir 254 ar 336 nm bangos ilgio UV lempą.

**3-Jod-9H-karbazolas (JKz)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [32].



9H-karbazolas (10 g, 59,9 mmol) ištirpinamas ledinėje acto rūgštyje (150 ml) 110 °C temperatūroje. Į reakcijos mišinį sudėjus kalio jodidą (7,95 g, 47,9 mmol), porcijomis sudedamas kalio jodatas (12,18 g, 56,18 mmol). Reakcija vykdoma 2 val tirpiklio virimo temperatūroje. Neorganinės medžiagos nudekantuojamos, o tirpalas atšaldomas. Gautas produktas nufiltruojamas ir perkristalizuojamas iš izopropanolio. Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 293 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_8\text{IN}$ ),  $T_{\text{lyd}} = 194\text{--}196 \text{ }^\circ\text{C}$ , lit.  $T_{\text{lyd}} = 195\text{--}197 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 13,2 g (76 %).

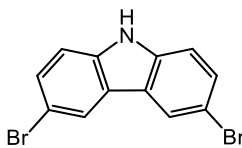
**3-Jod-9-izopentilkarbazolas (JPK)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [33].



Junginys **1** (6,00 g, 20,5 mmol) ištirpinamas acetone (30 ml). Sudedamas tarpfazinis katalizatorius – tetrabutilamonio hidrosulfatas (TBAHS) (0,26 g, 1 mmol), sulašinamas 1-brom-3-metilbutanas (4,60 g, 30,72 mmol), porcijomis sudedamas kalio šarmas (4,01 g, 7,17 mmol) ir natrio sulfatas (4,64 g 3,07 mmol). Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje 2 val. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, sukcentruojamas ir susidarę kristalai perkristalizuojami iš metanolio. Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 363 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{IN}$ ),  $T_{\text{lyd}} = 168\text{--}170 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 6,9 g (93 %).

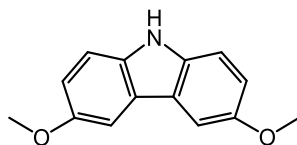


**3,6-Dibrom-9H-karbazolas (BrKz)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [34].



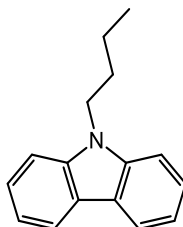
9H-karbazolas (20,00 g, 119,76 mmol) ištirpinamas chloroforme (700 ml) ir sudedamas bromsukcinimidas (NBS) (49 g, 275,42 mmol). Reakcija vykdoma 2 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas karštu vandeniu ir ekstrahuojamas chloroformu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Tikslinis produktas perkristalizuojamas iš izopropanolio. Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 325 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{12}\text{H}_7\text{Br}_2\text{N}$ ),  $T_{\text{lyd.}} = 206\text{--}208 \text{ }^\circ\text{C}$ , lit.  $T_{\text{lyd.}} = 204\text{--}206 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 26,95 g (69 %).

**3,6-Dimetoksi-9H-karbazolas (MeKz)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [35].



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje junginys **3** (6,00 g, 18,5 mmol) ištirpinamas bevandeniame dimetilformamide (200 ml). Į reakcijos mišinį sudedamas natrio metoksidas (4,9 g, 92,0 mmol) ir vario (I) jodidas (24,7 g, 15,5 mmol). Reakcija vykdoma 120 °C temperatūroje 4 val argono atmosferoje. Neorganinės medžiagos nufiltruojamas. Filtratas sukonzentruojamas, plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heksaną/etilacetatą (2/1). Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 227 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{14}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ),  $T_{\text{lyd.}} = 130\text{--}132 \text{ }^\circ\text{C}$ , lit.  $T_{\text{lyd.}} = 131\text{--}133 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 3,6 g (86 %).

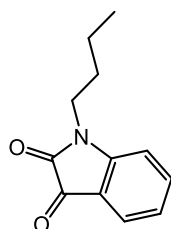
**9-Butilkarbazolas (BuKz)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [36].



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje 9H-karbazolas (5,00 g, 29,9 mmol) ištirpinamas bevandeniame THF (20 ml), sudedamas NaH (1,8 g, 7,5 mol). Po 15 min sulašinamas 1-brombutanas (4,90 g, 35,9 mmol) ir sudedamas tarpfazinis katalizatorius benziltrimetilamonio

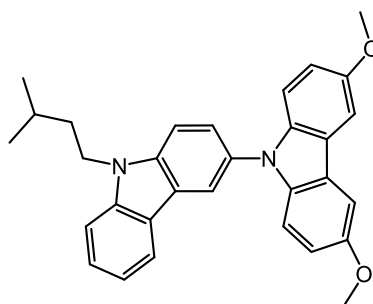
chloridas (BTMA) (0,27 g, 1,5 mmol). Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje 2 val. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, sukonzentruojamas ir susidarę kristalai perkristalizuojami iš metanolio. Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 223 \text{ g/mol C}_{16}\text{H}_{17}\text{N}$ ,  $T_{lyd} = 58\text{--}60 \text{ }^\circ\text{C}$ , lit.  $T_{lyd} = 57\text{--}58 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 6,32 g (95 %).

**1-Butilindol-2,3-dionas (BuIn)** gautas pagal literatūroje aprašytą metodiką [37].



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje 2,3-indolindionas (3,00 g, 20,4 mmol) ištirpinamas bevandeniame dimetilformamide (20 ml), sudedamas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (8,45 g, 24,5 mmol). Po 15 min sulašinamas 1-brombutanas (3,40 g, 24,5 mmol). Reakcija vykdoma 3 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heptaną/etilacetatą (8/1). Gauti oranžinės spalvos kristalai ( $M = 203 \text{ g/mol C}_{12}\text{H}_{13}\text{NO}_2$ ,  $T_{lyd} = 39\text{--}42 \text{ }^\circ\text{C}$ , lit.  $T_{lyd} = 40\text{--}42 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga: 3,52 g (85 %).

**3-(3,6-Dimetoksikarbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (1)**



Į išdžiovintą ir argonu pripildytą kolbą sudedamas **JPKz** (3,84 g, 10,57 mmol) ir **MeKz** (2,00 g, 8,81 mmol), supilamas 1,2-dichlorbenzenas (30 ml). Reakcijos mišinys šildomas, esant 110 °C temperatūrai sudedamas kalio karbonatas (9,73 g, 71 mmol) ir 18-krauneteris-6 (0,12 g, 0,44 mmol). Pasiekus 150 °C temperatūrą sudedami vario milteliai (2,24 g, 35,23 mmol). Reakcija vykdoma 180 °C temperatūroje 4 val inertinėje aplinkoje. Varis ir neorganinės druskos nufiltruojamos. Tirpiklis nudistiliuojamas, tikslinis produktas gryninamas kolonėlinės

chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heksaną/etilacetatą (10/1). Gauti baltos spalvos milteliai ( $M = 462 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{31}\text{H}_{30}\text{N}_2\text{O}_2$ )). Išeiga 72 % (3,52 g).

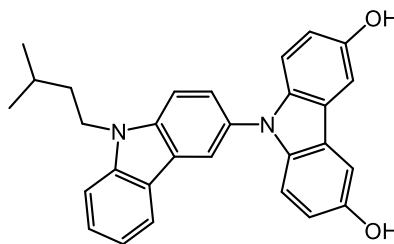
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 8,20 (s, 1H, Ar); 8,05 (d,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,60 (d,  $J = 2,4 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,56–7,54 (m, 2H, Ar); 7,50 (dd,  $J = 7,0, 1,2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,45 (d,  $J = 8,2 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,29 (d,  $J = 8,9 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,27–7,21 (m, 1H, Ar); 7,04 (d,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,02 (d,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 4,38 (t,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,96 (s, 6H,  $\text{OCH}_3$ ); 1,86–1,69 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH); 1,07 (d,  $J = 6,3 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 153,8; 140,9; 139,2; 137,5; 130,6; 129,3; 127,8; 126,3; 125,1; 123,7; 123,2; 122,5; 120,7; 119,3; 119,2; 115,2; 110,8; 109,5; 108,9; 102,9; 56,2 (2C,  $\text{OCH}_3$ ); 41,6 ( $\text{NCH}_2$ ); 37,6 (CH); 26,2 ( $\text{CH}_2$ ); 22,7 (2C,  $\text{CH}_3$ ).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 463 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 100).

IR (KBr),  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3052, 3019 (C-H, Ar); 2953, 2928, 2879 (C-H, Alif); 1603, 1575, 1484, 1470 (C=C, Ar); 1324 (C-N); 915, 845 (C-O); 764 (C-H, Ar).

### 3-(3,6-Dihidroksikarbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (2)



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje junginys **1** (1 g, 2,2 mmol) ištirpinamas bevandeniame dichlormetane (DCM) (15 ml). Reakcijos mišinys atšaldomas iki  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  ir lėtai sulašinamas 1 M borotribromido tirpalas DCM (11,2 ml, 11,2 mmol). Homogeninis mišinys maišomas  $-80 \text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje 30 min ir lėtai sušildomas iki kambario temperatūros. Po 12 val į reakcijos mišinį įpilamas vanduo (200 ml), gautas tirpalas neutralizuojamas 20 % NaOH tirpalu iki  $\text{pH} = 7\text{--}8$  ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Tikslinis produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą – heksaną/acetoną (4/1). Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 434 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{29}\text{H}_{26}\text{N}_2\text{O}_2$ ),  $T_{\text{lyd}} = 131\text{--}132 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga 85 % (0,80 g).

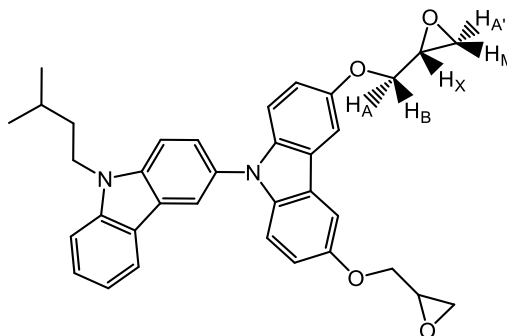
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{DMSO-}d_6$ ),  $\delta$  (m.d.): 9,06 (s, 2H, OH); 8,34 (s, 1H, Ar); 8,23 (d,  $J = 6,8 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,79 (d,  $J = 8,6 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,63 (d,  $J = 8,0 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,56 (dd,  $J = 8,6, 2,1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,51 (t,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,44 (d,  $J = 2,4 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,21 (t,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,14 (d,  $J = 8,8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 6,90 (d,  $J = 2,4 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 6,87 (d,  $J = 2,4 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 4,47 (t,  $J = 7,1 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 1,77–1,65 (m, 3H,  $\text{CH}_2$ , CH); 1,01 (d,  $J = 6,1 \text{ Hz}$ , 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (100 MHz, DMSO)  $\delta$  (m.d.): 151,3; 140,9; 138,9; 136,4; 129,5; 126,8; 125,1; 123,5; 123,4; 122,3; 121,5; 119,4; 119,3; 115,7; 110,7; 110,5; 109,8; 105,5; 41,4 (NCH<sub>2</sub>); 37,7 (CH); 26,0 (CH<sub>2</sub>); 23,0 (2C, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 435 ([M + H]<sup>+</sup>, 100).

IR (KBr),  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 3267 (O-H); 3062, 3023 (C-H, Ar); 2953, 2929, 2877 (C-H, Alif); 1603, 1585, 1484, 1470 (C=C, Ar); 1316 (C-N); 915.

### 3-(3,6-Di((2,3-epoksipropil)oksi)karbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (3a)



Junginys **2** (0,5 g, 11,5 mmol), BTMA (0,1 g, 0,58 mmol) ištirpinami 1-chlor-2,3-epoksiopropane (8,5 g, 92 mmol, 7,2 ml). Reakcija vykdoma 120 °C temperatūroje 1 val. Reakcijos mišinys sukonzentruojamas, plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natriu sulfatu ir sukonzentruojamas. Tikslinis produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą – heksaną/etilacetatą (4/1). Gauti gelsvos spalvos milteliai (M = 546 g/mol (C<sub>35</sub>H<sub>34</sub>N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>)). Išeiga 74 % (0,47 g).

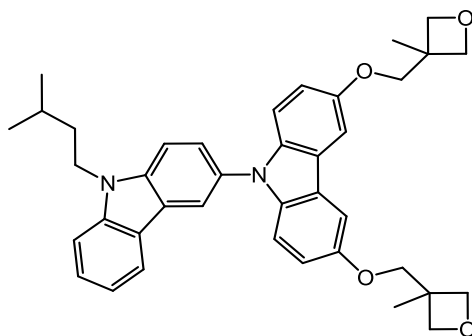
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (m.d.): 8,19 (s, 1H, Ar); 8,06 (d,  $J = 7,7$  Hz, 1H, Ar); 7,61 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2H, Ar); 7,57–7,42 (m, 4H, Ar); 7,33–7,21 (m, 3H, Ar); 7,07 (d,  $J = 2,7$  Hz, 1H, Ar); 7,06 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H, Ar); 4,40 (t,  $J = 7,5$  Hz, 2H, NCH<sub>2</sub>); 4,36 (dd, vienas iš CH<sub>2</sub>O protonų oksirano žiede (H<sub>A</sub>),  $J_{AB} = 11,0$ ,  $J_{AX} = 3,2$  Hz, 2H); 4,11 (dd, vienas iš CH<sub>2</sub>O protonų oksirano žiede (H<sub>B</sub>),  $J_{AB} = 11,0$ ,  $J_{BX} = 5,6$  Hz, 2H); 3,47–3,42 (m, 2H, CHO); 2,95 (dd, vienas iš CH<sub>2</sub>O protonų oksirano žiede (H<sub>M</sub>),  $J_{AM} = 5,0$ ,  $J_{MX} = 4,1$  Hz, 2H); 2,83 (dd, vienas iš CH<sub>2</sub>O protonų oksirano žiede (H<sub>A'</sub>)  $J_{AX} = 2,7$ ,  $J_{AM} = 5,0$ , Hz, 2H); 1,89–1,72 (m, 3H, CH<sub>2</sub>, CH); 1,07 (d,  $J = 6,3$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}\text{C}$  BMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (m.d.): 152,7; 140,9; 139,3; 137,9; 129,0; 126,3; 125,0; 123,7; 123,1; 122,5; 120,7; 119,3; 119,2; 115,9; 110,8; 109,5; 108,9; 104,5; 70,1 (2C, OCH<sub>2</sub>); 50,5 (2C, OCH); 44,9 (2C, OCH<sub>2</sub> oksirano žiedo); 41,6 (NCH<sub>2</sub>); 37,6 (CH); 26,2 (CH<sub>2</sub>); 22,7 (2C, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 547 ([M + H]<sup>+</sup>, 100).

