



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

**Justinas Songaila**

**NAUJŲ SPIRO(FLUORENO-9,9-KSANTENO) DARINIŲ**  
**SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

**Vadovė**  
Dr. J. Simokaitienė

**KAUNAS, 2016**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**

**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**NAUJŲ SPIRO(FLUORENO-9,9-KSANTENO) DARINIŲ  
SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Baigiamasis magistro darbas

**Taikomoji chemija (kodas 612F10003)**

**Vadovė**

**Dr. J. Simokaitienė**

**Recenzentė**

**Dr. A. Dabulienė**

**Darbą atliko**

**J. Songaila**

**KAUNAS, 2016**



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Justinas Songaila

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Naujų spiro(floureno-9,9-ksanteno) darinių sintezė ir savybės“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2016 m. \_\_\_\_\_ mėn. \_\_ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano Justino Songailos baigiamasis darbas tema „Naujų spiro(floureno-9,9-ksanteno) darinių 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 spausdintų ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ar netiesioginės citatos nurodytos literatūros šaltinių nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

\_\_\_\_\_  
(vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_  
(parašas)

# TURINYS

SANTRAUKA .....	5
SUMMARY .....	7
SUTRUMPINIMAI.....	9
ĮVADAS.....	11
1. Literatūros apžvalga.....	13
1.1 Mažamolekuliniai spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai.....	14
1.2 Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys polimerai .....	21
1.3 Klasikiniai organiniai šviestukai .....	27
1.4 Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	29
2. Eksperimentinė dalis.....	30
2.1 Aparatūra ir metodai .....	30
2.2 Naudotos medžiagos.....	33
2.3 Ekspermentų aprašymas .....	35
3. Rezultatai ir jų aptarimas .....	45
3.1 Skirtingus pakaitus turinčių spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių sintezė ir savybės.....	45
3.2 Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių monomerų sintezė, savybės ir polimerizacijos tyrimas.....	55
IŠVADOS.....	61
PADĖKA.....	62
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	63

Songaila Justinas. Naujų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių sintezė ir savybės. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovas dr. Jūratė Simokaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Mokslų kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: Spiro(floureno-9,9'-ksantenas), sintezė, šviestukai.

Kaunas, 2016.

## SANTRAUKA

Šio darbo metu susintetinti nauji spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai su skirtingais pakaitais 2-, 7- bei 3'-, 6'- padėtyse. Taip pat skirtingas reaktyvias funkcines oksiranil- bei oksietanilgrupes turintys monomerai. Susintetintų junginių struktūra įrodyta  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

Susintetintų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių terminės savybės ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais. Nustatyta, kad susintetinti junginiai termiškai stabilūs, o jų terminės destrukcijos pradžios temperatūros intervalas 317-444 °C, lydimosi temperatūros išsidėsto intervale nuo 199 iki 357 °C, stiklėjimo temperatūros nuo 90 iki 218 °C.

Ištirtos susintetintų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių optinės ir fotofizikinės savybės. Praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose absorbcijos maksimumai išsidėsto intervale nuo 281 iki 355 nm, o fluorescencijos – nuo 375 iki 436 nm. Plėvelėse absorbcijos maksimumai išsidėsto intervale nuo 283 iki 355 nm, o fluorescencijos – nuo 365 iki 532 nm. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių fluorescencijos kvantinės išeigos praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose yra nuo 14 iki 94 %, plėvelėse nuo 2 iki 26 %.

Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatytos kietos būsenos jonizacijos potencialų  $I_p$  (CV) vertės išsidėsto intervale nuo 5,55 iki 6,17 eV, o elektroninio giminingumo  $E_A$  (CV) – nuo -2,71 iki -1,70 eV.

Kserografiniu lėkio trukmės metodu (TOF) ištirtos krūvininkų pernašos savybės. Susintetintų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) amorfinių sluoksnių skylių dreifiniai judriai siekia  $1,8 \cdot 10^{-3}$  cm<sup>2</sup>/Vs esant elektros laukams  $1 \cdot 10^6$  V/cm.

Susintetintas junginys – 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) buvo panaudotas kaip matrica, kuriant fosforescencinį šviestuką. Pagamintas fosforescencinis šviestukas skleidė žalią šviesą. Šiam šviestukui būdinga žema įsijungimo įtampa  $V_{is}$  – 4 V, o išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) siekė 3,56 %.

Ištirta susintetintų monomerų fotopolimerizacija ir nustatyta, kad oksiranilgrupių konversija siekia 87 %, o oksietanilgrupių 70 %, atitinkamų polimerų vidutinė masinė molekulinė masė yra 3761 ir 2246 g/mol.

Songaila Justinas. NEW SPIRO(FLUORENE-9,9'-XANTENE)-BASED DERIVATIVES SYNTHESIS AND PROPERTIES: Master's thesis in Physical Sciences / supervisor assoc. Dr. Jūratė Simokaitienė . The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: Spiro(fluorene-9,9'-xantene), synthesis, organic light emitting diodes.

Kaunas, 2016.

## SUMMARY

Different spiro(fluorene-9,9'-xantene)-based derivatives containing different substitutions in 2-, 7- and 3', 6'- positions were synthesized and characterized in this research, as well as monomers with epoxy- and oxetanyl- functional groups. The chemical structures of the synthesized compounds were confirmed by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR spectroscopy and mass spectrometry.

The thermal properties of spiro(fluorene-9,9'-xantene) compounds were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. The synthesized compounds indicated high thermal stability. The onset of their thermal degradation exceeds 317–444 °C. Melting temperatures of spiro(fluorene-9,9'-xantene) derivatives range from 199 to 357 °C. The synthesized derivatives formed glasses with glass transition temperatures in the range from 90 to 218 °C.

Optical and photophysical properties of the synthesized compounds were studied in this research as well. The absorption and fluorescence spectra of diluted solutions in tetrahydrofuran peaked at 281–355 nm and 375–436 nm, respectively. The absorption and fluorescence spectra of films peaked at 283–355 nm and 365–532 nm, respectively. The synthesized spiro compounds show quantum yields of fluorescence between 14 and 94 % in diluted tetrahydrofuran solutions and 2-26 % in films.

Solid state ionisation potentials and electron affinity of synthesized compounds were estimated using cyclic voltammetry. The values of ionisation potentials range from 5,55 to 6,17 eV and the values of electron affinity range from –2,71 to –1,70 eV.

Charge transporting properties of the synthesized materials were estimated by the time of flight technique (TOF). Amorphous layer of these compounds reaches  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  at an electric field of  $1 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$ .

Phosphorescent light emitting diode using new compound – 2,7-Di(3,6-di-tert-butylcarbazol-9-yl)-3',6'-dimethoxy-spiro(fluorene-9,9'-xantene) as host was designed. This green light emitting device exhibits low turn on voltage – 4 V and show 3,56 % quantum efficiency.

The fotopolimerization kinetics of synthesized monomers were investigated and functional epoxy and oxetanylgroups conversion of 87 and 70 % were found respectively. Average molecular mass of these polymers is 3761 ir 2246 g/mol.



## SUTRUMPINIMAI

$\delta$	cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m. d.)
$\lambda$	bangos ilgis
$^1\text{H BMR}$	protonų branduolių magnetinis rezonansas
$^{13}\text{C BMR}$	anglies branduolių magnetinis rezonansas
Al	aliuminis
Alif.	alifatinis fragmentas
Ar.	aromatinis fragmentas
$\text{CDCl}_3$	deuterintas chloroformas
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	deuterintas dimetilsulfoksidas
d	dubletas
<i>d</i>	sluoksnio storis
dd	dvigubas dubletas
DSK	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
Egzo	egzoterminis procesas
Endo	endoterminis procesas
ETM	elektronus pernešanti medžiaga
EL	elektroliuminescencija
FL	fluorescencija
HOMO	aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
IR	infraraudojoji spektroskopija
$\text{Ir}(\text{ppy})_3$	tri-(2-fenilpiridino)iridis
ITO	indžio alavo oksidas
LED	šviestukas
LiF	ličio fluoridas
LUMO	žemiausia neužimta molekulinė orbitalė
m	multipletas
M	molekulinė masė
Mn	vidutinė skaitinė molekulinė masė
Mw	vidutinė masinė molekulinė masė
m.d.	milijoninės dalys

MS	masių spektras
OLED	organinis šviestukas
PSFX	poli[spiro(floureno-9,9'-ksantenas)]
s	singletas
TAPC	4,4'-cikloheksiliden-di-[N,N-di-(4-metilfenil)benzenaminas]
SFX	spiro(floureno-9,9'-ksantenas)
STM	skyles pernešanti medžiaga
t	tripletas
TGA	termogravimetrinė analizė
THF	tetrahidrofuranas
$T_{des-5\%}$	temperatūra, kuriai esant medžiaga praranda 5 % masės
$T_{kr}$	kristalizacijos temperatūra
$T_{lyd}$	lydymosi temperatūra
TmPyPb	1,3,5-tri-(piridin-3-il-fenil)benzenas
$T_{st}$	stiklėjimo temperatūra
TOF	kserografinis lėkio trukmės metodas
UV	ultravioletinis
WOLED	baltos šviesos organinis šviestukas

## ĮVADAS

Sparčiai vystantis šiuolaikinėms technologijoms organiniai junginiai tampa vis labiau svarbūs. Pastaraisiais metais organiniai konjuguotos struktūros junginiai traukia dėmesį dėl savo pritaikymo galimybių organiniuose šviestukuose (OLED), lauko tranzistoriuose (OFET), saulės elementuose, jutikliuose, elektrografiniuose fotoreceptoriuose ir kitose srityse.

Šiuo metu optoelektronikos prietaisuose, tokiuose kaip organiniai šviesos diodai (OLED), plačiai naudojami organiniai puslaidininkiai. Organinės puslaidininkinės medžiagos gali būti mažamolekuliai junginiai arba polimerai. Siekiant pagerinti organinių puslaidininkių technologines galimybes, kuriamos pažangios organinės puslaidininkinės medžiagos, pasižyminčios efektyvia krūvininkų pernaša, dideliu terminiu ir morfologiniu stabilumu. Siekiant pagaminti didesnio efektyvumo ir ilgaamžiškumo prietaisus, reikia suprojektuoti ir susintetinti aukštos kokybės termostabilias krūvių pernašos sluoksnių medžiagas. Kuriant naujas organinių puslaidininkių struktūras dažnai molekuliniai junginiai sudaromi iš kelių blokų, sujungiant fragmentus į bendrą  $\pi$ -konjuguotą sistemą.

Pastaraisiais metais elektroaktyvių junginių kūrimui ir sintezei dažnai naudojami spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai yra perspektyvūs mėlyną šviesą spiduliuojantys junginiai dėl savo puikių optoelektroninių savybių. Jie pasižymi aukštomis kvantinėmis išeigomis, geromis krūvininkų pernašos savybėmis, geru tirpumu įprastiniuose tirpikliuose, aukštomis stiklėjimo temperatūromis ir dideliu terminiu bei morfologiniu stabilumu. Junginių savybės gali būti tikslingai keičiamos modifikuojant struktūrą ir prijungiant skirtingus pakaitus.

Tikslingam organinių puslaidininkių kūrimui ir pritaikymui svarbu sukaupti kuo daugiau informacijos apie struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybę. Tačiau kol kas nesukurta patikimų teorijų, kurios leistų prognozuoti optimaliu reikalingų savybių deriniu pasižyminčių organinių puslaidininkių struktūras.

### **Šio darbo tikslas:**

Susintetinti ir ištirti elektroaktyvius spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinius su įvairiais pakaitais skirtingose padėtyse.

### **Uždaviniai:**

- Susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinius turinčius skirtingus pakaitus 2, 7 bei 3', 6' padėtyse.

- Susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčius monomerus su funkcinėmis oksiranil- ir oksietanilgrupėmis 3', 6' padėtyse.
- Ištirti gautų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių junginių termines, optines, fotofizikines, elektrochemines bei krūvininkų pernašos savybes.
- Įvertinti susintetintų junginių praktinio pritaikymo galimybes.
- Ištirti gautų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių monomerų fotopolimerizaciją.

# 1. LITERATŪROS APŽVALGA

Stebint pastarųjų metų tendencijas matyti, kad organinės medžiagos vis dažniau ir plačiau taikomos srityse, kuriose iki šiol dominavo neorganiniai junginiai. Ne išimtis ir elektronikos bei optoelektronikos prietaisai, kurių gamybai naudojamos neorganinės kilmės medžiagos sėkmingai keičiamos organiniais puslaidininkiais. Organinės elektroaktyvios medžiagos gali būti mažamolekuliai junginiai arba polimerai. Pastarieji lyginant su neorganiniais analogais pasižymi, pigesniu ir lengviau valdomu gamybos procesu, platesniu savybių spektru, didesne įvairove, galimybe kurti didelio ploto lanksčius prietaisus bei modifikuojant molekules – keisti jų chemines ir fizikines savybes. Be to, organiniai elektroaktyvūs junginiai pasižymi didesniu technologiškumu – daugiasluoksnių optoelektronikos prietaisų sistemų formavimui naudojamos pigesnės ir paprastesnės technologijos, o tai leidžia gerokai sumažinti gamybos kaštus.

Daug dėmesio pastaruoju metu skiriama organinių šviestukų (angl. *Organic Light Emitting Diode* – OLED) kūrimui, kurie tikimasi pakeis šiuo metu plačiai naudojamus šviestukus, kuriuose šviesos emisija vyksta neorganinės medžiagos sluoksnyje (angl. *Light Emitting Diode* – LED). Ypač didelio susidomėjimo sulaukia baltos šviesos organiniai šviestukai (angl. *White Organic Light Emitting Diode* – WOLED). Dažnai WOLED kūrimui panaudojama trijų organinių komponentų, spinduliuojančių tris pagrindines spalvas (mėlyną, žalią ir raudoną) kombinacija [1]. Šios trys pagrindinės spalvos taip pat naudojamos kuriant spalvotuosius ekranus [2, 3, 4, 5]. Raudonų ir žalių šviesos emiterių efektyvumas ir stabilumas jau pasiekė komercinį lygį. Tačiau mėlynos spalvos emiteriai nepasižymi spalvos grynumu ir nėra tokie efektyvūs [6].

Mėlynos spalvos emiterių pagrindinės pritaikymo problemos yra trumpas prietaisų veikimo laikas ir spalvos nestabilumas, nes dažnai pasikeičia į žalią, geltoną ar baltą dėl ilgesnio bangos ilgio emisijos juostų, kurios atsiranda dėl struktūros defektų, sukeltų oksidacijos [7]. Šie neigiami padariniai gali būti šalinami didinant mėlynos spalvos emiterių morfologinį stabilumą. Dideliu terminiu bei morfologiniu stabilumu pasižymi mėlyną šviesą emituojantys spiro(floureno-9,9'-ksanteno) (SFX) dariniai, kurie yra gaunami spiro jungtimi sujungus fluoreną, kuris pasižymi puikiomis optoelektroninėmis savybėmis ir yra perspektyvus mėlynos šviesos emiteris [8] su ksanteno žiedu, pasižyminčiu aukštu terminiu bei morfologiniu stabilumu [9].

SFX fragmentą turintys junginiai būdingomis spiro junginių savybėmis pasižymi, dėl fluoreno bei ksanteno fragmentų padėties vienas kito atžvilgiu. Fluoreno ir ksanteno dariniai yra beveik taisyklingos plokštumos, kurios spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinyje yra statmenai orientuotos viena kitos atžvilgiu (kampas tarp fragmentų 89,8 °) ir sujungtos bendru tetra-pakeistu anglies atomu

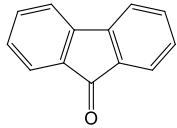

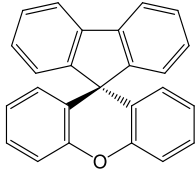
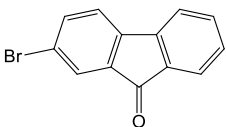
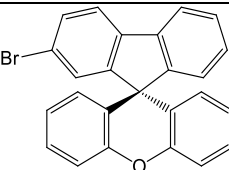
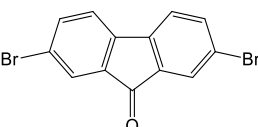
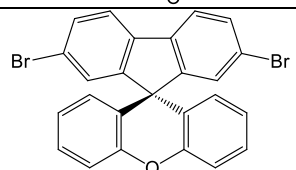
(spiro centru). Taigi erdvinės struktūros modifikavimas suformuojant spiro-jungį yra efektyvus būdas padidinti molekulės terminį bei morfologinį stabilumą [10]. Remiantis šia tridimensine struktūra galima numatyti, kad tokios molekulės pasižymės dideliu susipakavimo laipsniu, būtent tai ir didina fluorescencijos kvantinį efektyvumą [11].

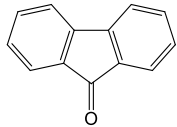
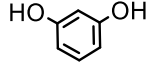

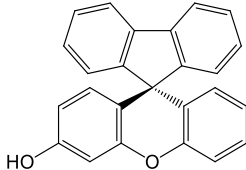
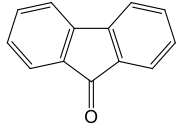
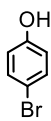
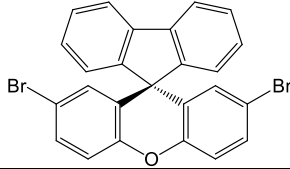
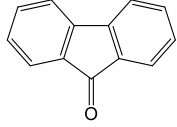
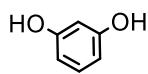
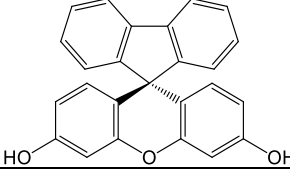
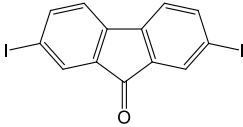
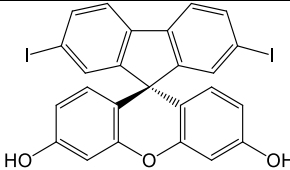
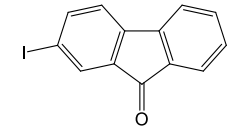
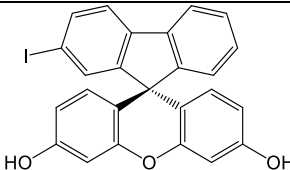
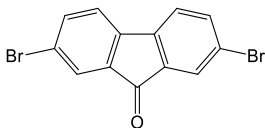
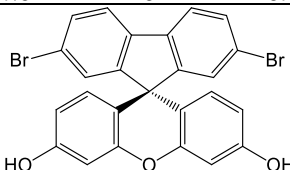
### 1.1 Mažamolekuliniai spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai

Vienas didžiausių organinių junginių privalumų, lyginant su neroganiniais, yra didelė jų įvairovė, galimybė lengvai keisti savybes modifikuojant struktūrą, o tas pats junginys gali būti susintetinamas panaudojant skirtingus sintezės metodus. Siekiant, kad susintetinti nauji elektroaktyvūs junginiai būtų konkurencingi ir praktškai lengviau pritaikomi, labai svarbu pasirinkti tinkamus sintezės metodus. Jei susintetintume pritaikymui reikalingomis savybėmis pasižymintį junginį, kuris nėra technologiškai patrauklus, jis neatras praktinio pritaikymo masinėje gamyboje. Taigi labai svarbu norint susintetinti suprojektuotą junginį, pasirinkti tinkamiausią sintezės metodą, įvertinant visus techninius bei finansinius aspektus. Šiam tikslui buvo atlikta mažamolekulinių spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių junginių sintezės metodų literatūros apžvalga.

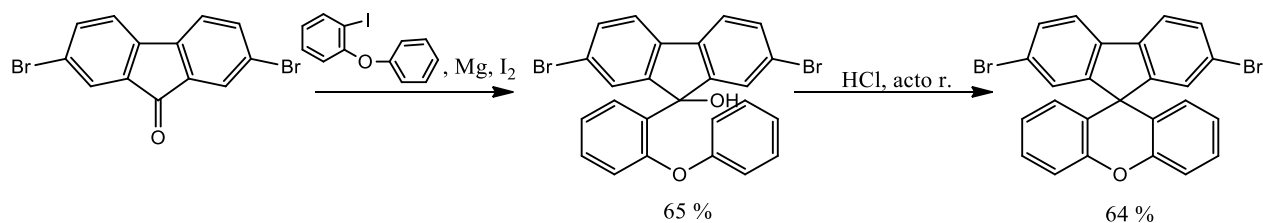
Literatūroje plačiai aprašomi spiro(floureno-9,9'-ksanteno) struktūrą turinčių junginių sintezės metodai. Dažniausiai formuojant SFX fragmentą turinčius darinius kaip pradinę medžiaga naudojamas fluorenonas, kuris reaguoja su atitinkamais fenoliais panaudojant skirtingas rūgštis (1.1.1 lent.) [11, 12, 13, 14, 15, 16, 17]. Matyti, kad kondensacijos reakcijos, kai naudojami aromatiniai alkoholiai ir rūgštys yra efektyvus ir plačiai taikomas būdas SFX darinių sintezei.

1.1.1 lentelė. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių sintezės sąlygos.

Pradinės medžiagos	Sąlygos	Produktas	Išeiga	Lit.
	 $\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 150 °C, 24-48 h		55 %	[17]
			72 %	
			78 %	

Pradinės medžiagos		Sąlygos	Produktas	Išeiga	Lit.
	 	$\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$ , 150 °C, 24-48 h		43 %	[16]
				71 %	[12]
		$\text{ZnCl}_2, \text{HCl}$ , 140 °C, 2-3 h		67 %	[13]
				61 %	[14]
				62 %	[15]
				62 %	[11]

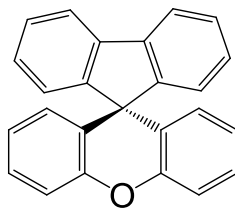
Wen Y. Huang ir S. Y. Huang pristatė ir kitą galimą SFX junginių sintezės metodą, vykdant dvi sintezės stadijas [18]. Pirmoji – Grinjaro reakcija, kurios metu 1-jodo-2-feniloksi-benzenui reaguojant su magniu ir jodu susidaro Grinjaro reagentas, kuriam reaguojant 2,7-dibromfluorenonu gaunamas tarpinis junginys. Antroji stadija, kondensacijos reakcija susidarant 2,7-dibrom-spiro(floureno-9,9'-ksantenui) (1.1.1 pav.). Nepaisant to, kad šiuo metodu spiro struktūra suformuojama vykdant dvi sintezės stadijas, šių reakcijų išeigos yra aukštos.