IR,  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 3061, 3014 (C-H, Ar); 2960, 2923, 2875 (C-H, Alif); 1603, 1577, 1494, 1485 (C=C, Ar); 1327 (C-N); 915, 845 (C-O-C); 749 (C-H, Ar).

### 3-(3,6-Di(3-metiloksetan-3-il-metoksi)karbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (3b)



Junginys **2** (0,2 g, 0,46 mmol) ištirpinamas etilmetiketone (5 ml), sudedamas NaH (0,06 g, 2,8 mmol) ir sulašinamas 3-brommetil-3-metiloksetanas (0,46 g, 2,8 mmol). Reakcija vykdoma 80 °C temperatūroje 3 val. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Tikslinis produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą – heksaną/etilacetatą (8/1). Gauti gelsvos spalvos kristalai ( $M = 602 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{39}\text{H}_{42}\text{N}_2\text{O}_4$ ),  $T_{\text{lyd}} = 160\text{--}162 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga 64 % (0,18 g).

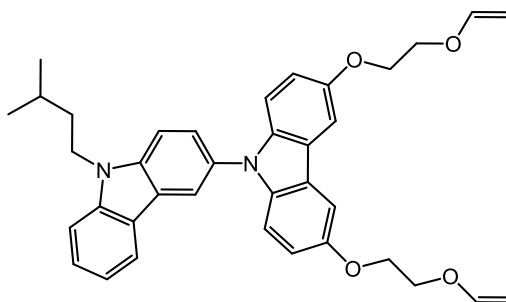
$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 8,20 (s, 1H, Ar); 8,06 (d,  $J = 7,7 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,65 (d,  $J = 2,4 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,58–7,43 (m, 4H, Ar); 7,34–7,20 (m, 3H, Ar); 7,09 (d,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 7,07 (d,  $J = 2,5 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 4,73 (d,  $J = 5,9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$  oksetano žiede); 4,51 (d,  $J = 5,9 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$  oksetano žiede); 4,39 (t,  $J = 7,6 \text{ Hz}$ , 2H, N- $\text{CH}_2$ ); 4,18 (s, 4H,  $\text{CH}_2\text{O}$ ); 1,88–1,72 (m, 3H, CH,  $\text{CH}_2$ ); 1,51 (s, 6H,  $\text{CH}_3$ ); 1,07 (d,  $J = 6,0 \text{ Hz}$ , 6H).

$^{13}\text{C}$  BMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 153,3; 140,9; 139,3; 137,8; 129,1; 126,4; 125,0; 123,8; 123,1; 122,5; 120,7; 119,3; 119,2; 115,7; 110,8; 109,5; 108,9; 104,1; 80,0 (4C,  $\text{OCH}_2$  oksetano žiede); 74,1 (2C,  $\text{OCH}_2$ ); 41,6 (N $\text{CH}_2$ ); 39,9 (2C, CH oksetano žiede); 37,6 (CH); 26,2 ( $\text{CH}_2$ ); 22,7 (2C,  $\text{CH}_3$ ); 21,5 (2C,  $\text{CH}_3$ ).

MS (APCI $^+$ , 20 V),  $m/z$  (%) = 603 ( $[\text{M} + \text{H}]^+$ , 100).

IR (KBr),  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 3031 (C-H, Ar); 2957, 2950, 2872 (C-H, Alif); 1606, 1575, 1494, 1471 (C=C, Ar); 1325 (C-N); 981, 935, 841 (C-O-C); 746 (C-H, Ar).

### 3-(3,6-Di(2-(viniloksi)etoksi)karbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (3c)



Junginys **2** (0,16 g, 0,37 mmol), 2-chloretilvinileteris (0,16 g, 1,5 mmol) ir TBAHS (0,006 g, 0,02 mmol) ištirpinami acetone (15 ml). Pasiekus tirpiklio virimo temperatūrą, sudedamas kalio hidroksidas (0,12 g 2,2 mmol) ir natrio sulfatas (0,1 g, 0,72 mmol). Reakcija vykdoma tirpiklio virimo temperatūroje 2 val. Tirpiklis nudistilijuojamas, reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas etilacetatu. Tikslinis produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu naudojant eliuentą – heksaną/etilacetatą (8/1). Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 574$  g/mol ( $C_{37}H_{38}N_2O_4$ ),  $T_{lyd} = 103\text{--}104$  °C). Produkto išeiga 52 % (0,11 g).

$^1H$  BMR (400 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 8,19 (s, 1H, Ar); 8,06 (d,  $J = 7,6$  Hz, 1H, Ar); 7,62 (d,  $J = 2,4$  Hz, 2H, Ar); 7,55 (d,  $J = 1,3$  Hz, 2H, Ar); 7,52 (t,  $J = 7,1$  Hz, 1H, Ar); 7,46 (d,  $J = 8,2$  Hz, 1H, Ar); 7,32–7,23 (m, 3H, Ar); 7,09 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H, Ar); 7,07 (d,  $J = 2,5$  Hz, 1H, Ar); 6,60 (dd,  $J = 14,4, 6,8$  Hz, 2H, OCH); 4,43–4,34 (m, 6H, NCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>); 4,29 (dd,  $J = 14,4, 2,2$  Hz, 2H, CH=CH<sub>2</sub>); 4,15–4,07 (m, 6H, CH=CH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>); 1,87–1,71 (m, 3H, CH, CH<sub>2</sub>); 1,07 (d,  $J = 6,3$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

$^{13}C$  BMR (100 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 152,7; 140,9; 139,2; 137,8; 129,1; 126,3; 125,0; 123,7; 123,1; 122,5; 120,7; 119,3; 119,2; 115,9; 110,8; 109,4; 108,9; 104,5; 86,9 (2C, CH=); 67,7 (4C, OCH<sub>2</sub>); 66,6 (2C, CH<sub>2</sub>=); 41,6 (NCH<sub>2</sub>); 37,6 (CH); 26,2 (CH<sub>2</sub>); 22,6 (2C, CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 575 ([M + H]<sup>+</sup>, 100).

IR (KBr),  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 3058 (C-H, Ar); 2956, 2945, 2875 (C-H, Alif); 1606, 1573, 1490, 1463 (C=C, Ar); 1323 (C-N); 1151 (C-O-C), 1107, 962, 846 (CH=CH<sub>2</sub>); 748 (C-H, Ar).

#### Monomerų **3a–c** fotopolimerizacija

Atliekant monomerų **3a–c** fotopolimerizaciją kaip substratas naudojamos kruopščiai nuvalytos ir išdžiovintos komercinės silicio plokštelės.

Paruošiami 10 % monomerų **3a–c** tirpalai dichlorethane. Prieš sluoksnio liejimą į tirpalą įdedama 3 mol% iniciatoriaus – difeniljodonio heksafluorfosfato. Paliejus tirpalus, gauti sluoksniai apšviečiami UV lempa. Švitinimo trukmė – 1 val.

Polimeras (**P1**) fotopolimerizacijos metu buvo gautas iš monomero **3a**.

IR,  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3061, 3014 (C-H, Ar); 2960, 2923, 2875 (C-H, Alif); 1603, 1577, 1494, 1485 (C=C, Ar); 1327 (C-N); 1106 (C-O-C); 749 (C-H, Ar).

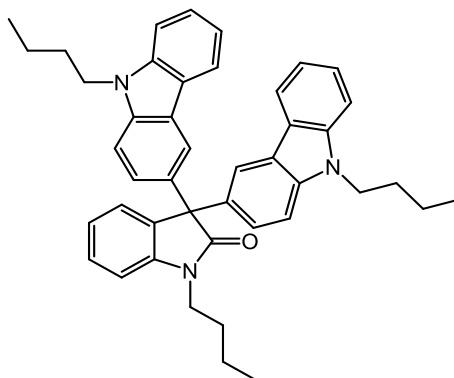
Polimeras (**P2**) fotopolimerizacijos metu buvo gautas iš monomero **3b**.

IR,  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3056, 3031 (C-H, Ar); 2957, 2950, 2872 (C-H, Alif); 1606, 1575, 1494, 1471 (C=C, Ar); 1325 (C-N); 1047 (C-O-C); 746 (C-H, Ar).

Polimeras (**P3**) fotopolimerizacijos metu buvo gautas iš monomero **3c**.

IR,  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3058 (C-H, Ar); 2956, 2945, 2875 (C-H, Alif); 1606, 1573, 1490, 1463 (C=C, Ar); 1323 (C-N); 1151 (C-O-C); 748 (C-H, Ar).

#### 1-Butil-3,3-bis(9-butylkarbazol-3-il)indolin-2-onas (**4**)



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje **BuKz** (1,37 g, 6,2 mmol), **BuIn** (0,50 g, 2,5 mmol) ištirpinami bevandeniame DCM (25 ml) ir sulašinama metansulfonio rūgštis (0,24 g, 2,5 mmol). Reakcija vykdoma 2,5 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heptaną/etilacetatą (7/1). Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 632 \text{ g/mol}$  ( $\text{C}_{44}\text{H}_{45}\text{N}_3\text{O}$ ),  $T_{\text{lyd}} = 166\text{--}178 \text{ }^\circ\text{C}$ ). Išeiga 0,98 g (63 %).

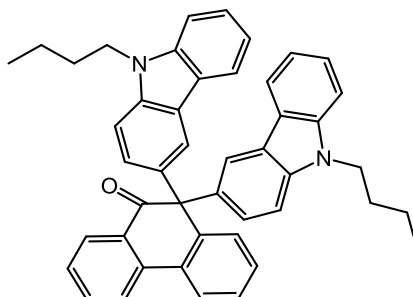
$^1\text{H}$  BMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 7,99 (d,  $J = 1,8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,95 (d,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ , 2H, Ar); 7,50–7,27 (m, 10H, Ar); 7,19–7,06 (m, 3H, Ar); 6,99 (d,  $J = 7,8 \text{ Hz}$ , 1H, Ar); 4,26 (t,  $J = 7,2 \text{ Hz}$ , 4H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,86 (t,  $J = 7,3 \text{ Hz}$ , 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 1,89–1,72 (m, 6H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 1,53–1,29 (m, 6H,  $\text{CH}_2$ ); 1,05–0,88 (m, 9H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (75 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 178,8 (C=O); 142,5; 140,8; 139,6; 134,7; 133,3; 127,9; 126,6; 126,5; 125,5; 122,8; 122,6; 120,5; 120,1; 118,67; 108,8; 108,8; 108,7; 42,9 (2C,  $\text{NCH}_2$ ); 40,2 ( $\text{NCH}_2$ ); 31,2 (2C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 29,6 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 20,6 (2C,  $\text{CH}_2$ ); 20,3 ( $\text{CH}_2$ ); 13,9 (2C,  $\text{CH}_3$ ); 13,8 ( $\text{CH}_3$ ).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 633 ([M + H]<sup>+</sup>, 100).

IR (KBr),  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 3048 (C-H, Ar); 2955, 2927, 2869 (C-H, Alif); 1703 (C=O); 1601, 1484, 1470 (C=C, Ar); 768 (C-H, Ar).

### 10,10-Bis(9-butylkarbazol-3-il)fenantren-9-onas (5)



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje **BuKz** (0,268 g, 1,2 mmol), 9,10-fenantrendionas (0,100 g, 0,5 mmol) ištirpinami bevandeniame DCM (3 ml) ir sulašinama metansulfonio rūgštis (0,05 g, 0,5 mmol). Reakcija vykdoma 1 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heptaną/etilacetatą (10/1). Gauti baltos spalvos kristalai ( $M = 637$  g/mol (C<sub>46</sub>H<sub>40</sub>N<sub>2</sub>O),  $T_{lyd} = 219\text{--}221$  °C). Išeiga: 0,140 g (50 %).

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (m.d.): 7,97 (d,  $J = 7,9$  Hz, 1H, Ar); 7,93 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H, Ar); 7,83 (d,  $J = 8,0$  Hz, 1H, Ar); 7,76 (d,  $J = 7,8$  Hz, 2H, Ar); 7,61 (s, 2H, Ar); 7,43 (t,  $J = 7,0$  Hz, 1H, Ar); 7,36 (t,  $J = 7,6$  Hz, 1H, Ar); 7,33–7,23 (m, 4H, Ar); 7,23–7,13 (m, 4H, Ar); 7,07 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H, Ar); 7,02 (t,  $J = 7,3$  Hz, 2H, Ar); 6,81 (d,  $J = 7,9$  Hz, 1H, Ar); 4,16 (t,  $J = 7,2$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>); 1,75 (p,  $J = 7,4$  Hz, 4H, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 1,32 (h,  $J = 7,4$  Hz, 4H, CH<sub>2</sub>); 0,86 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H, CH<sub>3</sub>).

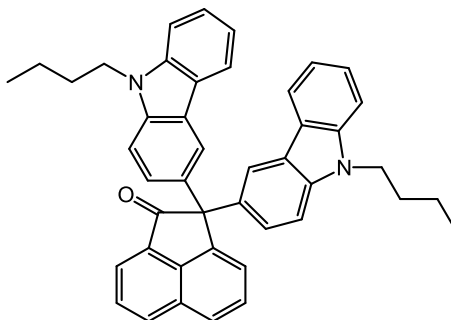
<sup>13</sup>C BMR (100 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (m.d.): 201,3 (C=O); 142,8; 140,8; 139,7; 136,6; 133,8; 132,8; 132,5; 131,4; 130,6; 128,6; 128,3; 128,2; 127,7; 125,5; 124,1; 122,8; 122,8; 122,5; 122,3; 120,5; 118,7; 108,6; 108,3; 43,0 (2C, NCH<sub>2</sub>); 31,2 (2C, NCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>); 20,6 (2C, CH<sub>2</sub>); 13,9 (CH<sub>3</sub>).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 638 ([M + H]<sup>+</sup>, 100).

IR (KBr),  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 3057 (C-H, Ar); 2963, 2931, 2872 (C-H, Alif); 1682 (C=O); 1599, 1489, 1467 (C=C, Ar); 764 (C-H, Ar).



## 2,2-Bis(9-butylkarbazol-3-il)acenaftilen-1-onas (6)



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje **BuKz** (0,310 g, 1,4 mmol), 1,2-acenaftilendionas (0,100 g, 0,5 mmol) ištirpinami bevandeniame DCM (3 ml), ir sulašinama metansulfonio rūgštis (0,05 g, 0,5 mmol). Reakcija vykdoma 2 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heptaną/etilacetatą (7/1). Gauti geltonos spalvos kristalai ( $M = 611$  g/mol ( $C_{44}H_{38}N_2O$ ),  $T_{lyd} = 188-191$  °C). Išėiga: 0,182 g (54 %).

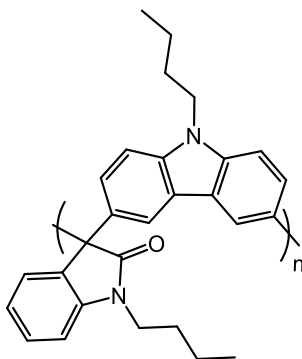
$^1H$  BMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 8,17 (d,  $J = 8,4$  Hz, 1H, Ar); 8,11–8,07 (d,  $J = 6,5$  Hz, 1H, Ar); 8,00 (d,  $J = 1,7$  Hz, 2H, Ar); 7,93–7,85 (m, 3H, Ar); 7,78 (dd,  $J = 8,1, 7,1$  Hz, 1H, Ar); 7,69 (dd,  $J = 8,2, 7,0$  Hz, 1H, Ar); 7,61 (d,  $J = 7,8$  Hz, 1H, Ar); 7,47 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar); 7,44 (d,  $J = 1,9$  Hz, 1H, Ar); 7,43–7,26 (m, 6H, Ar); 7,11 (ddd,  $J = 8,0, 6,7, 1,4$  Hz, 2H, Ar); 4,23 (t,  $J = 7,1$  Hz, 4H,  $NCH_2$ ); 1,86–1,74 (p,  $J = 7,3$ , 4H,  $NCH_2CH_2$ ); 1,43–1,29 (h,  $J = 14,7, 7,3$  Hz 4H,  $CH_2$ ); 0,91 (t,  $J = 7,3$  Hz, 6H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$  BMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 205,4 (C=O); 144,6; 141,2; 140,8; 139,5; 133,6; 132,9; 131,8; 131,1; 129,0; 128,6; 126,9; 125,6; 124,1; 123,0; 122,9; 122,8; 122,6; 120,5; 118,7; 108,7; 42,9 (2C,  $NCH_2$ ); 31,2 (2C,  $NCH_2CH_2$ ); 20,6 (2C,  $CH_2$ ); 13,9 (2C,  $CH_3$ ).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 612 ( $[M + H]^+$ , 100).

IR (KBr),  $\nu$ , ( $cm^{-1}$ ): 3045 (C-H, Ar); 2956, 2928, 2871 (C-H, Alif); 1715 (C=O); 1622, 1598, 1489, 1478 (C=C, Ar); 747 (C-H, Ar).

## Polimeras P4



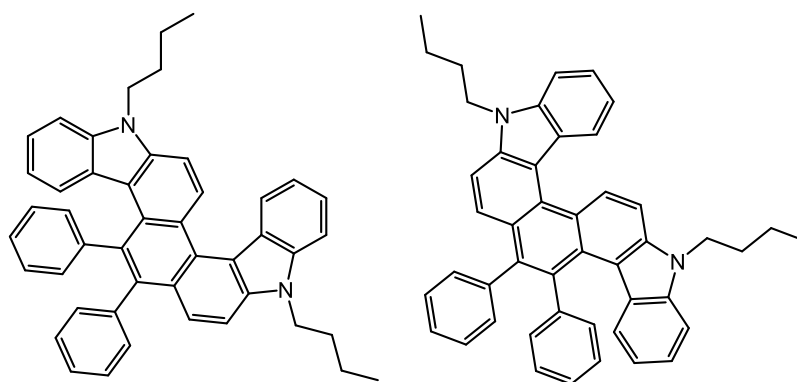
Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje **BuKz** (0,22 g, 1,0 mmol), 1-butylindol-2,3-dionas (0,20 g, 1,0 mmol) ištirpinami bevandeniame DCM (25 ml) ir sulašinama metansulfonio rūgštis (0,38 g, 4,0 mmol). Reakcija vykdoma 12 val kambario temperatūroje. Reakcijos mišinys sulašinamas į vandenį ir susidariusios nuosėdos nufiltruojamos. Nuosėdos ištirpinamos dichlormetane ir nusodinamos dichlormetano/dietileterio (1/1) mišinyje. Gauti baltos spalvos milteliai. Išeiga: 0,29 g.

$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.):  $\delta$  7,80–7,57 (m, 2H, Ar); 7,41–7,04 (m, 6H, Ar); 6,97–6,72 (m, 2H, Ar); 4,08 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 3,69 (s, 2H,  $\text{NCH}_2$ ); 1,81–1,42 (m, 4H,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 1,37–1,06 (m, 4H,  $\text{CH}_2$ ); 0,94–0,62 (m, 6H,  $\text{CH}_3$ ).

$^{13}\text{C}$  BMR (100 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 178,7 (C=O); 142,3; 139,9; 134,4; 133,4; 133,3; 127,8; 126,7; 126,4; 122,5; 119,9; 108,8; 42,89 ( $\text{NCH}_2$ ); 40,02 (2C,  $\text{NCH}_2$ ); 31,18 ( $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 29,43 (2C,  $\text{NCH}_2\text{CH}_2$ ); 20,55 ( $\text{CH}_2$ ); 20,06; (2C,  $\text{CH}_2$ ); 13,89 ( $\text{CH}_3$ ); 13,68 (2C,  $\text{CH}_3$ ).

IR (KBr),  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3053 (C-H, Ar); 2957, 2931, 2872 (C-H, Alif); 1709 (C=O); 1608, 1484, 1465 (C=C, Ar); 743 (C-H, Ar).

## 9,16-Dibutil-5,6-difenil-9,16-dihydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dikarbazolas (7)



Išdžiovintoje ir argonu pripildytoje kolboje **BuKz** (0,310 g, 1,4 mmol) ir 1,2-difenil-1,2-etandionas (0,100 g, 0,5 mmol) ištirpinami bevandeniame DCM (3 ml) ir sulašinama metansulfonio rūgštis (0,2 g, 2 mmol). Reakcija vykdoma 4 val kambario temperatūroje. Reakcijos

mišinys plaunamas vandeniu ir ekstrahuojamas DCM. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu ir sukonzentruojamas. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu naudojant eliuentą – heptaną/etilacetatą (7/1). Gauti geltonos spalvos kristalai ( $M = 611$  g/mol ( $C_{44}H_{38}N_2O$ ),  $T_{lyd} = 280-282$  °C). Išeiga: 0,108 g (31 %).

$^1H$  BMR (300 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 9,38 (d,  $J = 9,0$  Hz, 1H, Ar); 8,66 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H, Ar); 7,74 (d,  $J = 8,9$  Hz, 1H, Ar); 7,64–7,47 (m, 4H, Ar); 7,38 (d,  $J = 8,1$  Hz, 1H, Ar); 7,29–7,13 (m, 9H, Ar); 7,11–7,02 (m, 3H, Ar); 6,55 (t,  $J = 8,3$  Hz, 1H, Ar); 6,29 (d,  $J = 8,3$  Hz, 1H, Ar); 4,62–4,37 (m, 4H,  $NCH_2$ ); 2,10–1,81 (m, 4H,  $NCH_2CH_2$ ); 1,59–1,40 (m, 4H,  $CH_2$ ); 1,04 (t,  $J = 7,3$  Hz, 3H,  $CH_3$ ); 0,97 (t,  $J = 7,4$  Hz, 3H,  $CH_3$ ).

$^{13}C$  BMR (75 MHz,  $CDCl_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 143,0; 141,6; 140,6; 140,1; 140,0; 139,5; 139,3; 133,2; 132,9; 131,8; 129,6; 129,0; 128,4; 127,6; 127,3; 126,4; 126,2; 126,0; 125,4; 125,2; 124,5; 124,4; 123,2; 123,1; 118,3; 118,0; 116,0; 115,8; 109,1; 108,8; 107,8; 106,8; 43,0 ( $NCH_2$ ); 31,4 ( $NCH_2CH_2$ ); 20,6 ( $CH_2$ ); 14,0 ( $CH_3$ ).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V),  $m/z$  (%) = 612 ( $[M + H]^+$ , 100).

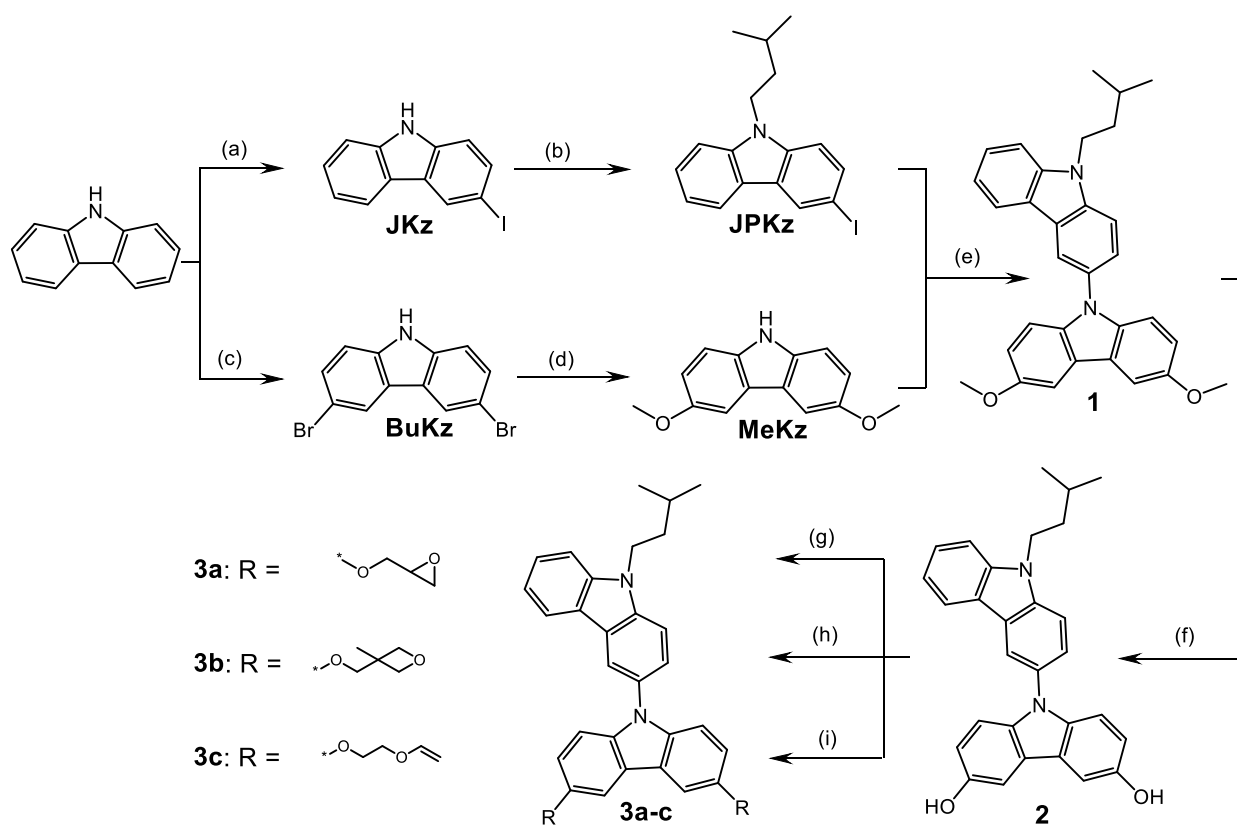
## 4. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

### 4.1 Reaktyvias funkcinės grupės turinčių karbazolo darinių sintezė, fotopolimerizacija ir savybių tyrimas

Naujų organinių medžiagų sintezė leidžia patobulinti (opto)elektroninių prietaisų gamybos technologijas bei sumažinti kaštus. Vienas iš gamybos išlaidų sumažinimo būdų yra elektroaktyvių sluoksnių formavimas iš organinių puslaidininkių tirpalų. Palieti sluoksniai yra sutinklinami išsprendžiant neatsparumo tirpikliams problemą. Šiam tikslui, buvo pasirinkta susintetinti organinius skylinius puslaidininkius su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis, atlikti jų fototinklinimą ir savybių tyrimus.

#### 4.1.1 Sintezė

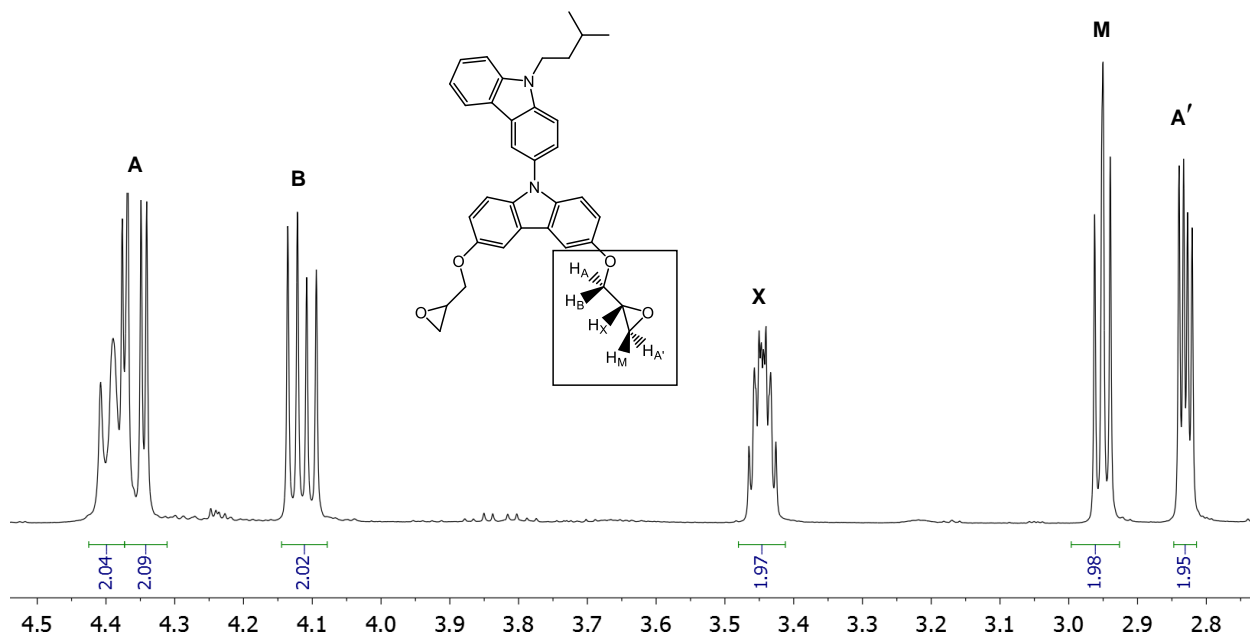
Monomerai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis gauti daugiapakopės sintezės metu (žr. 4.1 schema). Pirmiausia atlikta 9*H*-karbazolo jodinimo reakcija *Tucker* metodu, naudojant KI ir KIO<sub>3</sub>. 3-Jodo-(9-izopentil)karbazolas (**JKz**) gautas alkilinimo reakcijos metu 3-jod-9*H*-karbazolą (**JKz**) veikiant 1-brom-3-metilbutanu šarminėje terpėje. *Ullmann* kopuliavimo reakcijos metu reaguojant jodkarbazolo dariniui **JKz** su 3,6-dimetoksikarbazolu (**MeKz**) susintetintas 3-(3,6-dimetoksikarbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolas (**1**). Minėtas junginys **MeKz** buvo gautas dviejų stadijų metu, pradedant 9*H*-karbazolo brominimo reakcija su NBS, kurios metu susintetintas 3,6-dibrom-9*H*-karbazolas (**BrKz**). Pastarąjį paveikus natrio metoksidu ir CuI gautas junginys **MeKz**. Vykdam 1 junginio metoksigrupių keitimą hidroksigrupėmis, naudojant BBr<sub>3</sub>, gautas 3-(3',6'-dihidroksikarbazol-9'-il)-9-(3-izopentil)karbazolas (**2**). Paskutiniame sintezės etape **2** junginys panaudotas epoksi-propil-, oksetanil-, viniloksietilgrupės turinčių junginių **3a-c** sintezei. Vykdam eterinimo reakciją 1-chlor-2,3-epoksi-propanu, dalyvaujant katalizatoriui BTMA, gautas diepoksidas **3a**. Junginys **3b** gautas reakciją vykdant etilmetilketone, esant 3-brommetil-3-metiloksietanui, TBAHS ir pridėdam mažomis porcijomis NaH. Junginys **3c** susintetintas panaudojant 2-chloretilvinileterį, reakciją vykdant šarminėje terpėje esant tarpfaziniam katalizatoriui TBAHS.