**1.1.1 pav.** Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) sintezė

Organiniai mažos molekulinės masės junginiai, kurie pasižymi stabilia amorfine būseną aukštesnėje nei kambario temperatūroje, yra vadinami molekuliniais stiklais. Tokie organiniai junginiai sėkmingai naudojami elektroninių, optoelektroninių prietaisų gamyboje. Molekulinių stiklų izotropinės ir homogeninės savybės užtikrina tolygų kontaktą tarp elektrodo ir organinio sluoksnio.

Mažamolekuliai spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą (1.1.2 pav.) turintys junginiai sulaukia didelio susidomėjimo. Ši junginių klasė dėl savo savybių išsiskiria plačiomis pritaikymo bei panaudojimo optoelektronikos prietaisuose perspektyvomis [14, 16, 19, 20, 21]. SFX fragmentą turintis junginiai pasižymi aukštu terminiu ir morfologiniu stabilumu [11, 22, 23]. Tokie junginiai gali būti gaunami tiek amorfinės, tiek kristalinės struktūros, nepaisant to, sudaro morfologiškai stabilus amorfinius sluoksnius. Svarbu, kad molekulinų stiklų stiklėjimo temperatūra būtų kuo aukštesnė, nes tai suteikia morfologinio stabilumo [24].

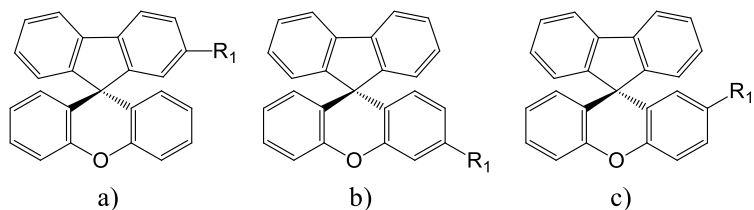


**1.1.2 pav.** Spiro(floureno-9,9'-ksantenas)

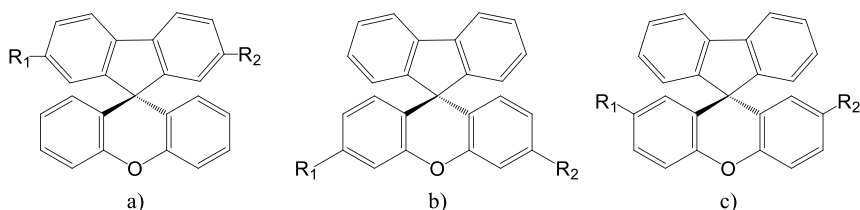
Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) pagrindą turintys junginiai taip pat pasižymi ir kitomis svarbiomis savybėmis nulemiančiomis platų šių junginių panaudojimą. Jie pasižymi geru tirpumu įprastiniuose organiniuose tirpikliuose (tai palengvina sintezę ir gryninimą), aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu, geromis krūvininkų pernašos bei plėvėdaros savybėmis [12, 13, 25]. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai yra mėlynos spalvos emiteriai. Šių junginių savybes galima tikslingai keisti prijungiant įvairius pakaitus [14].

Prijungiant donorinėmis ar akceptorinėmis savybėmis pasižyminčius darinius prie SFX floureno ar ksanteno fragmentų, kinta visos molekulės krūvininkų pernašos savybes [14, 19]. Žinoma, kad metoksigrupių prijungimas stiprina elektronodonorines savybes [14]. Priklausomai nuo pasirinktų sintezės metodų galima gauti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinius su vienu (1.1.3 a, b, c pav.), dviem (1.1.4 a, b, c pav.), trim (1.1.5 a, b pav.) arba keturiais (1.1.6 a, b pav.) pakaitais [11, 13, 14, 15, 19, 26, 27].

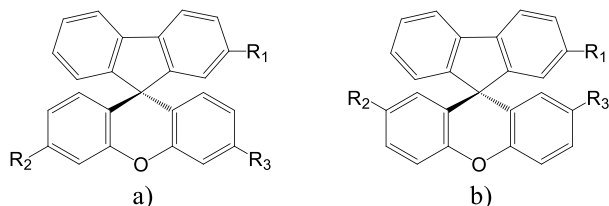




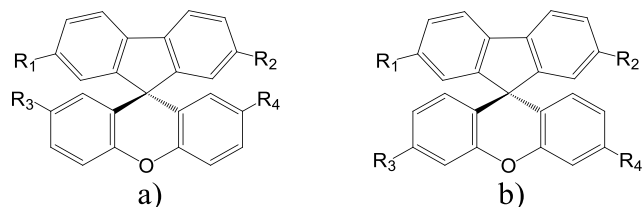
**1.1.3 pav.** a) 2-pakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 b) 3'-pakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 c) 2'-pakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas).



**1.1.4 pav.** a) 2,7-dipakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 b) 3',6'-dipakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 c) 2',7'-dipakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas).



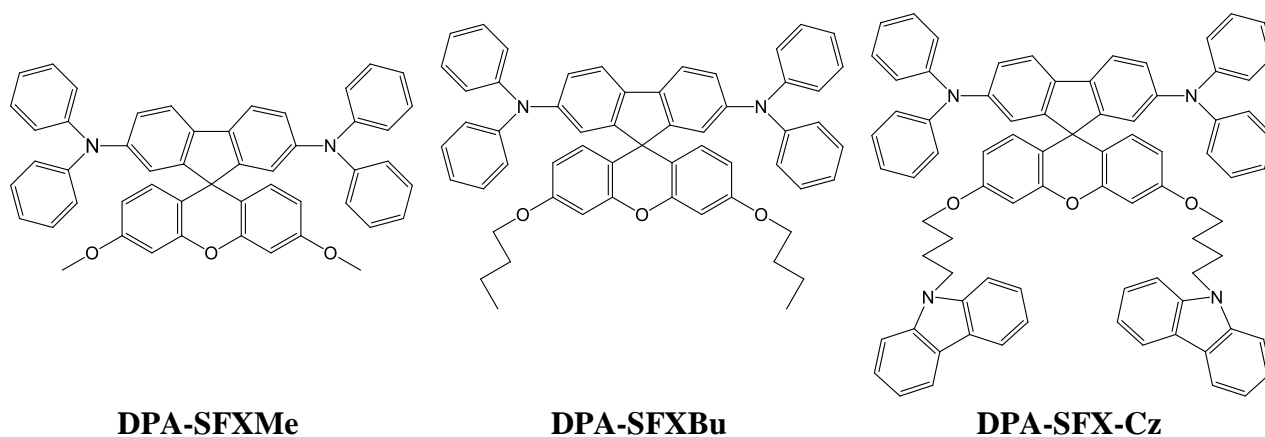
**1.1.5 pav.** a) 2, 3',6'-tripakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 b) 2, 2',7'-tripakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas).



**1.1.6 pav.** a) 2,7, 2',7'-tetrapakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas),  
 b) 2, 7, 3',6'-tripakeistas-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas).

Spiro-junginių klasė pasižymi ir kitomis specifinėmis fizikinėmis savybėmis. Dar viena charakteringa savybė šiai junginių grupei – aukštas fluorescencijos kvantinis našumas tirpaluose bei plėvelėse [28, 29, 30].

Zengze Chu su savo kolegomis [14] susintetino SFX fragmentą turinčius darinius **DPA-SFXMe**, **DPA-SFXBu** ir **DPA-SFX-Cz** su difenilamino pakaitais 2 ir 7 bei metiloksi-, butiloksi- ar 4-karbazol-9-il-butiloksi-pakaitais 3' ir 6' spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) padėtyse (1.1.7 pav.).



1.1.7 pav. Junginių DPA-SFXMe, DPA-SFXBu, DPA-SFX-Cz struktūros.

Šie mėlyną šviesą emituojantys ir stiklus formuojantys junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, kurių savybės pateiktos 1.1.2 lentelėje.

1.1.2 lentelė. Junginių DPA-SFXMe, DPA-SFXBu, DPA-SFX-Cz optinės ir terminės savybės.

	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)		$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)		$T_g$ (°C)	$T_m$ (°C)	$T_d$ (°C)
	Tirpale <sup>a</sup>	Plėvelėje	Tirpale <sup>a</sup>	Plėvelėje			
<b>DPA-SFXMe</b>	308, 383	314, 388	407	407, 429, 504	106	288	399
<b>DPA-SFXBu</b>	308, 382	314, 387	405	406, 427, 501	76	211	396
<b>DPA-SFX-Cz</b>	296, 347	257, 299, 350, 391	407	410	84	-	416

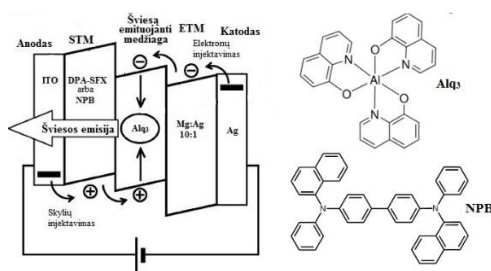
$\lambda_{\max}^{abs}$  - absorbcijos juostų maksimumai; a – chloroforme  $10^{-6}$  mol/l;  $\lambda_{\max}^{em}$  - emisijos juostų maksimumai;  $T_g$  – stiklėjimo temperatūra;  $T_m$  – lydimosi temperatūra;  $T_d$  – destrukcijos pradžios (5 % masės nuostolio) temperatūra.

Junginių terminės savybės tirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Nustatyta, kad susintetintiems spiro struktūros junginiams **DPA-SFXMe**, **DPA-SFXBu** ir **DPA-SFX-Cz**, būdinga ypač aukšta destrukcijos pradžios temperatūra, atitinkamai 399, 396 ir 416 °C. DSK metodu nustatytos šių junginių stiklėjimo temperatūros, atitinkamai 106, 76 ir 84 °C, o kaitinant virš stiklėjimo temperatūros, buvo fiksuojamos junginių **DPA-SFXMe** ir **DPA-SFXBu** kristalizacijos (170 ir 182 °C) bei lydimosi temperatūros, atitinkamai – 288 ir 211 °C. Junginio **DPA-SFX-Cz** termogramose fiksuojama tik stiklėjimo temperatūra, jokių kitų virsmų neužfiksuota net ir šaldant bei pakartotinai kaitinant. Junginys **DPA-SFX-Cz** su stambiais karbazolo fragmentais prijungtais liaunomis grandinėmis yra amorfinės struktūros bei morfologiškai stabilus.