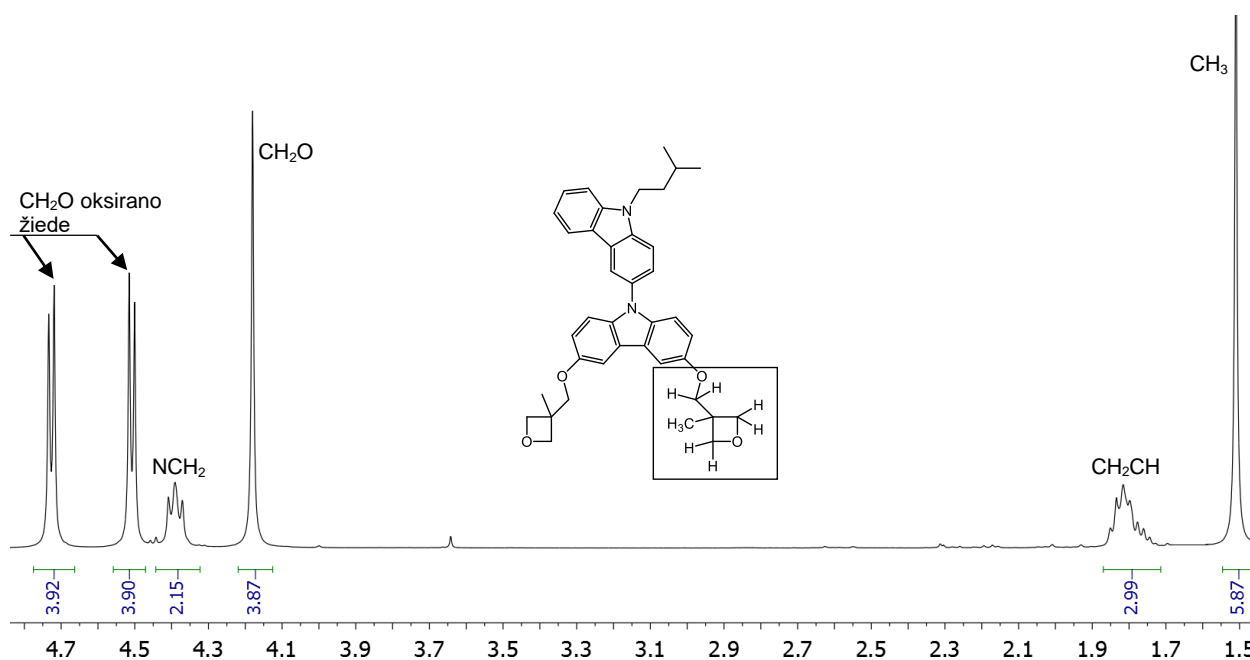
**4.1 schema.** Monomerų **3a–c** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* (a) KI/KIO<sub>3</sub>, acto rūgštis, 130 °C; (b) 1-brom-3-metilbutanas, KOH, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, TBAHS, acetonas, 60 °C; (c) NBS, chloroformas, 20 °C; (d) NaOCH<sub>3</sub>, CuI, dimetilformamidas, 120 °C; (e) Cu, K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 18-krauneteris-6, 1,2-dichlorbenzenas, 180 °C; (f) BBr<sub>3</sub>, dichlormetanas, -80 °C (g) 1-chlor-2,3-epoksiopropanas, BTMA, 120 °C; (h) 3-brommetil-3-metiloksetanas, NaH, TBAHS, etilmetilketonas, 80 °C; (i) 2-chloretilvinileteris, KOH, TBAHS, acetonas, 60 °C.

Susintintų junginių struktūros patvirtintos <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C BMR, MS ir IR spektroskopijos metodais. Hidroksigrupės signalas **2** junginio <sup>1</sup>H BMR spektre esantis ties 9,06 m.d., junginių **3a–c** <sup>1</sup>H BMR spektruose nefiksuojamas, kas įrodo atitinkamų funkcinių grupių prisijungimą. Diepoksido **3a** <sup>1</sup>H BMR spektre aiškiai matyti charakteringi taip vadinamų A'MX ir ABX sistemų signalai (žr. 4.1 pav.). Dėl skirtingų CH<sub>2</sub> grupių 1,2-oksipropano žiede 2,82–2,96 m.d. intervale esantys dubleto dubletai įrodo AMX sistemos egzistavimą. 1,2-Epoksiopropan-3-ilgrupės dubleto dubletai esantys 4,34–4,37 m.d. intervale priklauso ABX sistemai.

Junginio **3b** <sup>1</sup>H BMR spektro 1,41–4,75 m.d. intervale stebimi oksetanilgrupei būdingų protonų signalai (žr. 4.2 pav.). Singletai ties 1,5 m.d. ir 4,2 m.d. priskiriami atitinkamai CH<sub>3</sub> ir CH<sub>2</sub>O protonams. Dubletai išsidėstę 4,47–4,75 m.d. intervale priklauso oksirano žiedo CH<sub>2</sub>O protonams.

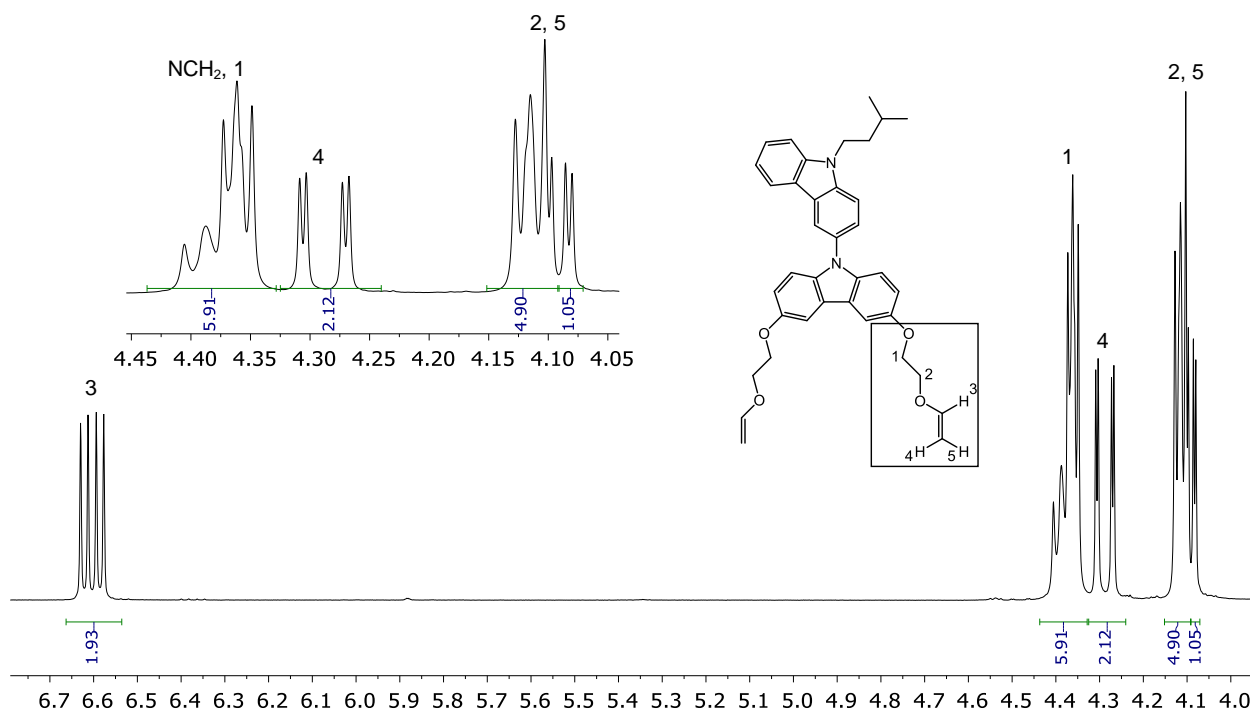


4.1 pav. Junginio **3a**  $^1\text{H}$  BMR spektro ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) fragmentas.



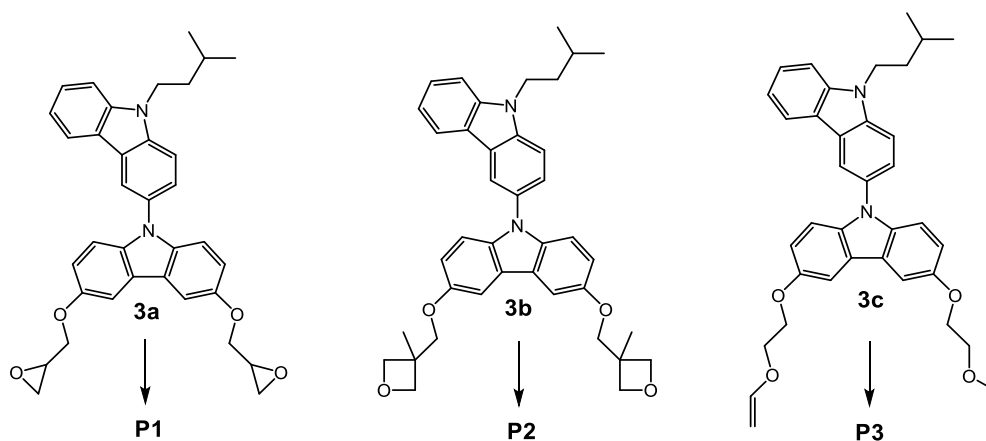
4.2 pav. Junginio **3b**  $^1\text{H}$  BMR spektro ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) fragmentas.

Junginio **3c**  $^1\text{H}$  BMR spektro 4,0–6,7 m.d. intervale stebimi viniloksietilgrupei būdingų protonų signalai (žr. 4.3 pav.). Metilengrupės prie deguonies atomo esančio protono signalai yra 6,58–6,63 m.d. intervale. Vieno iš  $\text{CH}=\text{CH}_2$  protonų dubleto dubletas yra ties 4,29 m.d., o kito protono dubleto dubletas esantis 4,08–4,10 m.d. intervale persidengia su  $\text{OCH}_2$  tripleto signalu.



**4.3 pav.** Junginio **3c**  $^1\text{H}$  BMR spektro ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) fragmentas.

Susintetinti monomerai **3a–c** toliau buvo naudojami fotopolimerizacijos reakcijose, kurių metu atitinkamai gauti polimerai **P1**, **P2** ir **P3** (žr. 4.2 schema).



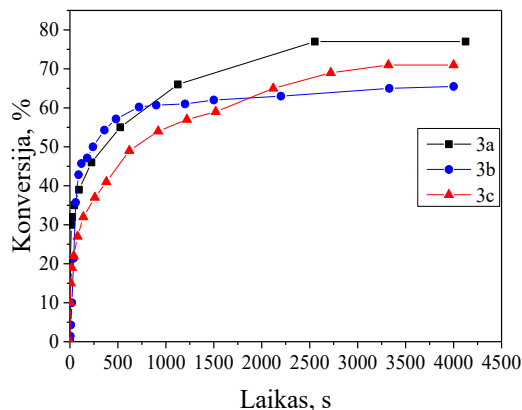
**4.2 schema.** Monomerų fototinklinimas.

Monomerų **3a–c** fotopolimerizacijos kinetika iširta FT-IR metodu. Paruošti bandiniai apšviesti UV spinduliuote ir tuo pat metu analizuojamuoju IR spinduliu. Polimerizacijos laipsnis apskaičiuotas pagal IR absorbcijos juostos intensyvumo mažėjimą naudojantis pateikta formule:

$$\text{Polimerizacijos laipsnis} = \frac{A_0 - A_t}{A_0} \cdot 100; \quad \mathbf{4.1 \text{ lygtis}}$$

Kur  $A_0$  ir  $A_t$  yra atitinkamai absorbcijos juostos intensyvumas prieš apšvietimą UV spinduliuote ir po jos praėjus tam tikram laiko intervalui.

Absorbcijos juostos ties  $845\text{ cm}^{-1}$ ,  $981\text{ cm}^{-1}$ ,  $962\text{ cm}^{-1}$  buvo naudojamos atitinkamai monomerų su epoksiopropil-, oksetanil- ir viniloksietilgrupėmis fotopolimerizacijos laipsnio skaičiavimams. Absorbcijos juostos signalas ties  $1460\text{ cm}^{-1}$  panaudotas kaip vidinis standartas skaičiavimo paklaidų sumažinimui.



**4.4 pav.** Monomerų **3a–c** fotopolimerizacijos konversijos priklausomybė nuo laiko.

Pagal apskaičiuotus duomenis nustatytas santykinai didelis fotopolimerizacijos inicijavimo greitis. Praėjus 5 min po apšvietimo pradžios, monomerų su epoksiopropil-, oksetanil ir viniloksietilgrupėmis polimerizacijos laipsnis atitinkamai siekia 48 %, 51 % ir 39 %. Po 1 val. didžiausia konversija (apytiksliai 78 %) pasižymėjo monomeras **3a** (žr. 4.4 pav.).

#### 4.1.2 Terminės savybės

Susintetintų junginių terminės savybės ištirtos DSK ir TGA metodais. Junginių stiklėjimo ( $T_s$ ), lydymosi ( $T_{lyd}$ ) ir 5 % masės nuostolių temperatūros ( $T_{ID}$ ) yra pateiktos 4.1 lentelėje. Visi susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. TGA metodu nustatyta, kad jų  $T_{ID}$  vertės yra aukštesnės nei  $320\text{ °C}$ . Polimerų  $T_{ID}$  vertės yra apie  $40\text{ °C}$  aukštesnės nei atitinkamų monomerų.

**4.1 lentelė.** Monomerų **1–3** bei polimerų **P1–P3** terminės charakteristikos

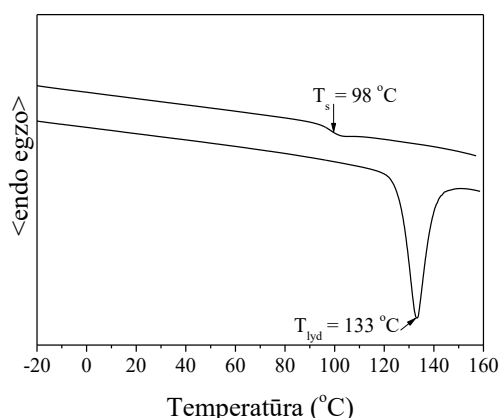
Junginys	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3a</b>	<b>3b</b>	<b>3c</b>	<b>P1</b>	<b>P2</b>	<b>P3</b>
$T_{lyd}, \text{°C}$	-	133*	-	161*	103*	-	-	-
$T_s, \text{°C}$	24	98	49	56	22	150	97	89
$T_{ID}, \text{°C}$	335	360	328	337	355	375	382	379

\* užfiksuota pirmo kaitinimo metu.

DSK metodu nustatyta, jog visi susintetinti junginiai gali egzistuoti amorfinėje būsenoje. Nors junginiai **2**, **3b** ir **3c** buvo gauti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jie gali sudaryti amorfinius sluoksnius. Šio teiginio iliustravimui 4.5 paveiksle yra pateikiamos junginio **2** DSK kreivės. Pirmo kaitinimo DSK ciklo metu fiksuotas endoterminis lydymosi signalas ( $T_{lyd} = 133\text{ °C}$ ). Kaitinant

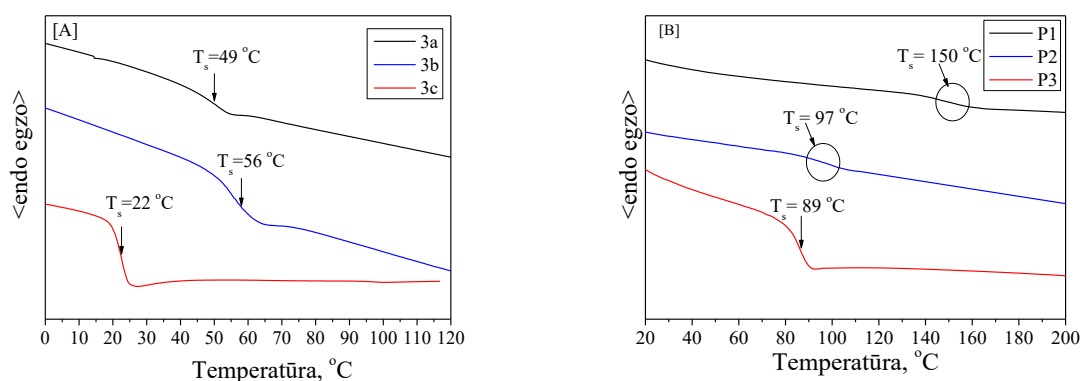


antrą kartą lydymosi ir kristalizacijos signalai neužfiksuoti, pastebėtas tik virsmo stiklas-skystis endoterminis signalas ( $T_s = 98\text{ }^\circ\text{C}$ ).



4.5 pav. Junginio 2 DSK kreivės (skenavimo greitis  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$  atmosfera).

Monomerai **1** ir **3a** bei polimerai **P1–P3** buvo gauti kaip amorfinės medžiagos. Jų DSK kreivėse pastebėtas tik endoterminis virsmas stiklas-skystis. Monomerų **3a–c** ir polimerų **P1–P3** antro kaitinimo DSK kreivės yra pateiktos 4.6 paveiksle.



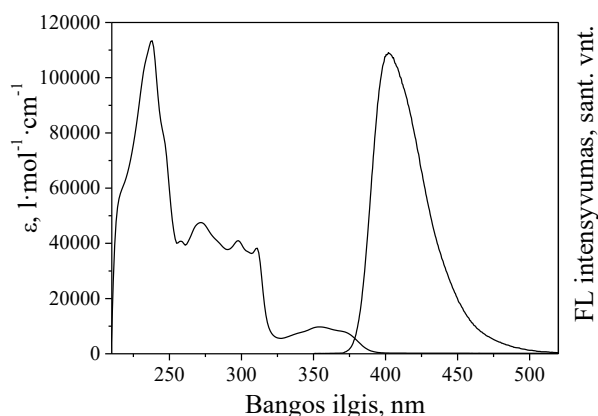
4.6 pav. [A] Monomerų **3a–c** ir [B] polimerų **P1–P3** DSK kreivės (skenavimo greitis  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ ,  $\text{N}_2$  atmosfera).

Nustatyta, jog polimerai **P1–P3** pasižymi aukštesnėmis stiklėjimo temperatūros reikšmėmis nei atitinkami monomerai. Padidėjusi  $T_s$  vertė paaiškinama didesne polimerų molekuline mase. Lyginant monomerų **1–3** stiklėjimo temperatūras, aukščiausia stiklėjimo temperatūra ( $T_s = 98\text{ }^\circ\text{C}$ ), dėl vandenilinių ryšių susidarymo, pasižymi junginys **2** turintis hidroksigrupes. Vandenilio pakeitimas epoksiopril-, oksetanil- ar viniloksietilgrupėmis pakeičia molekules konformacijas ir sumažina susipakavimo tankį. Konformaciniai pakitimai ir funkcinių grupių papildomos alifatinės grandinės paaiškina žemesnes monomerų  $T_s$  vertes ( $22\text{--}56\text{ }^\circ\text{C}$ ).

### 4.1.3 Optinės ir fotofizikinės savybės

Organinių puslaidininkių charakterizavime yra svarbu įvertinti konjuguotų  $\pi$  elektronų sistemas [38, 39]. Konjugacijos efektyvumas priklauso nuo  $\pi$ - $\pi^*$  elektronų šuoliams reikalingo energijos kiekio, kuo jis mažesnis tuo konjuguota dvigubųjų ryšių sistema didesnė.

Dėl savo panašios struktūros susintetinti mažamolekuliniai junginiai **1–3** pasižymi panašiomis fotofizikinėmis ir optinėmis savybėmis. Dėl šios priežasties UV sugerties ir FL spektro pavyzdžiais 4.7 paveiksle yra pateikti tik monomero **3a** spektrai. Junginiai **1–3** sugeria ultravioletinę spinduliuotę 200–390 nm intervale. Jų UV sugerties spektruose yra identifikuojamos absorbcijos juostos dėl  $n \rightarrow \sigma^*$  ir  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų šuolių, kurios yra būdingos karbazolo chromoforui [40]. Intensyvi absorbcijos juosta ties 240 nm yra būdinga  $n \rightarrow \sigma^*$  elektronų šuoliui, o absorbcijos juosta ties 311 nm gali būti priskirta  $\pi \rightarrow \pi^*$  elektronų šuoliui. Plačios absorbcijos juostos ties 354 nm ir 370 nm charakterizuoja optinį šuolį, kurio metu vyksta elektronų krūvio pasiskirstymas visoje molekulėje, sudarytoje iš dviejų karbazolo fragmentų [41].



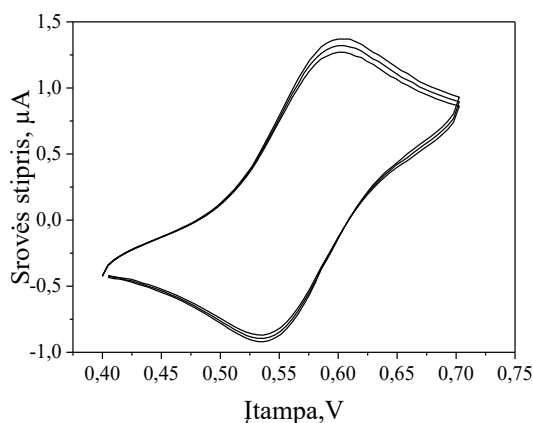
**4.7 pav.** Junginio **3a** praskiesto tirpalo ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) THF UV sugerties ir fluorescencijos ( $\lambda_{\text{suž}} = 310 \text{ nm}$ ) spektrai.

Junginių **1–3** praskiesti tirpalai THF fluorescuoja mėlyna spalva. Fluorescencijos juostos maksimumas yra ties 400 nm. Lyginant UV sugerties ir FL spektrus pastebimas mažas Stokso poslinkis (30 nm), kuris parodo, kad relaksacijos metu yra prarandamas mažas energijos kiekis.

Aukšta tripletinės būsenos energija yra vienas iš pagrindinių reikalavimų fosforescuojančių emiterių matricoms. Šiam tikslui, buvo užrašyti susintetintų junginių **1–3** praskiestų tirpalų THF fosforescencijos spektrai 77 K temperatūroje, pritaikius 100  $\mu\text{s}$  uždelimą po sužadavimo. Iš fosforescencijos spektro apskaičiuota  $E_T$  vertė yra 2,78 eV. Ši reikšmė yra didesnė nei plačiai naudojamo mėlyną šviesą skleidžiančio emiterio FIrpic ( $E_T = 2,65 \text{ eV}$ ) [42], todėl efektyvi energijos pernaša iš matricos į FIrpic turi būti užtikrinta. Dėl to junginiai **1–3** ir polimerai **P1–P3** gali būti naudojami kaip matricos, formuojant mėlyną šviesą skleidžiančius OLED.

#### 4.1.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Elektrocheminės savybės ištirtos ciklinės voltamperometrijos metodu. Nustatyta, jog visi susintetinti junginiai yra elektrochemiškai stabilūs, nors juose karbazolo fragmentas turi laisvą 6-tą padėtį. Nuo laisvų radikalinių katijonų ir karbazolo darinių dimerų susidarymo redokso metu apsaugo karbazolilpakaitas [43]. Junginio **2** redokso ciklą metu stebima grįžtama oksidacija, kurios maksimumas fiksuojamas ties 0,60 eV (žr. 4.8 pav.).



**4.8 pav.** Junginio **2** tirpalo DCM voltamperogramos (skenavimo greitis  $50 \text{ mV}\cdot\text{s}^{-1}$ ).

Susintetintų junginių **1–3** jonizacijos potencialai ( $I_{p(CV)}$ ) buvo apskaičiuoti iš CV analizės duomenų. Jų vertės yra 5,11–5,30 eV intervale (žr. 4.2 lentelė). Žemiausia  $I_{p(CV)}$  verte pasižymi junginys **1** turintis metoksigrupes. Elektrinis giminingumas ( $E_{A(CV)}$ ) buvo apskaičiuotas naudojantis draustinės juostos pločio ( $E_g^{opt}$ ) vertėmis, nustatytomis iš UV sugerties spektro. Junginių **1–3**  $E_{A(CV)}$  vertės yra panašios ir išsidėsto intervale nuo 1,95 eV iki 2,14 eV.

Monomerų sluoksnių jonizacijos potencialai ( $I_{p(EP)}$ ) nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu, rezultatai pateikti 4.2 lentelėje. Junginys **2** turintis hidroksigrupes pasižymi didžiausiu jonizacijos potencialu, kurio reikšmė lygi 5,37 eV. Junginių **1** ir **3a–c**  $I_{p(EP)}$  vertės yra panašios (5,20–5,29 eV).

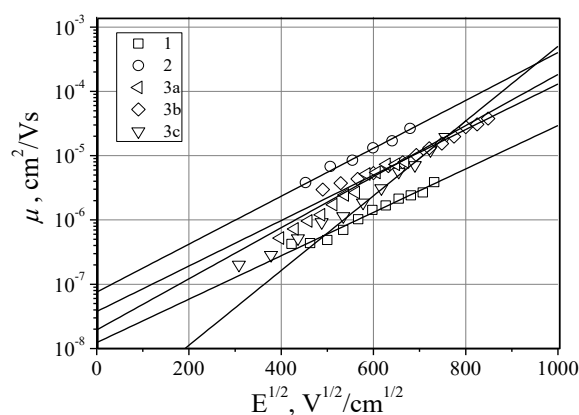
4.2 lentelė. Junginių 1, 2 ir 3a–c elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos

Junginys	$E_g^{opt}$ (eV)	$E_{1/2}$ (V)	$I_{p(CV)}^a$ (eV)	$E_{A(CV)}^b$ (eV)	$I_{p(EP)}$ (eV)	$\mu^c$ (cm <sup>2</sup> /V·s)
<b>1</b>	3,16	0,31	5,11	1,95	5,28	$1,3 \cdot 10^{-5}$
<b>2</b>	3,14	0,46	5,26	2,12	5,37	$1,2 \cdot 10^{-6}$
<b>3a</b>	3,16	0,44	5,24	2,08	5,28	$2,4 \cdot 10^{-6}$
<b>3b</b>	3,15	0,41	5,21	2,06	5,29	$4,8 \cdot 10^{-6}$
<b>3c</b>	3,16	0,50	5,30	2,14	5,20	$4,7 \cdot 10^{-6}$

<sup>a</sup> Jonizacijos potencialas  $I_{p(CV)}$  ir <sup>b</sup> elektrinis giminingumas  $E_{A(CV)}$  buvo apskaičiuoti pagal CV analizės duomenis naudojantis formulėmis  $I_{p(CV)} = 4,8 + E_{1/2}$  ir  $E_{A(CV)} = -(E_g^{opt} - I_{p(CV)})$ .