Buvo ištirtos junginių **DPA-SFXMe**, **DPA-SFXBu** ir **DPA-SFX-Cz** optinės savybės, užrašyti junginių praskiestų tirpalų bei plėvelių absorbcijos bei fluorescencijos spektrai. Visų trijų junginių tiek tirpalų, tiek plėvelių absorbcijos spektrai yra panašaus pobūdžio, su nežymiu absorbcijos

maksimumų poslinkiu plėvelėse į ilgesnių bangų pusę. Chloroformo tirpaluose (konc.  $10^{-6}$  mol/l) junginių **DPA-SFXMe** ir **DPA-SFXBu** absorbcijos spektrų maksimumai atitinkamai yra ties 308 ir 382-383 nm. Pirmasis maksimumas priskiriamas konjuguotos SFX struktūros chromoforų perėjimu ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) į sužadintą būseną, o antrasis atsiranda dėl elektronų perėjimo difenilamino fragmente. Junginio **DPA-SFX-Cz** absorbcijos spektre matoma plati absorbcijos juosta 300-400 nm intervale, kuri gali būti susijusi su energijos perdavimu tarp karbazolo ir difenilamino pakaitų bei spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmento. Absorbcijos spektro maksimumas esantis ties 296 nm gali būti siejamas su periferinio karbazolo fragmento elektronų perėjimais. Visi šių spiro darinių praskiesti chloroformo tirpalai fluorescuoja tamsiai mėlynai, jų emisijos maksimumai yra apytikriai ties 405 nm. Tuo tarpu junginių **DPA-SFXMe** ir **DPA-SFXBu** plėvelių emisijos spektruose matomi du emisijos maksimumai maždaug ties 405 ir 500 nm. Naujas emisijos maksimumas ilgesnių bangų srityje atsiranda dėl eksimerų susidarymo, nulemtu D- $\pi$ -D konjuguotos dvigubųjų ryšių sistemos. Tačiau junginio **DPA-SFX-Cz** plėvelės emisijos spektre matomas tik vienas emisijos maksimumas, kuris nežymiai (3 nm) pasislinkęs ilgesnių bangų pusėn ir praktiškai sutampa su praskiestame tirpale fiksuotu emisijos maksimumu. Taip yra todėl, kad stambių karbazolo fragmentų prijungimas per ilgas alkilines grandinėles efektyviau sumažina molekulių tarpusavio sąveika lyginant su linijinėmis alkilinėmis grupėmis.

Siekiant įvertinti susintetintų junginių skylių pernašos efektyvumą buvo sukurti šviestukai, kurių struktūra yra ITO/STM (50 nm)/Alq<sub>3</sub> (50 nm)/Mg:Ag (10:1, 150 nm)/Ag (10 nm) (1.1.8 pav.).



1.1.8 pav. Šviestukų struktūra.

Naudojant aliuminio tris(8-hidroksichinolinatą) (**Alq<sub>3</sub>**) kaip emituojančią medžiagą, o skyles pernešančiam sluoksniui (STM) formuoti gautus **DPA-SFX** darinius ar N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenil-(1,1'-bipfenil)-4,4'-diaminą (**NPB**). Šviestukas kur skylių pernašos sluoksnis yra **NPB**, buvo naudojamas kaip standartas. Gautų šviestukų charakteristikos pateiktos 1.1.3 lentelėje.

**1.1.3 lentelė.** Skirtingus STM sluoksnius (ITO/STM/Alq<sub>3</sub>/Mg:Ag) turinčių šviestukų charakteristikos

STM	$\lambda_{\max}$ (nm)	$V_{\text{is.}}$ (V)	$L_{\max}$ (cd/m <sup>2</sup> )	$\eta_{\text{p}}^{\max}$ (Lm/W)	$\eta_{\text{I}}^{\max}$ (cd/A)	100 cd/m <sup>2</sup>	
						$\eta_{\text{p}}$ (Lm/W)	$\eta_{\text{I}}$ (cd/A)
<b>DPA-SFXMe</b>	526	2,8	28,818	1,52	2,47	1,10	1,66
<b>DPA-SFXBu</b>	525	2,8	21,712	2,31	2,79	1,60	2,20
<b>DPA-SFX-Cz</b>	523	6,25	17,556	0,66	1,67	0,56	1,62
<b>NPB</b>	525	3,1	24,187	1,47	2,15	1,16	1,94

STM – skyles pernešanti medžiaga;  $\lambda_{\max}$  – elektroliuminescencijos maksimumas;  $V_{\text{is.}}$  – įsijungimo įtampa;  $L_{\max}$  – maksimalus skaitis;  $\eta_{\text{p}}$  – galios efektyvumas,  $\eta_{\text{I}}$  – srovės efektyvumas.

Visi pagaminti šviestukai skleidė žalią šviesą (emisijos spektro maksimumas 525 nm), tipinis Alq<sub>3</sub>. Tai patvirtina, kad šie SFX dariniai yra skyles pernešančios medžiagos, o skylių ir elektronų rekombinacija bei šviesos emisija vyksta tik Alq<sub>3</sub> sluoksnyje. Matyti, kad prietaisai, kuriuose kaip STM naudoti **DPA-SFXMe** ir **DPA-SFXBu** pasižymi geresnėmis charakteristikomis nei prietaisais, kur buvo naudojama palyginamoji medžiaga **NPB**.

Minėtieji SFX pagrindu suprojektuoti prietaisai pasižymi žemesne įsijungimo įtampa ( $V_{\text{is.}}$ ), didesnių galios ( $\eta_{\text{p}}^{\max}$ ) bei srovės efektyvumu ( $\eta_{\text{I}}^{\max}$ ). Geresnės prietaiso charakteristikos gali būti tiesiogiai siejamos su aukštu amorfiniu stabilumu, kurį nulėmė naudoti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai turintys difenilaminopakaitus. Taip pat tokios erdvinės spiro struktūros junginių, turinčių difenilamino pakaitus prie floureno bei alkiloksigrupes prie ksanteno, HOMO energijų vertės ir geros skylių pernašos savybės yra tinkamos derinant naudojamas medžiagas formuojamiems šviestukams. Prietaisais, kuriame kaip STM naudotas **DPA-SFX-Cz**, pasižymėjo prastesnėmis charakteristikomis, nei prietaisais su **DPA-SFXMe** ir **DPA-SFXBu** skylių pernašos sluoksniu. Galima daryti išvadą, kad masyvių karbazolo pakaitų prijungimas prie 3' ir 6' spiro(floureno-9,9'-ksanteno) padėčių žymiai sumažino susipakavimo laipsnį ir sluoksnyje esančių molekulių skaičių, kas nulėmė prastesnes prietaiso charakteristikas.

Elektroliuminescenciniai (EL) prietaisai, kurių gamyboje naudojami mažamolekuliai organinių  $\pi$ -konjuguoti junginiai, tokie kaip vaizdavimo bei apšvietimo įrenginiai yra viena iš patraukliausių ir daug susidomėjimo sulaukiančių ateities technologijų. Ši sritis sulaukia didelių investicijų ir plataus mokslininkų bendruomenės susidomėjimo. Nepaisant to, siekiant naudoti organinius junginius masinėje gamyboje, būtina išspręsti keletą esminių problemų, tai: didinti energijos sunaudojimo efektyvumą, sumažinti darbinę įtampą, padidinti emituojamos spalvos grynumą, o svarbiausia – didinti prietaisų ilgaamžiškumą.

Yra žinoma, kad didesniu efektyvumu pasižymi tie EL prietaisai, kuriuose naudojamos amorfiniai sluoksniai. Taigi, vienas iš uždavinių yra padidinti formuojamų mažamolekulių junginių amorfinių sluoksnių morfologinį stabilumą. Tokie amorfinio sluoksnio kitimai, kaip kristalizacija, atsiranda dėl prietaiso naudojimo ciklų metu vykstančių temperatūros svyravimų – įjungus ir naudojant prietaisą jis šyla, išjungus – vėsta. Atsiradus amorfinio sluoksnio defektams pastebimas spalvos grynumo sumažėjimas, taip pat labai suprastėja krūvio pernašos savybės. Taigi pailginti EL prietaisų naudojimo trukmę, nesumažinant jų efektyvumo ar net jį pagerinant, galima formuojant stabilius mažos molekulinės masės darinių amorfinius sluoksnius [23, 31].

Siekiant gauti efektyvų, ilgaamžišką ir patikimą optoelektronikos prietaisą, naudojamos organinės konjuguotos medžiagos turi pasižymėti aukštu terminiu ir morfologiniu stabilumu, geromis plėvėdaros bei krūvininkų pernašos savybėmis. Taip pat svarbu kad, naudojami junginiai būtų lengvai gryninami. Visu rinkiniu reikiamų savybių pasižymi spiro(floureno-9,9'-ksanteno) pagrindą turintys junginiai [11, 12, 13, 22, 23, 25, 29, 30]. Šie dariniai plačiai pritaikomi kuriant naujus organinius šviesos diodus – šviestukus. Projektuojant organinius šviestukus spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys junginiai gali būti panaudojami kaip šviesą emituojančios, skylės ar elektronus pernešančios medžiagos bei kaip matricos tripletiniams emiteriams [14, 16, 19, 20, 21].

## 1.2 Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys polimerai

Spiro junginiai yra nauja svarbi junginių klasė stambiamolekulių junginių moksle. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys oligomerai bei konjuguotieji polimerai, kaip ir mažamolekuliai modeliniai spiro junginiai, pasižymi mėlynos spalvos emiterių savybėmis, aukštu krūvininkų judriu, aukštu fluorescencijos kvantiniu našumu [15]. Be to makromolekulėms turinčioms atsikartojantį spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą, būdingos aukštos stiklėjimo temperatūros, aukštas terminis bei morfologinis stabilumas, geros plėvėdaros savybės [11, 15]. Norint susintetinti suprojektuotą polimerą labai svarbu pasirinkit tinkamiausią ir efektyviausią sintezės metodą. Šiam tikslui buvo atlikta spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių polimerų sintezės metodų literatūros analizė.

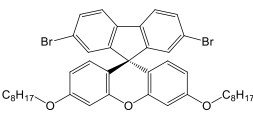
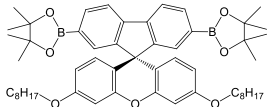
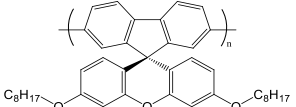
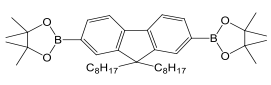
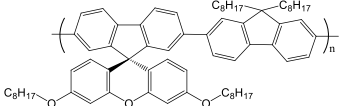
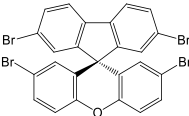
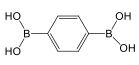
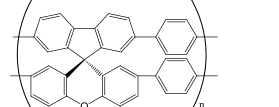
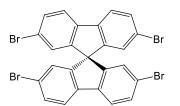
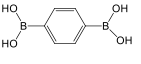
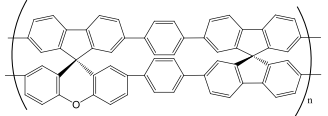
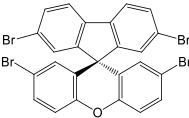
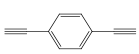
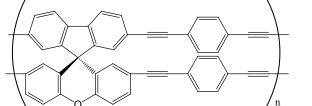
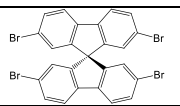
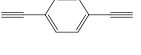
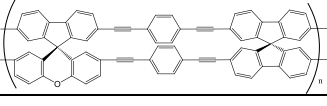
Vienas iš naudojamų metodų atsikartojantį SFX fragmentą turinčių polimerų sintezei – *Suzuki-Myiaura* kryžminio kopuliavimo reakcija. Tai paladžio(0) katalizuojama halogenarenų reakcija su arilborono rūgštimis ar jų esteriais. Šiuo metodu sudaromas ryšys C-C tarp aromatinių ar heteroaromatinių žiedų. Nors reakcijos išėigą lemia keletas veiksnių, tokių kaip tinkamas ligando, katalizatoriaus, tirpiklio bei bazės parinkimas, tačiau pasirinkus tinkamas sąlygas gaunamos aukštos išėigos. *Suzuki-Myiaura* metodas populiarus bei plačiai naudojamas ne tik dėl gerų išėigų. Šis metodas

iš kitų paladžio katalizatoriais katalizuojamų kryžminio kopuliavimo metodų išsiskiria ir tuo, kad sintezei reikalingos sąlyginai paprastos sąlygos, o naudojamos boro rūgštys yra lengvai komerciškai prieinamos ir ekologiškai saugios. Be to, boro turinčių šalutinių produktų šalinimas iš reakcijos mišinio paprastesnis lyginant su kitais metaloorganiniais reagentais [32, 33].

*Sonogashira-Hagihara* kryžminio kopuliavimo metodas taip pat gali būti panaudojamas SFX pagrindą turinčių polimerų sintezei. Naudojant šį kopuliavimo metodą terminaliniai alkinai reaguoja su vinil- ar arilhalogenidais ir gaunami alkilarenai susidarant naujam C-C ryšiui. Pagrindinis *Sonogashira-Hagihara* reakcijos, katalizuojamos vario jodido bei paladžio katalizatoriais privalumas – švelnios reakcijos sąlygos [34].

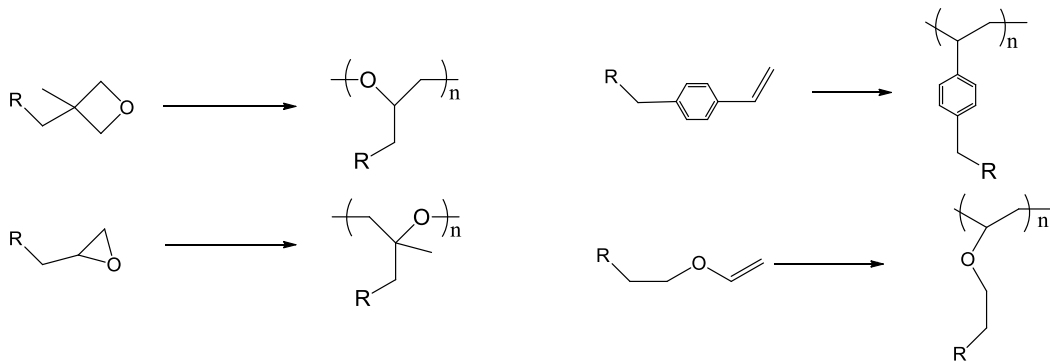
Literatūroje aprašomos polimerizacijos reakcijos kai naudojant *Suzuki-Myiaura* ar *Sonogashira-Hagihara* (1.2.1 lentelė) metodą gaunami atsikartojantį spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys polimerai, sujungiant į polimerines grandines bent du monomerus (iš kurių bent vienas turi SFX fragmentą) turinčius atitinkamas reaktyvias funkcines grupes.

**1.2.1 lentelė.** Kryžminio kopuliavimo reakcijos.

<b><i>Suzuki-Myiaura</i> reakcijos</b>				
<b>Monomerai</b>		<b>Sąlygos</b>	<b>Polimeras</b>	<b>Lit.</b>
		Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aliquant 336, H <sub>2</sub> O, Tol.		[11]
				[26]
		Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , K <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> , Aliquant 336, H <sub>2</sub> O, DMF.		[27]
	 			
<b><i>Sonogashira-Hagihara</i> reakcijos</b>				
<b>Monomerai</b>		<b>Sąlygos</b>	<b>Polimeras</b>	<b>Lit.</b>
		Pd(PPh <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> , CuI, DMF/TEA 1:1.		[27]
	 			

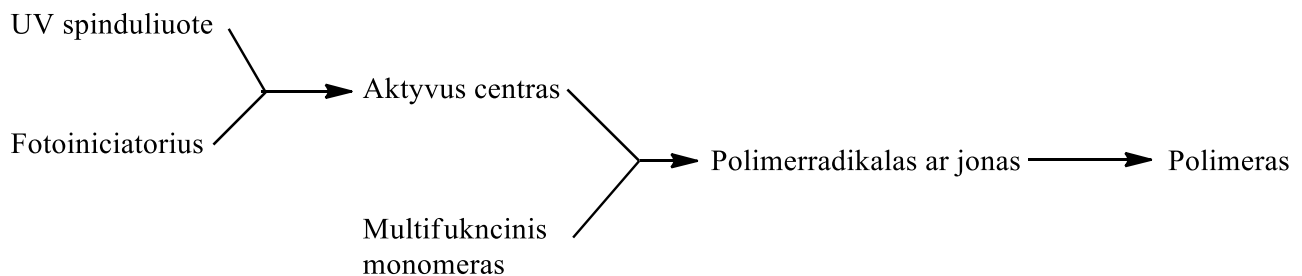
Polimerai su izoliuotomis chromoforinėmis grupėmis dažnai gaunami inicijuotos grandinės polimerizacijos metu iš atitinkamų monomerų, kurie savo struktūrose turi reaktyvias funkcines

grupės, tokias kaip: oksetanil-, oksiranil- vilnilbenzil-, etoksietanilgrupės (1.2.1 pav) [35, 36, 37, 38, 39, 40].



**1.2.1 pav.** Reaktyvias funkcinės grupės turinčių monomerų polimerizacija.

Vykstant radikalinei polimerizacijai, aktyvus grandinės centras yra radikalas, o joninei – jonas (katijonas arba anijonas). Pagal koki mechanizmą vyksta polimerizacija priklauso nuo pasirinkto monomero funkcinės grupės bei naudojamo iniciatoriaus [35, 36, 37, 38, 39, 40, 41]. Dažniausiai naudojami fotoiniciatoriai yra jodonio ar sulfonio druskos bei geležies-areno kompleksai [42, 43, 44]. Vykstant polimerizacijai monomero molekulės prie augančios polimero grandinės aktyviojo centro jungiasi pagal grandininės reakcijos mechanizmą pateiktą 1.2.2 paveiksle.



**1.2.2 pav.** UV inicijuotos polimerizacijos mechanizmas

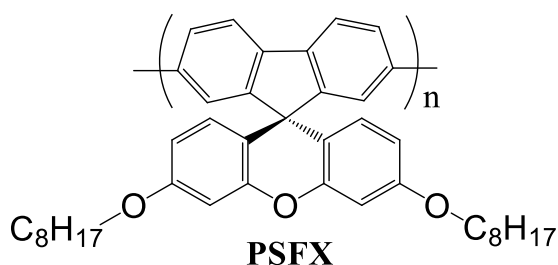
Tikėtina, kad vykdant reaktyvias funkcinės grupės turinčių spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) monomerų polimerizacija, galima gauti SFX pagrindą turinčius polimerus.

Konjuguotieji polimerai pastaruoju metu taip pat sulaukia didelio mokslininkų susidomėjimo dėl galimybės naudoti juos polimeriniuose šviesos dioduose (angl. Polymer Light Emitting Diodes - PLEDs), kuriuos galima panaudoti lanksčių ir didelio ploto plokščiųjų ekranų kūrimui [45, 46]. Tokių elektroaktyvių organinių polimerinių medžiagų pagrindu veikiančių prietaisų gamybai galima naudoti paprastus ir pigius metodus, tokius kaip rašalinis spausdinimas (angl. Inject printing) ar liejimas ant besisukančio pagrindo (angl. Spin coating) [47, 48]. Polimerinės dangos lyginant su mažamolekulinių junginių sluoksniais yra mechaniškai atsparesnės, nors taip pat pasižymi geromis laidumo bei

sluoksnių formavimo savybėmis. Įdomu tai, kad  $\pi$ -konjuguotiesiems polimerams būdingos polimerizacijai naudotų monomerų savybės. Pagrindinis polimerinių medžiagų trūkumas yra nepakankamas grynumas. Neretai polimerinės medžiagos būna užterštos įvairiomis priemaišomis, tokiomis kaip katalizatoriaus liekanos, kurias sunku ar net neįmanoma pašalinti.

Yra žinoma, kad tiek į mažamolekuliai junginiai, tiek į polimerinės medžiagos, su spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentu pasižymi geromis terminėmis savybėmis bei geru tirpumu įprastiniuose tirpikliuose [49]. Manoma, kad tokia įtaka šių polimerų tirpumui turi makromolekules sudarančių spiro-fragmentų erdvinė struktūra. Polimerines grandines sudarančiuose spiro(floureno-9,9'-ksanteno) blokuose, floureno bei ksanteno fragmentų plokštumos orientuotos statmenai ir pasisukusios  $90^\circ$  kampu viena kitos atžvilgiu – analogiškai kaip ir mažamolekuliniuose dariniuose. Būtent ši struktūra nulemia itin didelį makromolekulių susipakavimo laipsnį. Nors polimerinės grandinės ir išsidėsto labai arti viena kitos, tarpusavio sąveika tarp atskirų grandinių segmentų susilpnėja, dėl erdvinės spiro junginių struktūros. Sumažėjusi sąveika tarp atskirų makromolekulių didina spiro segmentus turinčių polimerų tirpumą [13]. Tačiau, dėl tokios tridimensinės struktūros didėja makromolekulių standumas. Siekiant sumažinti tokių polimerų polinkį kristalizuotis reikia didinti makromolekulių lankstumą (mažinti standumą). Tai atliekama prie makromolekulių prijungiant masyvius pakaitus arba vykdant kopolimerizaciją [26]. Prijungiant skirtingus pakaitus atitinkamai kinta tokių polimerinių medžiagų stiklėjimo temperatūra.

*Ya-Hsien Tseng* su kolegomis [11] *Suzuki* reakcijos metodu naudodami du skirtingus SFX pagrindą turinčius monomerus susintetino mėlyną šviesą emituojantį polimerą – poli[spiro(floureno-9,9'-ksantena)] (**PSFX**). (1.2.3 pav.).