<sup>c</sup> Krūvininkų judris, kai  $E = 3,6 \cdot 10^5$  V/cm.

Junginiai 1–3 buvo tiriami kaip krūvininkus transportuojančios medžiagos. Šių junginių sluoksnių skylių dreifinis judris buvo nustatytas TOF metodu. Geriausiomis krūvininkų pernašos savybėmis pasižymėjo junginys 1. Jo sluoksnio skylių dreifinis judris siekia  $1,3 \cdot 10^{-5}$  cm<sup>2</sup>/V·s esant  $3,6 \cdot 10^5$  V/cm elektrinio lauko stipriui. Likusių junginių 2 ir 3a–c skylių judrių vertės išsidėsto  $1,2 \cdot 10^{-6}$ – $4,8 \cdot 10^{-6}$  cm<sup>2</sup>/V·s intervale esant  $3,6 \cdot 10^5$  V/cm elektrinio lauko stipriui (žr. 4.9 pav.).



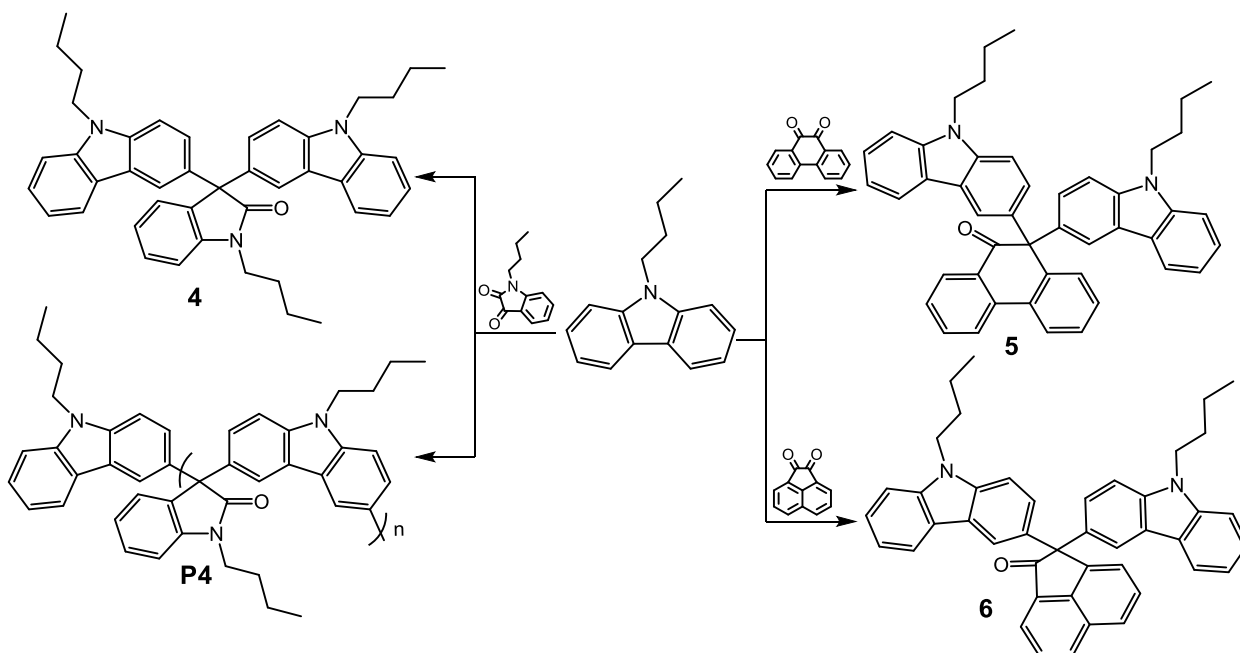
4.9 pav. Junginių 1–3 sluoksnių  $\mu$  priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.

## 4.2 Karbozolo ir aromatinių diketonų fragmentus turinčių junginių sintezė, polimerizacija ir savybių tyrimas

Organinė sintezė yra palyginti brangi. Jos metu yra naudojami brangūs katalizatoriai, taurieji metalai, įvairūs kompleksai ir kitos medžiagos. Todėl norint panaudoti medžiagas (opto)elektronikos prietaisų gamyboje, būtina optimizuoti reakcijų sąlygas bei sumažinti kaštus. Dauguma efektyvių organinių puslaidininkių naudojamų OLED prietaisų komponentuose yra sudėtingos struktūros, o jų sintezė ilga. Dėl šios priežasties yra bandoma sukurti paprastos struktūros molekules, kurias būtų galima susintetinti atlikus vienos ar kelių stadijų reakcijas. Šiame skyrelyje bus apžvelgtas vienos stadijos organinių puslaidininkių sintezės būdas, kuriam reikalingos palyginti nebrangios pradinės medžiagos, bei aprašytos gautų junginių savybės.

### 4.2.1 Sintezė

Rūgštinėje terpėje reaguojant 9-butilkarbazolui su atitinkamais aromatiniais diketonais gauti šie junginiai: 1-butil-3,3-bis(9-butilkarbazol-3-il)indolin-2-onas (**4**), 10,10-bis(9-butilkarbazol-3-il)fenantren-9-onas (**5**), 2,2-bis(9-butilkarbazol-3-il)acenaftilen-1-onas (**6**) (žr. 4.3 schema).

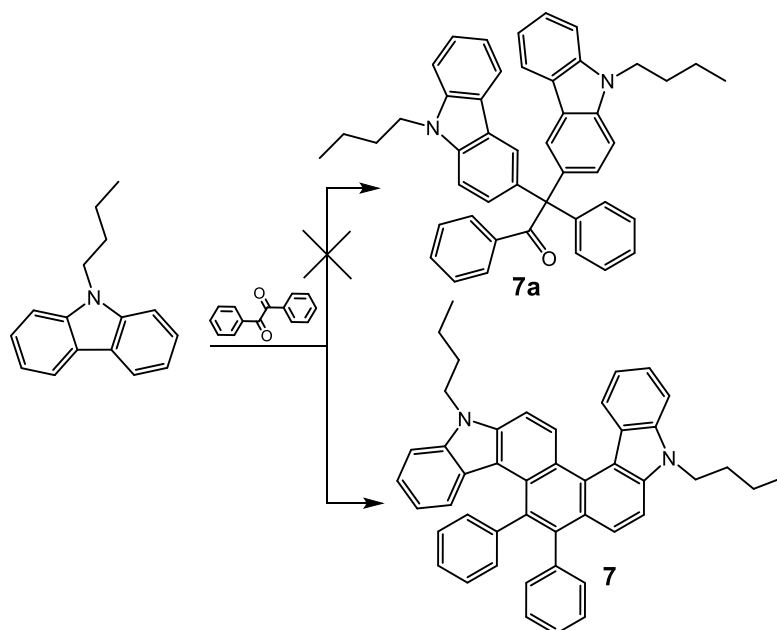


**4.3 schema.** Junginių **4–6** ir polimero **P4** sintezė. *Reagentai ir sąlygos:* CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H (1 ekv. junginių **4–6** sintezėje ir 4 ekv. polimero **P4** sintezėje), DCM, 20 °C.

Atliekant 1-butylindol-2,3-diono ir 9-butilkarbazolo polimerizacijos reakcijas buvo panaudotas didesnis metansulfonio rūgšties kiekis, lyginant su junginio **4** sinteze. Nustatyta, kad reaguojant 9-butilkarbazolui su 1-butylindol-2,3-dionu santykiu 1:1,2 susidaro oligomeras, kurio skaitinė ir masinė molekulinės masės atitinkamai lygios  $M_n = 1800$  ir  $M_w = 2400$ . Panaudojus

ekvivalentiškus pradinių medžiagų kiekius buvo gautas didelės molekulinės masės polimeras **P4**, kurio  $M_n = 39000$  ir  $M_w = 76000$ . Vykdam analogiškas polimeracijos reakcijas su 9-butylkarbazolu ir 9,10-fenantrendionu ar 1,2-acenaftilendionu, dėl didesnio šių diketonų reaktyvumo ir mažesnio tirpumo gauti įprastiniuose organiniuose tirpikliuose netirpūs produktai. Susintetintų karbazolo darinių **4–6** struktūros patvirtintos  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR, MS ir IR spektroskopijos metodais, o polimero **P4** –  $^1\text{H}$  ir  $^{13}\text{C}$  BMR ir IR spektroskopijos metodais.

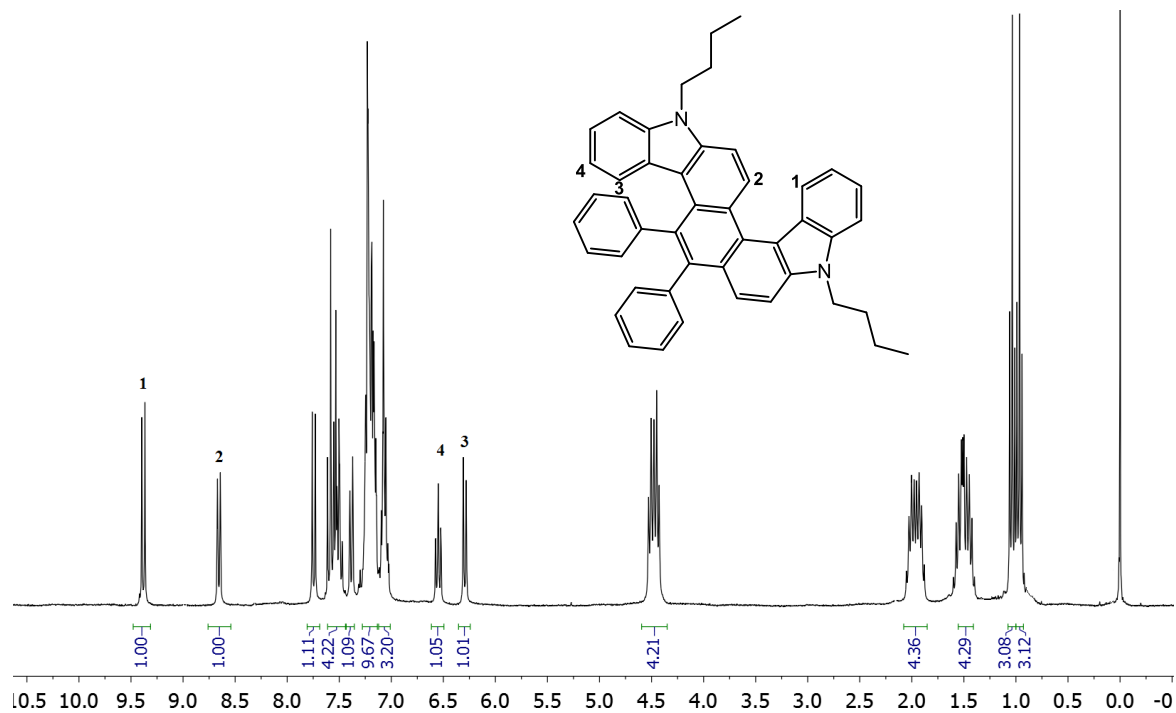
Tiksliniai produktai **4–6** gauti vykstant aromatinių diketonų superelektrofiliniam arilinimui su 9-butylkarbazolu. Tačiau analogiškais sąlygomis reaguojant 9-butylkarbazolui su 1,2-difenil-1,2-etandionu gautas 9,16-dibutyl-5,6-difenil-9,16-dihydrobenzo[1,2-c:3,4-c']dikarbazolas (**7**) vietoj junginio **7a** (žr. 4.4 schema).



**4.4 schema.** Junginio **7** sintezė. Reagentai ir sąlygos:  $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , dichlormetanas,  $20\text{ }^\circ\text{C}$ .

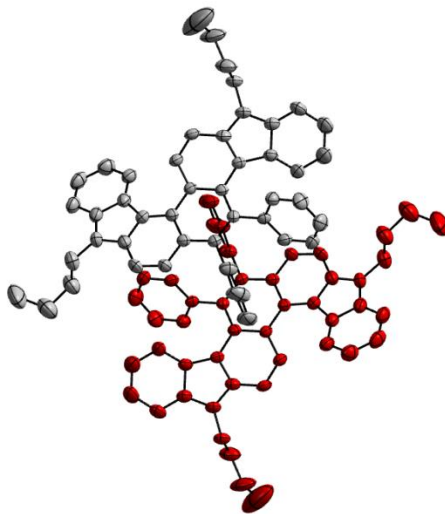
Literatūroje yra aprašytas 1-metilindolo kondensacijos reakcijos su 1,2-difenil-1,2-etandionu mechanizmas, kurios metu susintetintas indol[3,2-*a*]karbazolas [44]. Manoma, kad heliceninės struktūros junginys **7** gautas pagal panašų reakcijos mechanizmą, vykstant tarpinėms ciklizacijos, aromatizacijos reakcijoms ir *pinacol* tipo persitvarkymui (angl. *pinacol-type rearrangement*). Junginio **7** struktūra patvirtinta  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  BMR, MS spektroskopijos metodais ir X-Ray analize.

Junginio **7**  $^1\text{H}$  BMR spektre fiksuojami heliceninei struktūrai būdingi ekranuotų protonų 1 ir 2 signalai ties 9,38 m.d. ir 8,66 m.d. (žr. 4.10 pav.). Junginio **7** molekulėje fenilo žiedas uždengia karbazolilfragmento 3 ir 4 protonus. Dėl anizotropinio efekto  $^1\text{H}$  BMR spektre šių protonų tripleto ir dubleto signalai yra pasislinkę link stipresnių laukų ir stebimi atitinkamai ties 6,29 m.d. ir 6,55 m.d.



**4.10 pav.** Junginio 7  $^1\text{H}$  BMR spektras ( $\text{CDCl}_3$ , 300 MHz).

Junginio 7 struktūra taip pat buvo įrodyta rentgeno struktūrinės analizės metodu. Nustatyta, kad kristalinėje gardelėje yra racematas (žr. 4.11 pav.).



**4.11 pav.** Junginio 7 susipakavimo kristale ORTEP diagrama.

#### 4.2.2 Terminės savybės

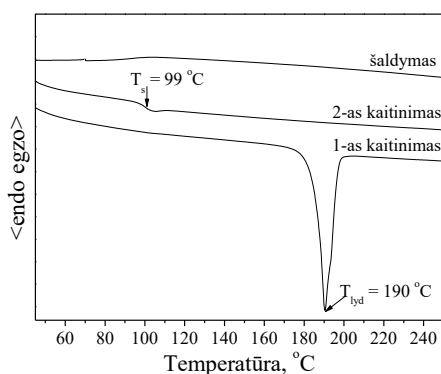
DSK metodu nustatyti susintetintų junginių faziniai ir morfologiniai virsmai, o TGA metodu įvertintas junginių terminis stabilumas. Eksperimentų rezultatai yra pateikti 4.3 lentelėje.