**1.2.3 pav. PSFX** struktūra

Gautas **PSFX** lengvai tirpsta chlorobenzene, chloroforme, toluene tik kaitinant, o tetrahydrofurane tik dalinai. Polimero tirpios frakcijos tetrahydrofurane molekulinė masė buvo nustatyta molekulinių sietų chromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant tetrahydrofuraną, kalibracijai naudojant polistireno standartą. Nustatyta, kad polimero vidutinė skaitinė molekulinė masė ( $M_n$ ) –  $1,1 \times 10^4$  g/mol, o vidutinė masinė molekulinė masė ( $M_w$ ) –  $1,6 \times 10^4$  g/mol, tačiau



manoma, kad tikrosios molekulinės masės yra žymiai didesnės, kadangi polimeras tik dalinai tirpus tetrahidrofurane, o netirpios frakcijos molekulinė masė daug didesnė nei ištirpusios. **PSFX** savybės buvo ištirtos DSK bei TGA metodais. Nustatyta, kad polimero stiklėjimo temperatūra yra 149 °C, kuri daug aukštesnė lyginant su poli(9,9-dioktilfluoreno), kurio  $T_g$  yra 67 °C. Akivaizdu, kad prie 9-C fluoreno anglies atomo esančias lanksčias n-oktilgrupes, kiekviename atsikartojančiame fluoreno fragmente, pakeitus masyviu spiro-ksanteno žiedu padidėja polimerinės grandinės standumas, dėl ko labai padidėja stiklėjimo temperatūra. Tokia sąlyginai didelė polimero stiklėjimo temperatūra gali padėti išvengti morfologinių pakitimų, kristalinių agregatų ar eksimerų susidarymo, kurie atsiranda šviesą emituojančiuose polimerinėse medžiagose dėl temperatūros įtakos. TGA metodu nustatyta, kad **PSFX** pasižymi ypač aukštu terminiu stabilumu, jo destrukcijos pradžios temperatūra ( $T_d$ ), kai polimeras praranda 5 ir 10 % savo masės atitinkamai yra 411 ir 433 °C.

Siekiant ištirti polimero **PSFX** optines savybes, užrašyti junginių absorbcijos bei fluorescencijos spektrai tirpale bei plėvelėje (1.2.2 lent.)

**1.2.2 lentelė. PSFX ir paliginamųjų junginių charakteristikos**

	Tirpalas <sup>a</sup>			Plėvelė <sup>b</sup>		
	$\lambda_{\max}^{abs}$ (nm)	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	QE	$\lambda_{\max}^{abs}$	$\lambda_{\max}^{em}$ (nm)	QE
<b>PSFX</b>	(280) 390	418, 443	1,00	(281) 393	426, 450	0,92
<b>Poli(9,9-dioktilfluorenas)</b>	389	418, 442	0,83	390	424, 448	0,55
<b>Ksantenas</b>	250 (285)	301	-	-	-	-

$\lambda_{\max}^{abs}$  - absorbcijos juostų maksimumai; a – chloroforme; skliausteliuose pateikiami silpnu absorbcijos juostų maksimumai; b – matuota kietoje būsenoje, plėvelė lieta iš chlorbenzeno tirpalo;  $\lambda_{\max}^{em}$  - emisijos juostų maksimumai (sužadinta 390 nm ilgio bangomis); QE – kvantinis efektyvumas.

Chloroformo tirpale **PSFX** absorbcijos spektre matomos dvi pagrindinės absorbcijos juostos, viena ties 280 nm, o kitos maksimumas matomas ties 390 nm. Lyginant su modeliųjų junginių, poli(9,9-dioktilfluoreno) ir ksanteno, absorbcijos spektrais, **PSFX** absorbcijos juosta trumpesnių bangų srityje priskiriama konjuguotos SFX struktūros chromoforų perėjimu ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) į sužadintą būseną. Antrasis signalas priskiriamas  $\pi-\pi^*$  perėjimams, kurie atsirandanda pagrindinėje konjuguotoje polimero grandinėje.

**PSFX** emisijos spektrų maksimumai plėvelėje, lyginant su emisijos maksimumais tirpale, pasislinkę ilgesniu bangų pusėn apie 8 nm. Taip pat matyti, kad **PSFX** absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumai tiek tirpale, tiek plėvelėje praktiškai sutampa su **POF**, taigi galima daryti išvadą, kad keičiant lanksčias oktil-grandinės ksanteno žiedu ir susidarant spiro struktūrai atsikartojančiuose makromolekulių fragmentuose neturi neigiamos įtakos pagrindinės grandinės konjugacijai. Priešingai, susidariusi spiro struktūra, ypač kietoje būsenoje, padeda apsaugoti atskiras

makromolekules nuo tarpasavio sąveikos. Šis reiškinys, savo ruožtu, sumažina savigesinimo efektą, kuris atsiranda formuojantis eksimerams. Taip pat, dėl spiro struktūros **PSFX** pasižymi didesniu morfologiniu stabilumu lyginant su **POF** ir tai buvo įrodyta eksperimentiškai. Atlikus bandymus buvo pastebėta, kad termiškai paveikus **POF** sluoksnį, dėl kristalinių agregatų formavimosi, eksimerų susidarymo ir keto-defektų atsiradimo, gaunami emisijos spektro pasikeitimai – fluorescencijos maksimumo batochrominis poslinkis ir papildomų fluorescencijos maksimumų atsiradimas. Analogiškai polimerinė **PSFX** plėvelė buvo 20 h kaitinama 150 °C argono atmosferoje, vėliau atvėsinta iki kambario temperatūros ir pakartotinai užrašyti plėvelės absorbcijos bei fluorescencijos spektrai. Po kaitinimo gauti spektrai buvo identiški prieš kaitinimą užrašytiems, o tai tiesiogiai įrodo **PSFX** termini ir morfologinį stabilumą.

Tam, kad įvertinti potencialų susintetinto polimero **PSFX** pritaikyma kuriant naujus mėlynos spalvos emiterius, buvo pagamintas elektroluminescencinis prietaisas, kurio struktūra: ITO/PEDOT (35 nm)/**PSFX** (50-70 nm)/ TPBI (30 nm)/Mg:Ag (100 nm)/Ag (100 nm). Nustatyta, kad toks šviestukas emituoja ryškiai mėlyną šviesą, o emisijos spektre matomi du maksimumai ties 428 ir 454 nm, tai patvirtina, kad emisija vyksta **PSFX** sluoksnyje. Šio šviestuko įsijungimo įtampa  $V_{is}$  – 6 V, o emisijos spektre nefiksuojami pakitimai didinant darbinę įtampą iki 11 V, tačiau pasiekus 13 V darbinę įtampą emisijos spektre fiksuojamas naujo signalo ties 530 nm atsiradimas – galimai nulemtas **PSFX** struktūros defektų. Nepaisant to, esant 6 V darbinei įtampai šviestuko efektyvumas siekė 1,74 %, o spalvotumo koordinatės išliko ryškiai mėlynoje srityje net ir pasiekus  $10^3$  cd/m<sup>2</sup> skaištį. Techninės charakteristikos gali būti gerinamos keičiant ir optimizuojant prietaiso struktūrą. Atsižvelgiant į visas išvardintas spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių polimerų savybes, galima teigti, kad tai perspektyvūs junginiai stabilių ir efektyvių mėlynos spalvos emiterių kūrimo.

Taigi panaudojus technologiškai paprastus, išdirbtus ir nebrangius metodus iš puslaidininkių savybėmis pasižyminčių polimerų galima gauti didelio ploto, lanksčius elektoaktyvius sluoksnius elektronikos ir optoelektronikos prietaisams, pasižyminčius aukštu terminiu, mechaniniu bei oksidaciniu atsparumu. Atsižvelgiant į tai, kad elektroaktyvūs spiro(floureno-9,9'-ksanteno) pagrindą turintys polimerai, skirti elektronikos ir optoelektronikos prietaisams atitinka visus šioms medžiagoms keliamus reikalavimus, jų savybės priklausomai nuo panaudojimo srities gali būti keičiamos modifikuojant monomerus, o prietaisų gamyba nereikalauja sudėtingų technologijų, šie junginiai yra ypač perspektyvūs ir yra pritaikomi tokiose srityse kaip: naujų efektyvių ir ilgaamžiškų polimerinių organinių šviestuku, organinių lazerių, elektrofluorescenciniu bei elektrochrominių prietaisų kūrimo [16, 49, 50]. Be to įrodyta, kad kai kurie polimerai, kurių makromolekulėse yra fluoreno fragmentų,

dėl savo aromatinės sudėties, pasižymi dideliu lūžio rodikliu ir gali būti panaudojami optinių lęšių kūrimo [51]. Taip pat, pastaruoju metu spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) blokus turintys porėtieji polimerai susilaukia didelio dėmesio, dėl savo sorbciniu savybių ir pradėti tyrinėti kaip vandenilio adsorbentai [27]. Viena naujausių spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) fragmentus turinčių polimerų panaudojimo sričių - dujų mišinių atskyrimas [52].

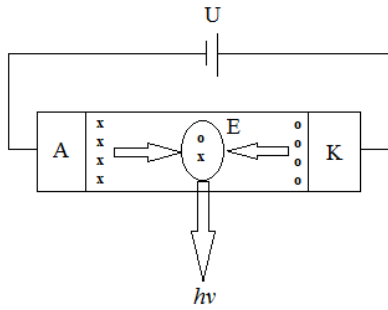
### 1.3 Klasikiniai organiniai šviestukai

Šviestukai yra prietaisai, kuriuose ploname elektroliuminescencinės medžiagos sluoksnyje, susiduriant iš anodo ir katodo tiekiamiems teigiamiems bei neigiamiems krūvininkams (skylėms ir elektronams), generuojama šviesa. Minėtos sandūros metu elektronas pereina į žemesnę energetinį lygmenį ir išskiria energiją fotono pavidalu. Šviestuko skleidžiamos šviesos bangos ilgis, t.y. spalva, priklauso nuo medžiagos draustinės juostos pločio. Dažniausiai medžiagos sluoksnio skleidžiamos šviesos (elektroliuminescencijos) spektras sutampa su jos fluorescencijos spektru [53].

Apie organinės medžiagos sluoksnio elektroliuminescenciją 1963 metais pirmą kartą paskelbė *M. Pope* su kolegomis. Naudodami sidabro pastos elektrodus, jie pastebėjo emisiją iš pavienių, kelių mikrometrų storio antraceno kristalų, esant 400 V įtampai. Vėliau buvo pastebėta, kad elektroliuminescencijai tyrinėti geriau tinka labai ploni, kelių dešimčių nanometrų sluoksniai. Ilgą laiką organinės medžiagos šviestukų kūrimui nebuvo naudojamos dėl trumpo prietaisų veikimo ir mažo jų efektyvumo. 1987 metais *C. Tangas* ir *St. Van Slyke* kompanijoje Kodak sukūrė pirmąjį organinį dviejų sluoksnių šviestuką, kuris veikė efektyviai [53].

Šiuo metu organinių šviestukų technologijos sudaro multimilijoninę rinką. Jie naudojami vaizdo kameros, mobiliųjų telefonų, garso aparatūros, kompiuterinių žaidimų, laikrodžių ir įvairios buitinės technikos ekranuose.

Organinių šviesos diodų veikimas yra pagrįstas elektroliuminescencijos reiškiniu. Elektroliuminescencija vyksta šviesą emituojančios medžiagos sluoksnyje rekombinuojant judriems elektronams ir skylėms, injektuotiems iš atitinkamų elektrodų. Principinė šviestuko schema pateikiama 1.3.1 paveiksle.



**1.3.1 pav.** Principinė klasikinio šviestuko schema: U – įtampos šaltinis; A – anodas; K – katodas, x- skylės; o – elektronai; E – šviesą emituojanti medžiaga;  $h\nu$  – elektroluinescencijos kvantas.

Kaip matyti 1.3.1 paveiksle, šviesą emituojančių diodų sandara nėra itin sudėtinga. Vienas ar keli organinių medžiagų sluoksniai patalpunami tarp dviejų elektrodų, kurių vienas būna skaidrus. Kaip katodas naudojamos mažą elektrono išlaisvinimo darbo vertę turinčios medžiagos: Ca (2,9 eV), Mg (3,7 eV), In (4,1 eV), Ag ir Al (4,3 eV). Kaip anodas naudojamos dideliu elektronų išlaisvinimo darbu pasižyminčios medžiagos: Au (5,1 eV), inžio alavo oksidas – ITO (4,7 eV). Veikiant 2-30 V darbinei įtampai iš anodo injektuojamos skylės, o iš katodo – elektronai, krūvininkai keliauja nuo elektrodų iki šviesą emituojančios medžiagos sluoksnio kur susidūrę rekombinuoja išsiskiriant šviesos kvantui. Organiniai liuminescuojantys sluoksniai gaunami vakuuminio užgarinimo arba paprastesniais – liejimo iš tirpalų metodais. Bendras tokios konstrukcijos storis 100-200 nm.

Paprasciausiai atveju kai naudojama tokia elektroluinescencinė medžiaga, kurioje galima ir skylių ir elektronų pernaša, o pagalbiniai sluoksniai nenaudojami – gaunamas viensluoksnis šviestukas (1.3.2a pav.).

Anodas
Emiteris
Katodas

a

Anodas
STM
Emiteris
Katodas

b

Anodas
Emiteris
ETM
Katodas

c

Anodas
STM
Emiteris
ETM
Katodas

d

**1.3.2 pav.** Klasikinių šviestukų sandara

Tačiau organinių viensluoksninių šviesos diodų efektyvumo dažniausiai nepakanka, nes naudojami emiteriai yra *p*-tipo (skyliniai puslaidininkiai) arba *n*-tipo (elektroniniai puslaidininkiai).

Tuomet naudojami pagalbinių medžiagų sluoksniai didinantys krūvininkų perdavimo ir injektavimo efektyvumą.

Prietaisų su papildomais sluoksniais sandara pateikiama 1.3.2 pav. (b-d). Tokiuose daugiasluoksnėse organinių šviesos diodų sistemose, kuriuose naudojamas emiteris pernešantis elektronus (*n*-tipo), derinamas skyles pernešančios medžiagos (STM) sluoksnis (1.3.2 b pav.). Prie *p*-tipo emiterio derinamas elektronus pernešančios medžiagos (ETM) sluoksnis (1.3.2 c pav.). Efektyviausi šviestukai gaunami formuojant daugiasluoksnes sistemas (1.3.2 d pav.), kuriuose kiekvienas sluoksnis atlieka vieną funkciją, t.y. transportuoja elektronus (ETM), skyles (STM) ir emiterio sluoksnis kuriame vyksta krūvininkų rekombinacija ir liuminescencijos kvanto generavimas. Tai reiškia, kad kiekvieno sluoksnio savybės ir naudojama organinė medžiaga gali būti optimizuojami ir didinamas bendras sistemos efektyvumas. Be papildomų skyles ir elektronus pernešančių sluoksnių, kartais taip pat naudojami krūvininkus blokuojantys sluoksniai – apsaugantys nuo krūvininkų rekombinacijos pernašos sluoksniuose [53, 54].

#### **1.4 Literatūros apžvalgos apibendrinimas**

Apibendrinant literatūros apžvalgą galima teigti, kad spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai pasižymi puikiu terminiu bei morfologiniu stabilumu, aukštomis kvantinėmis išieigomis, geromis krūvininkų pernašos savybėmis bei geru tirpumu įprastiniuose organiniuose tirpikliuose ir yra perspektyvios mėlynai spinduliuojančios medžiagos. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai gali būti lengvai modifikuojami įjungiant pakaitus į 2-, 7-, ir 2',3',6',7' padėtis. Tokių būdu galima gauti norimos struktūros mažamolekulinius spiro(floureno-9,9'-ksanteno) junginius ar atsikartojantį SFX fragmentą turinčius polimerus.

## 2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

### 2.1 Aparatūra ir metodai

#### Masių spektrometrija (MS)

Masių spektrai užrašyti *Waters ZQ 2000* ir *Bruker maxis 4G* masės spektrometru (cheminės jonizacija (APCI<sup>+</sup>), bandinių paėmimo konuso įtampa 25 V).

#### Branduolių magnetinio rezonanso spektroskopija (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (<sup>1</sup>H BMR) spektrai užrašyti *Varian Unity Inova* (300 MHz, <sup>1</sup>H) ir *Bruker Avance III* (400 MHz, <sup>1</sup>H) spektrometrais. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Kai kuriuose bandymuose vidiniu standartu naudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl<sub>3</sub>) arba dimetilsulfoksido ((CD)<sub>2</sub>SO) tirpaluose.

#### Infraraudonoji spektroskopija (IR)

Junginių IR spektrai užrašyti *Vertex 70* spektrometru. Bandiniai buvo naudojami miltelių pavidalu.

#### Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV)

Bandinių tirpalų tetrahidrofurane (THF) sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS* spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis  $d = 1$  mm. Bangos ilgis  $\lambda$  pateiktas nm.

Plėvelių bandinių sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti *Lambda 25 UV/VIS* spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis  $\lambda$  pateiktas nm.

#### Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Bandinių tirpalų THF fluorescencijos spektrai užrašyti *Perkin Elmer LS 55* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis  $d = 1$  cm.

Plėvelių bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti *FLS 920* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s.

#### Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Junginių DSK termogramos užrašytos *TA DSC Q2000* diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru, azoto atmosferoje, kaitinimo ir šaldymo greitis 10 °C/min.

### **Termogravimetrija analizė (TGA)**

Junginių TGA kreivės buvo registruojamos *TA Q50* aparatu, azoto atmosferoje, kaitinimo greitis 20 °C/min.

**Lydymosi temperatūros** nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

### **Ciklinė voltamperometrija (CV)**

Junginių CV kreivės užrašytos naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai atlikti trijų elektrodų celėje, naudojant anglies darbinį, standartinį platinos ir lyginamąjį Ag/AgNO<sub>3</sub> elektrodus. Bandymams kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorato tirpalas bevandeniame dichlormetane (0,1 M), skenavimo greitis 100 mV/s. Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas<sup>+</sup> (Fc/Fc<sup>+</sup>) redokso sistemą. Jonizacijos potencialas  $I_{p(CV)}$  apskaičiuojamas pagal formulę  $I_{p(CV)} = 5,1 + E_{pr. vs Fc}$ , kur  $E_{pr. vs Fc}$  yra oksidacinės kreivės pradžia lyginant su ferocenu, apskaičiuota iš pirmojo redokso ciklo.

**Krūvininkų dreifinis judris ( $\mu$ )** nustatytas lėkio trukmės metodu (TOF). Paruošta daugiasluoksnė struktūra (ITO/tiriamas junginys/Al). Bandiniai matavimams paruošti liejant sluoksnius iš tiriamų junginių tirpalų toluene ant švaraus ITO padengto stiklinio pagrindo. Krūviai yra generuojami sluoksnio paviršiuje apšviečiant impulsais, kuriuos skleidžia lazeris Nd:YAG (impulso trukmė yra 25 ps, bangos ilgis 355 nm). Prijungus įtampą ir trumpu šviesos impulsu fotogeneravus krūvininkus stebimas jų perėjimo srovės impulsas, iš kurio trukmės  $t_t$  nustatomas krūvininkų judris (skylių, kai apšviečiamas anodas). Talpinis zondas prijungiamas, kad padidintų elektrometro dažnį matuojant paviršiaus potencialo augimą  $dU/dt$ . Perdavimo trukmė  $t_t$  tiriamos medžiagos su transportuojančia medžiaga yra nustatoma iš kreivės užsilenkimo  $dU/dt$  perėjime dviguboje skalėje. Kitais atvejais, kai perėjimo srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Laidumo judris yra skaičiuojamas pagal formulę  $\mu = d^2 / U_0 t_t$ , čia:  $d$  yra sluoksnio storis,  $U_0$  – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

### **Fotopolimerizacija**

Bandinių paruošimas. Paruoštas monomero (10 %) ir fotoiniciatoriaus difeniljodonio tetrafluorborato (6 mol%) tirpalas chloroforme paskleidžiamas ant silicio plokštelės ir išdžiovinamas sumažinto slėgio aplinkoje. Sluoksnių storis – 20-30  $\mu\text{m}$ .

**Fotopolimerizacija** vykdyta oro atmosferoje švitinant UV spinduliuote, kurios šaltinis – Helios Italquartz s.r.l. UV lempa GR. E. (500 W, 310 mW/cm<sup>2</sup>). Atstumas nuo UV spindulių šaltinio iki švitinamo objekto – 6 cm. Monomerų fotopolimerizacijos reakcijos kinetika tirta IR spektroskopijos metodu. Monomero konversija (%) apskaičiuota pagal formulę:

$$k = \frac{A_o - A_t}{A_o} \cdot 100$$

čia  $k$  - monomero konversija, %;  $A_o$  - pradinė absorbcija;  $A_t$  - absorbcija laiko momentu  $t$ .

Rezultatų korektiškumo užtikrinimui naudotas vidinis standartas C-O-C ryšio virpesiams priklausanti absorbcijos smailė ties  $1770 \text{ cm}^{-1}$ .