**4.3 lentelė.** Junginių **4–7** ir polimero **P4** terminės charakteristikos.

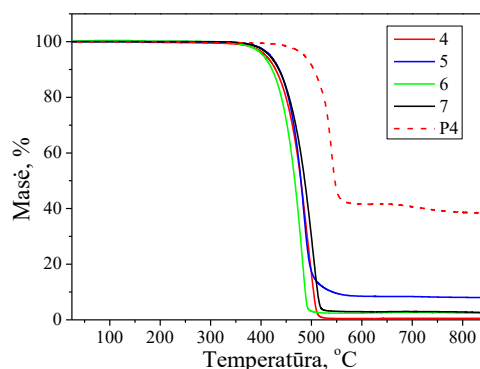
Junginys	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	<b>P4</b>	<b>7</b>
$T_{lyd}$ , °C	167*, 177*	220*	190*	-	281
$T_s$ , °C	74	120	99	278	110
$T_{kr}$ , °C	-	-	-	-	249
$T_{ID}$ , °C	409	412	404	486	416

\* užfiksuota pirmo kaitinimo metu.

Junginiai **4–7** buvo išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau jos gali būti transformuotos į amorfinę būseną atšaldant lydalą, kaip tai vyksta DSK eksperimentų metu. Šį teiginį iliustruoja junginio **6** termograma (žr. 4.12 pav.). Pirmojo kaitinimo metu 190 °C temperatūroje užfiksuota endoterminė lydymosi smailė. Šaldymo metu kristalizacijos smailė neužfiksuota, o antrojo kaitinimo metu užfiksuotas tik virsmas stiklas-skystis esant 99 °C temperatūrai. Analogiškai virsmai užfiksuoti junginių **4** ir **5** DSK kreivėse. Junginio **7** DSK eksperimento metu atliekant pirmą kaitinimą užfiksuota endoterminė lydymosi smailė ( $T_{lyd} = 280$  °C). Antrojo kaitinimo metu užfiksuotas virsmas stiklas-skystis ( $T_s = 110$  °C), egzoterminė kristalizacijos smailė ties 249 °C, ir tęsiant kaitinimą – endoterminė lydymosi smailė ( $T_{lyd} = 281$  °C). Polimeras **P4** gautas kaip amorfinė medžiaga. Jo stiklėjimo temperatūra daugiau nei tris kartus aukštesnė už mažamolekulinio junginio **4** ir siekia 278 °C.



**4.12 pav.** Junginio **6** DSK kreivės (skenavimo greitis 10 °C/min, N<sub>2</sub> atmosfera).



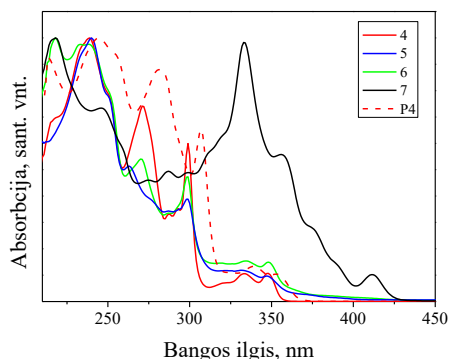
**4.13 pav.** Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** TG kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min, N<sub>2</sub> atmosfera).

TGA metu nustatyta, kad junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu (žr. 4.13 pav.). Junginių **4–7**  $T_{ID}$  vertės panašios ir išsidėsto 404–416 °C intervale. Kaip ir buvo galima tikėtis, dėl didelės molekulinės masės polimero **P4**  $T_{ID}$  vertė yra didžiausia (486 °C).

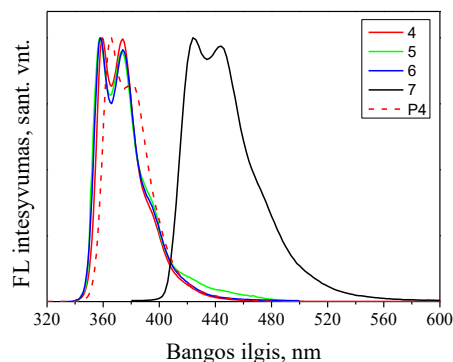


### 4.2.3 Optinės ir fotofizikinės savybės

Junginių **4–7** ir polimero **P4** praskiestų THF tirpalų UV-RŠ sugerties ir fluorescencijos spektrai pateikti 4.14 ir 4.15 paveiksluose.



**4.14 pav.** Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) UV-RŠ sugerties spektrai.



**4.15 pav.** Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4} \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) FL spektrai.

Nustatyta, kad junginiuose **4–6** aromatinio ketono fragmentai neturėjo įtakos UV sugerties ir fluorescencijos spektrų profiliams. Polimero **P4** spektruose dėl tarpmolekulinės sąveikos yra stebimas nežymus (apie 10 nm) batochrominis poslinkis lyginant su junginio **4**. Šių junginių tirpalai fluorescuoja violetinės-mėlynos spalvos srityje.

Dėl ilgesnės konjuguotos dvigubųjų jungčių sistemos junginio **7** UV-RŠ spektro sugerties kraštas pasislinkęs ilgesnių bangų pusėn (iki 420 nm). Šio junginio tirpalas THF fluorescuoja mėlyna spalva, o FL spektre stebimi du maksimumai ties 424 nm ir 446 nm.

Apskaičiuotos junginių **4**, **7** ir polimero **P4** praskiestų THF tirpalų ir sluoksnių fluorescencijos kvantinės išeigos (žr. 4.4 lentelė). Didžiausiomis tirpalų FL kvantinėmis išeigomis pasižymėjo junginys **4** ir polimeras **P4**, kurios atitinkamai lygios 42 % ir 36 %. Didžiausia sluoksnio FL kvantine išeiga (24 %) pasižymėjo heliceninės struktūros junginys **7**.

**4.4 lentelė.** Junginių **4–7** ir polimero **P4** optinės ir fotofizikinės charakteristikos

Junginys	$E_g^{opt}$ (eV)	$\lambda_{fl.m}^a$ nm	$\lambda_{fosf.m}^b$ nm	$E_S^c$ eV	$E_T^d$ eV	FL kvantinė išeiga, % tirpalo THF	sluoksnio
<b>4</b>	3,47	359; 374	413	3,45; 3,31	2,98	42	11
<b>5</b>	3,42	358; 373	455	3,46; 3,32	2,72	*	*
<b>6</b>	3,42	358; 374	534	3,46; 3,31	2,32	*	*
<b>P4</b>	3,38	365; 381	423	3,40; 325	2,93	36	9
<b>7</b>	2,91	424	552	2,92; 2,79	2,25	32	24

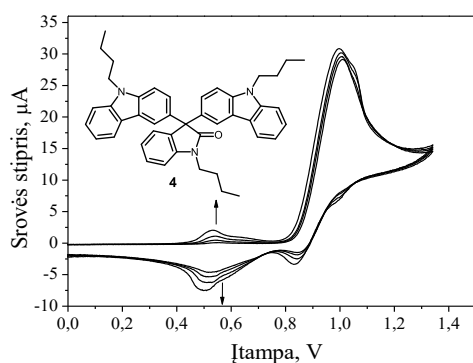
<sup>a</sup>Fluorescencijos maksimumo bangos ilgis ( $10^{-4} \text{ M THF}$ ), <sup>b</sup> fosforescencijos maksimumo bangos ilgis ( $10^{-4} \text{ M THF}$ , 77 K), <sup>c</sup> singletinės būsenos energija, apskaičiuota iš fluorescencijos maksimumo, <sup>d</sup> tripletinės būsenos energija, apskaičiuota iš fosforescencijos maksimumo. \* Neišmatuota.

Visų susintetintų junginių tripletinės būsenos energijos vertės buvo apskaičiuotos iš fosforescencijos spektrų ir pateiktos 4.4 lentelėje. Junginys **4** ir polimeras **P4** pasižymėjo didžiausiomis  $E_T$  vertėmis, kurios atitinkamai lygios 2,98 eV ir 2,93 eV. Žemesnes junginių **5** ir **6** tripletinės būsenos energijas nulėmė ilgesnė konjuguotų dvigubųjų jungčių sistema aromatiniam ketono fragmente, o junginio **7** atveju – heliceninė struktūra.

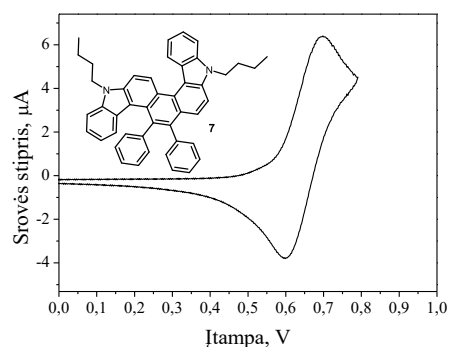
#### 4.3.4 Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** elektrocheminės savybės ištirtos CV metodu. Nustatyta, kad junginiai **4–6** ir polimeras **P4** yra elektrochemiškai nestabilūs. Redokso ciklo metu junginių **4–6** ir polimero **P4** oksidacija vyksta negrįžtamai, susiformuojant elektroniškai izoliuotiems karbazolo fragmentams [45]. Šio teiginio iliustravimui pateiktos junginio **4** ciklinės voltamperogramos kreivės (4.16 pav.). Pirmo redokso ciklo metu ties 0,82 V prasideda junginio **4** oksidacija, kurios metu susidaro radikaliniai katijonai. Pastarieji toliau reaguoja vienas su kitu susiformuojant naujiems dariniams, kurie lengviau oksiduojasi nei junginys **4**. Atliekant papildomus skenavimus, fiksuojamas naujas signalas ties 0,53 eV, kurio intensyvumas didėja susidarant naujiems produktams.

Junginys **7** yra elektrochemiškai stabilus, jo redokso ciklą metu stebima grįžtama oksidacija (žr. 4.17 pav.).



4.16 pav. Junginio **4** tirpalo DCM voltamperogramos (skenavimo greitis  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).



4.17 pav. Junginio **7** tirpalo DCM voltamperogramos (skenavimo greitis  $50 \text{ mV} \cdot \text{s}^{-1}$ ).

Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** jonizacijos potencialų  $I_{p(CV)}$  vertės yra 5,43–5,66 eV intervale. Žemiausia  $I_{p(CV)}$  verte pasižymi junginys **7**. Elektrinis giminingumas buvo apskaičiuotas naudojantis draustinės juostos pločio vertėmis, nustatytomis iš UV sugerties spektro (4.2 lentelė). Junginių **4–7** ir polimero **P4**  $E_{A(CV)}$  vertės yra panašios ir išsidėsto intervale nuo 2,13 eV iki 2,43 eV.

Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** sluoksnių jonizacijos potencialai nustatyti elektronų fotoemisijos ore metodu. Junginys **7** pasižymėjo mažiausiu jonizacijos potencialu, kurio reikšmė

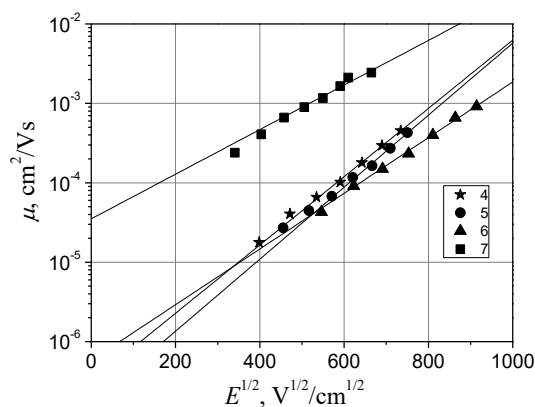
lygi 5,30 eV. Likusių junginių **4–6** bei polimero **P4** vertės yra panašios (5,45–5,49 eV). Rezultatai yra pateikti 4.5 lentelėje.

**4.5 lentelė.** Karbazolo darinių **4–7** ir **P4** elektrocheminės ir fotoelektrinės charakteristikos.

Junginys	$E_{1/2}$ (V)	$E_{onset}$ (V)	$I_{p(CV)}$ (eV)	$E_{A(CV)}$ (eV)	$I_{p(EP)}$ (eV)	$\mu^a$ ( $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ )
<b>4</b>	-	0,83	5,63	2,16	5,49	$1,2\cdot 10^{-4}$
<b>5</b>	-	0,75	5,55	2,13	5,45	$7,3\cdot 10^{-5}$
<b>6</b>	-	0,91	5,66	2,29	5,47	$8,8\cdot 10^{-5}$
<b>P4</b>	-	1,01	5,81	2,37	5,44	*
<b>7</b>	0,67	-	5,41	2,43	5,30	$1,6\cdot 10^{-3}$

<sup>a</sup> kai elektrinio lauko stipris lygus  $3,6\cdot 10^5$  V/cm. \* Neišmatuota.

Junginių **4–7** sluoksnių skylių dreifinis judris nustatytas TOF metodu. Junginys **7** pasižymėjo geriausiomis krūvio pernašos savybėmis, jo sluoksnio skylių dreifinis judris siekia  $1,3\cdot 10^{-3}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  esant  $3,6\cdot 10^5$  V/cm elektrinio lauko stipriui. Junginių **4–6** sluoksnių skylių dreifinio judrio vertės yra panašios ir išsidėsto intervale  $7,3\cdot 10^{-5}$ – $1,2\cdot 10^{-4}$   $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$  esant  $3,6\cdot 10^5$  V/cm elektrinio lauko stipriui (žr. 4.18 pav.).



**4.18 pav.** Junginių **4–7** sluoksnių  $\mu$  priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio.

## 5. IŠVADOS

1. Susintetinti nauji karbazolo dariniai su reaktyviomis funkcinėmis grupėmis gali būti panaudoti morfologiškai stabilių bei įprastiniams organiniams tirpikliams atsparių elektroaktyvių sluoksnių gavimui:

- Vykdamas 3-(3,6-di((2,3-epoksipropil)oksi)karbazol-9-il)-9-izopentilkarbazolo fotopolimerizaciją pasiektas didžiausias konversijos laipsnis, kuris nulėmė polimero didesnę terminį atsparumą ir aukštesnę stiklėjimo temperatūrą.
- Dėl aukštos tripletinės būsenos energijos ir terminio stabilumo susintetinti monomerai gali būti panaudoti kaip matricos formuojant mėlynai fosforescuojančius organinius šviesos diodus.

2. Metansulfonio rūgštimi katalizuojama superelektrofilinio arilinimo reakcija tarp aromatinių diketonų ir karbazolo darinių yra pigus ir efektyvus morfologiškai stabilių organinių puslaidininkių sintezės būdas:

- 1-Butilindol-2,3-diono arilinimo su 9-butilkarbazolu reakcijos produktų molekulinę masę galima reguliuoti keičiant naudojamų reagentų santykį ir metansulfonio rūgšties kiekį.
- Ištyrus modelinio junginio 1-butyl-3,3-bis(9-butylkarbazol-3-il)indolin-2-ono ir polimero optines, termines, fotofizikines, fotoelektrines savybes, nustatyta, kad šie karbazolo dariniai pasižymi aukšta tripletinės būsenos energija, stiklėjimo temperatūra, geromis krūvininkų pernašos savybėmis bei atitinka mėlynai fosforescuojančių organinių šviesos diodų matricoms keliamus reikalavimus.

3. Atrastas naujas, greitas ir ekonomiškasis heliceninės struktūros junginio 9,16-dibutil-5,6-difenil-9,16-dihidrobenczo[1,2-c:3,4-c']dikarbazolo sintezės metodas. Plokščia molekulinė struktūra nulemia geras krūvininkų pernašos savybes bei potencialų pritaikymą (opto)elektroninių prietaisų formavime.

## 6. LITERATŪROS SĄRAŠAS

1 WANG, Z. B., et al. Unlocking the full potential of organic light-emitting diodes on flexible plastic. *Nature Photonics Letter* [interaktyvus]. 2011, 5, 5753–757 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1038/nphoton.2011.259](https://doi.org/10.1038/nphoton.2011.259).

2 GRAZULEVICIUS, J. V., et al. Carbazole-containing polymers: synthesis, properties and applications. *Progress in Polymer Science* [interaktyvus]. 2003, 28, 1297–1353 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/S0079-6700\(03\)00036-4](https://doi.org/10.1016/S0079-6700(03)00036-4).

3 SHIROTA, Y., H. KAGEYAMA. Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 2007, 107, 953 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cr050143+](https://doi.org/10.1021/cr050143+).

4 GILMAN, H., J. HONEYCUTT. Notes – some aromatic and heterocyclic derivatives of carbazole. *The Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 1957, 22, 226–227 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/jo01353a604](https://doi.org/10.1021/jo01353a604).

5 NESSDISPLAY CO (KR). Diamine hole transport agent and organic electroluminescent device containing same. US patent 6337404 (B1) [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per USPTO Full-text and Image Database.

6 JOU, J. H., et al. Solution-processable, high-molecule-based trifluoromethyl-iridium complex for extraordinarily high efficiency blue-green organic light-emitting diode. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2009, 21, 2565 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cm900387a](https://doi.org/10.1021/cm900387a).

7 TAO, Y., et al. A simple carbazole/oxadiazole hybrid molecule: an excellent bipolar host for green and red phosphorescent OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2008, 47, 8104 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/anie.200803396](https://doi.org/10.1002/anie.200803396).

8 ZHOU, G., et al. Triphenylamine-dendronized pure red iridium phosphors with superior OLED efficiency/color purity trade-offs. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2007, 46, 1149 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/anie.200604094](https://doi.org/10.1002/anie.200604094).

9 TOKITO, S., et al. Confinement of triplet energy on phosphorescent molecules for highly-efficient organic blue-light-emitting devices. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2003, 83, 569 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1594834>.

10 SCHRÖGEL, P., et al. A series of CBP-derivatives as host materials for blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2011, 21, 2266–2273 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1039/C0JM03321A](https://doi.org/10.1039/C0JM03321A).

11 HE, J., et al. Nonconjugated carbazoles: a series of novel host materials for highly efficient blue electrophosphorescent OLEDs. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 2009, 113, 6761 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/jp808801q](https://doi.org/10.1021/jp808801q).

12 TSAI, M. H., et al. 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-di(9-carbazolyl)carbazoles as effective host materials for efficient blue organic electrophosphorescence. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2007, 19, 862 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.200600822](https://doi.org/10.1002/adma.200600822).

13 MOON, B. J., et al. Synthesis, photophysical and electro-optical properties of bis-carbazolyl methane based host material for pure-blue phosphorescent OLED. *Journal of Luminescence* [interaktyvus]. 2012, 132, 2557–2560 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jlumin.2012.05.011](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2012.05.011).

14 CHENG, S. H., et al. Highly twisted carbazole-oxadiazole hybrids as universal bipolar hosts for high efficiency PhOLEDs. *Advanced Electronic Materials* [interaktyvus]. 2016, 2, 150024 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/aelm.201500241](https://doi.org/10.1002/aelm.201500241).

15 LI, W., et al. Universal host materials for high-efficiency phosphorescent and delayed-fluorescence OLEDs. *Applied Materials and Interfaces* [interaktyvus]. 2015, 7, 26206–26216 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/acsami.5b08291](https://doi.org/10.1021/acsami.5b08291).

16 YOUNG, P., et al. Blue phosphorescent organic light-emitting devices based on carbazole/thioxanthene-S,S-dioxide with a high glass transition temperature. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2015, 3, 6192-6199 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1039/C5TC00279F](https://doi.org/10.1039/C5TC00279F).

17 SU, S. J., et al. Pyridine-containing bipolar host materials for highly efficient blue phosphorescent OLEDs. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2008, 20, 1691–1693 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cm703682q](https://doi.org/10.1021/cm703682q).

18 YANG, M. J. and T. TSUTSUI. Use of poly(9-vinylcarbazole) as host material for iridium complexes in high-efficiency organic light-emitting devices. *Japanese Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 2000, 39, L828 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cm703682q](https://doi.org/10.1021/cm703682q).

19 LEE, C. L., K. B. LEE and J. J. KIM. Polymer phosphorescent light-emitting devices doped with tris(2-phenylpyridine) iridium as a triplet emitter. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2000, 77, 2280 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1143/JJAP.39.L828>.

20 GONG, X., et al. High-efficiency polymer-based electrophosphorescent devices. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2002, 14, 581 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/1521-4095\(20020418\)14:8<581::AID-ADMA581>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20020418)14:8<581::AID-ADMA581>3.0.CO;2-B).

21 CHEN, F., G. HE and Y. YANG. Triplet exciton confinement in phosphorescent polymer light-emitting diodes. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2003, 82 1006–1008 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1063/1.1544658>.

22 YANG, X., et al. Highly efficient polymeric electrophosphorescent diodes. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2006, 18, 948–954 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.200501867](http://dx.doi.org/10.1002/adma.200501867).

23 JOU, J. -H., et al. Highly efficient blue organic light-emitting diode with an oligomeric host having high triplet-energy and high electron mobility. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2011, 21, 9546 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1039/C1JM10609K](http://dx.doi.org/10.1039/C1JM10609K).

24 NUYKEN, O., et al. Modern trends in organic light-emitting devices (OLEDs). *Monatshefte für Chemie* [interaktyvus]. 2006, 137, 811–824 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1007/s00706-006-0490-4](http://dx.doi.org/10.1007/s00706-006-0490-4).

25 GRIGALEVICIUS, S., et al. Polycarbazole-based networks made by photo-crosslinking for hole transporting layers of OLED devices. *Organic Electronics* [interaktyvus]. 2011, 12, 2253–2257 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.orgel.2011.08.018](http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2011.08.018).

26 LENGVINAITĖ, S. *Synthesis and properties of electroactive materials: synthesis and properties of oxetanes, oxiranes and vinyl ethers containing electroactive fragments and their polymers* [interaktyvus]. LAP LAMBERT academic publishing 2011 [žiūrėta 2016-05-09]. ISBN 978-3-8443-1584-4. Prieiga per: <https://www.lap-publishing.com/>.

27 MELLO, J. C., H. F. WITTMANN and R. H. FRIEND. An improved experimental determination of external photoluminescence quantum efficiency. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 1997, 9, 230–232 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1002/adma.19970090308>.

28 AMORIM, C.A., et al. Determination of carrier mobility in MEH-PPV thin-films by stationary and transient current techniques. *Journal of Non-Crystalline Solids* [interaktyvus]. 2012, 358, 484–491 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.001](http://dx.doi.org/10.1016/j.jnoncrysol.2011.11.001).

29 MALINAUSKAS, T., et al. Multifunctional red phosphorescent bis-cyclometallated iridium complexes based on 2-phenyl-1,2,3-benzotriazole ligand and carbazolyl moieties. *Tetrahedron* [interaktyvus]. 2011, 67, 1852–1861 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.tet.2011.01.026](http://dx.doi.org/10.1016/j.tet.2011.01.026).

30 MACRAE, C. F., et al. Mercury CSD 2.0 – new features for the visualization and investigation of crystal structures. *Journal of Applied Crystallography* [interaktyvus]. 2008, 41, 466 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1107/S0021889807067908](http://dx.doi.org/10.1107/S0021889807067908).

31 HARWOOD, L. M. and C. J. MOODY. *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practise*. Oxford: Blackwell Scientific Publications, 1989. ISBN 0-632-04819-0.

32 TUCKER, S.H. LXXIV.—Iodination in the carbazole series. *Journal of Chemical Society* [interaktyvus]. 1926, 129, 546-553 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1039/JR9262900546](https://doi.org/10.1039/JR9262900546).

33 RODRIGUEZ-PARADA J. M. and V. PEREC. Interchain electron donor-acceptor complexes: a model to study polymer-polymer miscibility?. *Macromolecules* [interaktyvus]. 1986, 19, 55 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/ma00155a011](https://doi.org/10.1021/ma00155a011).

34 STEPHAN, O. and J. C. VIAL. Blue light electroluminescent devices based on a copolymer derived from fluorene and carbazole. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. 1999, 106, 115–119 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/S0379-6779\(99\)00123-X](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(99)00123-X).

35 KIKUGAWA, Y., Y. AOKI and T. SAKAMOTO. Synthesis of carbazoles from N-(N,N-diarylamino)phthalimides with aluminum chloride via diarylnitrenium ions. *The Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2001, 66, 8612–8615 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/jo016124r](https://doi.org/10.1021/jo016124r).

36 MORIN, J. F., et al. Synthetic routes toward carborane-wheeled nanocars. *The Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2007, 72, 9481–9490 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/jo701400t](https://doi.org/10.1021/jo701400t).

37 MAJIK, M. S., et al. Design and synthesis of marine natural product-based 1*H*-indole-2,3-dione scaffold as a new antifouling/antibacterial agent against fouling bacteria. *Bioorganic Chemistry* [interaktyvus]. 2014, 54, 89–95 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.bioorg.2014.05.001](https://doi.org/10.1016/j.bioorg.2014.05.001).

38 MACK, J. X., L. B. SCHEIN and A. PELED. Hole mobilities in hydrazone-polycarbonate dispersions. *Physical Review B* [interaktyvus]. 1989, 39, 7500 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevB.39.7500>.

39 SCHEIN, L. B., D. GLATZ and J. C. SCOTT. Observation of the transition from adiabatic to nonadiabatic small polaron hopping in a molecularly doped polymer. *Physical Review Letters* [interaktyvus]. 1990, 65, 472–475 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: <http://dx.doi.org/10.1103/PhysRevLett.65.472>.

40 GE, Z., et al. Novel bipolar bathophenanthroline containing hosts for highly efficient phosphorescent OLEDs. *Organic Letters* [interaktyvus]. 10 (2008) 421 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/ol702773d](https://doi.org/10.1021/ol702773d).

41 TOMKEVICIENE, A., et al. Impact of linking topology on the properties of carbazole trimers and dimers. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 115, 2011, 4891–4892 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1021/jp111333v](https://doi.org/10.1021/jp111333v).

42 HOLMES R. J., et al. Blue organic electrophosphorescence using exothermic host-guest energy transfer. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2003, 82, 2422 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1063/1.1568146](https://doi.org/10.1063/1.1568146).



43. AMBROSE, J. F. and R. F. NELSON. Anodic oxidation pathways of carbazoles. *Journal of Electrochemical Society* [interaktyvus]. 1968, 115, 1159 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1149/1.2410929](https://doi.org/10.1149/1.2410929).

44 NAIR, V., et al. An efficient synthesis of indolo[3,2-*a*]carbazoles *via* the novel acid catalyzed reaction of indoles and diaryl-1,2-diones. *Organic and Biomolecular Chemistry* [interaktyvus]. 2008, 6, 1738–1742 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1039/b803009j](https://doi.org/10.1039/b803009j).

45 QU, J., et al. Synthesis and electro-optical properties of helical polyacetylenes carrying carbazole and triphenylamine moieties. *Polymer* [interaktyvus]. 2007, 48, 4628 [žiūrėta: 2016-05-09]. Prieiga per doi: [10.1016/j.polymer.2007.06.011](https://doi.org/10.1016/j.polymer.2007.06.011).

## MOKSLINĖS PUBLIKACIJOS MAGISTRO TEMA

1. G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius, S. V. Kostjuk. *Synthesis and properties of photocross-linkable carbazole-based monomers*. Tarptautinė konferencija *Chemistry and Chemical Technology 2016*: Vilnius, Lietuva, 2016, 232. ISBN 978-609-95511-3-5.
2. G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius. *Karbazolo fragmentus turinčių monomerų (foto)tinklinimas ir gautų polimerų savybių tyrimas*. Studentų ir jaunųjų mokslininkų konferencija *Chemija ir cheminė technologija 2015*: gegužės 8, Klaipėda, Lietuva, 2015, 141–142. ISBN 978-9955-18-852-0.
3. G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius. *Photocross-linking as a tool for the preparation of carbazole-based polymers*. Tarptautinė konferencija *Baltic Polymer Symposium 2014*: rugsėjo 24–26, Laulasmaa, Estija, 2014, 87.
4. G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius. *Synthesis and photocross-linking of bifunctional carbazole monomers*. Tarptautinė konferencija *European Symposium of Photopolymer Science 2014*: rugsėjo 9-12, Viena, Austrija, 2014, 80. ISBN 978-3-9502992-9-8.
5. G. Šimkus, A. Tomkevičienė, J. V. Gražulevičius. *Funkcines grupes turinčių organinių puslaidininkų sintezė ir tyrimas*. Studentų ir jaunųjų mokslininkų konferencija *Chemija ir cheminė technologija 2014*: gegužės 23, Kaunas, Lietuva, 2014. ISBN 978-609-02-1071-0.