## 2.2 Naudotos medžiagos

- Acto rūgšties anhidridas** (J.T.Baker),  $C_4H_6O_3$ , 97 %.
- Aliquat 336** (Aldrich),  $C_{25}H_{54}ClN$ .
- Aliuminio (III) chloridas** (Fluka),  $AlCl_3$ , 99 %.
- Benziltrimetilamonio chloridas** (Aldrich),  $C_{13}H_{22}NCl$ , 99 %.
- 3-Brometil-3-metoksietanas**,  $C_5H_9BrO$ .
- 2-Chloretilvinileteris** (Aldrich),  $C_4H_7ClO$ , 99 %.
- 2-Chlor-2-metilpropanolis** (Aldrich),  $C_4H_9Cl$ , 99 %.
- Chromo (VI) oksidas** (Aldrich),  $CrO_3$ , 98 %.
- Cinko chloridas** (Aldrich)  $ZnCl_2$ , 98 %.
- 2,7-Dibromfluorenas** (Aldrich),  $C_{13}H_8Br_2$ , 97 %.
- Dichlormetanas** (Eurochemicals),  $CH_2Cl_2$ .
- Dietilenglikolio-monoetiletetis** (Aldrich),  $C_6H_{14}O_3$ , 99 %.
- Difeniljodonio tetrafluorboratas** (Aldrich),  $C_{12}H_{10}BF_4I$ , 99 %.
- Dimetilformamidas** (Penta),  $C_3H_7NO$ , 98,5 %.
- Dipaladžio(0)-tris-dibenzilidenacetonas**  $Pd_2(dba)_3$  (Aldrich),  $C_{51}H_{42}O_3Pd_2$ .
- Druskos rūgštis** (Eurochemicals),  $HCl$ , 37 %.
- 2-(chlormetil)oksiranas** (Aldrich),  $C_3H_5ClO$ , 99 %.
- 9-Etilkarbazol-3-il-bororūgšties esteris** (Aldrich),  $C_{20}H_{24}BNO_2$ , 97 %.
- 4-Fluorfenil-boro rūgštis** (Aldrich),  $C_6H_6BFO_2$ .
- Fosforo rūgštis** (Eurochemicals),  $H_3PO_4$ .
- Jodas** (Aldrich),  $I_2$ , 99 %.
- Jodbenzenas** (Aldrich),  $C_6H_5I$ , 98 %.
- Jodmetanas** (Aldrich),  $CH_3I$ , 99 %.
- Kalio hidroksidas** (Eurochemicals),  $KOH$ .
- Kalio jodidas** (USSR),  $KI$ .
- Kalio karbonatas** (Eurochemicals),  $K_2CO_3$ , 99,9 %.
- Kalio-tret-butoksidas**, *t*-BuOK, (Aldrich),  $C_4H_9OK$ , 97 %.
- Karbazolas** (USSR),  $C_{12}H_9N$ .
- 18-Krauneteris-6** (Aldrich),  $C_{12}H_{24}O_6$ , 99 %.
- Metil-2-aminobenzoatas** (SAFC),  $C_8H_9NO_2$ , 98 %.

**Metilmagniojodidas** (Aldrich),  $\text{CH}_3\text{MgI}$ , 3M eteryje.  
**Natrio hidridas** (Aldrich),  $\text{NaH}$ , 95 %.  
**Natrio hidroksidas** (Eurochemicals),  $\text{NaOH}$ , 98%.  
**Paladžio (0) tetratrifenilfosfinas**,  $\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$ , (Aldrich),  $\text{C}_{72}\text{H}_{60}\text{P}_4\text{Pd}$ , 99 %.  
**p-perjodato rūgštis** (Aldrich),  $\text{H}_5\text{IO}_6$ , 99 %.  
**p-Toluensulfonilchloridas** (Aldrich),  $\text{C}_7\text{H}_7\text{ClO}_2\text{S}$ .  
**Resorcinolis** (Aldrich),  $\text{C}_6\text{H}_6\text{O}_2$ , 99 %.  
**Tetrabutilamoniumbisulfatas** (Aldrich),  $\text{C}_{16}\text{H}_{37}\text{NO}_4\text{S}$ , 97 %.  
**Tretbutilchloridas**,  $t\text{-BuCl}$  (Aldrich),  $\text{C}_4\text{H}_9\text{Cl}$ , 99 %.  
**Tretbutilfosfinas**,  $\text{P}(t\text{-Bu})_3$  (Aldrich),  $\text{C}_{12}\text{H}_{27}\text{P}$  1M toluene.  
**Varis** (Aldrich),  $\text{Cu}$ , 99,5 %.  
**4-Vinilbenzilchloridas** (Aldrich),  $\text{C}_9\text{H}_9\text{Cl}$ , 90 %.

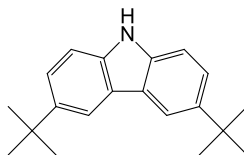
Organiniai tirpikliai naudoti be papildomo gryninimo, esant poreikiui valyti ir džiovinti pagal standartinius metodus [55]. Junginių gryninimui naudotas silikagelis 60 (0,063-0,2 mm, Aldrich).

## 2.3 Eksperimentų aprašymas

Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo tikrinami plonasluoksnės chromatografijos metodu naudojant Silica on TLC Alu foils plokšteles (Aldrich), kurios buvo stebimos UV šviesoje.

### Tarpinių junginių sintezė:

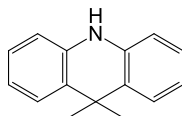
**3,6-Di-*tert*-butil-9H-karbazolas (a)** buvo susintetintas literatūroje aprašytu metodu [56].



Išeiga: 63 % (5,26 g) ( $C_{20}H_{25}N$   $M = 279,42$  g/mol).

$T_{lyd} = 221-222$  °C (lit.  $T_{lyd} = 221-222$  °C [56]).

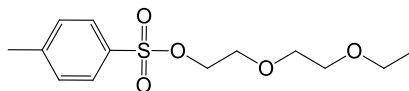
**9,9-dimetilakridinas (b)** buvo susintetintas literatūroje aprašytu metodu [57].



Išeiga: 78 % (0,50 g) ( $C_{15}H_{15}N$   $M = 209,29$  g/mol).

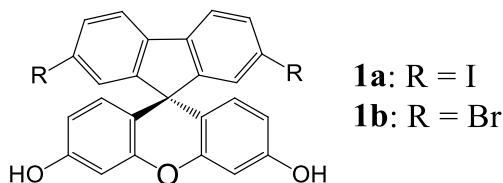
$T_{lyd} = 125-127$  °C (lit.  $T_{lyd} = 125-129$  °C [57]).

**2-(2-Metoksietoksi)etil-4-metilbensulfonatas (c)** buvo susintetintas literatūroje aprašytu metodu [58]. Junginys sekančiose sintezės stadijose naudotas be papildomo identifikavimo.



Išeiga: 82 % (0,88 g) ( $C_{13}H_{20}O_5S$   $M = 288,36$  g/mol).

**2,7-dijod-spiro(fluoren-9,9'-ksanten-3',6'-diolis) (1a) ir 2,7-dibrom-spiro(fluoren-9,9'-ksanten-3',6'-diolis) (1b)** buvo susintetinti literatūroje aprašytu metodu [14].



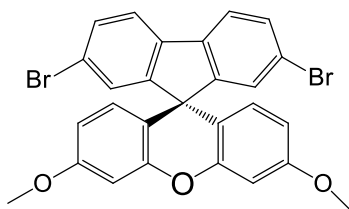
**1a:** išeiga: 38 % (0,65 g). (C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>I<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 616,19 g/mol).

**1b:** išeiga: 65 % (3,01 g). (C<sub>25</sub>H<sub>14</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 522,18 g/mol).

**1a:** <sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>) δ (m. d): 6,52 (dd, *J* = 8,7; 2,6 Hz, 2H), 6,60 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,71 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,38 (d, *J* = 1,9 Hz, 2H), 7,63 (dd, *J* = 8,0, 1,9 Hz, 2H), 8,02 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H).

**1b:** <sup>1</sup>H BMR (300 MHz, C<sub>3</sub>D<sub>6</sub>O), δ (m. d): 6,20 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 6,39 (dd, *J* = 8,6; 2,5 Hz, 2H), 6,71 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H), 7,25 (d, *J* = 1,8 Hz, 2H), 7,58 (dd, *J* = 8,2; 1,8 Hz, 2H), 7,90 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H), 8,67 (s, 2H, -OH).

**2,7-dibrom-3',6'-dimetoksi-spiro(fluoren-9,9'-ksantenas) (2)** buvo susintetinti literatūroje aprašytu metodu [14].



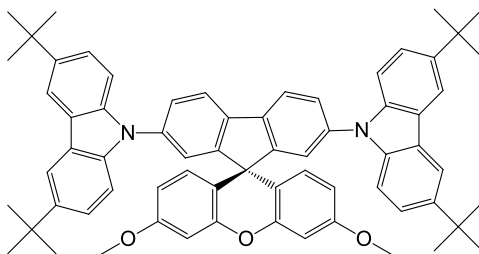
Išeiga 92 % (2,91 g). (C<sub>27</sub>H<sub>18</sub>Br<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 550,24 g/mol).

<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (m. d): 3,74 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 6,17 (d, *J* = 8,7 Hz, 2H), 6,47 (dd, *J* = 8,7, 2,6 Hz, 2H), 6,83 (d, *J* = 2,6 Hz, 2H), 7,15 (d, *J* = 1,7 Hz, 2H), 7,60 (dd, *J* = 8,2, 1,8 Hz, 2H), 7,98 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H).

IR ν, (cm<sup>-1</sup>): 2954 (-CH- Ar.), 2831 (-OCH<sub>3</sub>), 1612, 1570 (C=C Ar.), 1246, 1190, 1167, 1116 (-C-O-C-), 858, 801 (Ar. C-H), 668, 636 (C-Br).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 551 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

### 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-dimetoksi-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas) (3)



Junginys **2** (1 g 1,82 mmol) ir 3,6-di-*tret*-butilkarbazolas (**a**) (0,89 g 4,54 mmol) ištirpinami sausame toluene (10 ml). Suberiamas  $K_2CO_3$  (1,26 g 9,09 mmol), maišoma 10 min argono atmosferoje, tuomet suberiamas kalio-*tret*-butoksidas (0,82 g 7,27 mmol), dar po 10 min sulašinamas *t*-Bu<sub>3</sub>P (0,02 g 0,07 mmol) ir suberiamas Pd<sub>2</sub>(dba)<sub>3</sub> (0,07 g 0,07 mmol), reakcija vykdoma 24 val. 90 °C temperatūroje, argono atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas, santykiu 4:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas grynamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas-etilacetatas 15:1). Iškristalinama iš tirpiklių mišinio heksanas-eteris. Gaunami baltos spalvos kristalai  $T_{lyd} = 357\text{ }^\circ\text{C}$  (DSK).

Išeiga: 70 % (1,21 g) (C<sub>67</sub>H<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 947,25 g/mol).

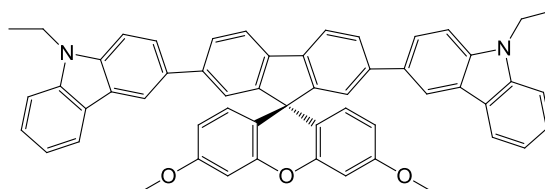
<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ (m. d): 1,46 (s, 36H, -CH<sub>3</sub>), 3,81 (s,  $J = 3.5$  Hz, 6H) -OCH<sub>3</sub>), 6,52 (dd,  $J = 8,7, 2,6$  Hz, 2H), 6,50 (d,  $J = 8,7$  Hz, 2H), 6,70 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2H), 7,24 (d,  $J = 8,7$  Hz, 4H), 7,39-7,43 (m, 6H), 7,63 (dd,  $J = 8,1, 1,9$  Hz, 2H), 8,02 (d,  $J = 8,0$  Hz, 2H), 8,11 (d,  $J = 1,6$  Hz, 4H).

<sup>13</sup>C BMR (75,4 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (m.d.): 25,64; 26,94; 32,02; 34,74; 53,83; 55,51; 68,02; 101,30; 109,14; 111,06; 116,06; 116,25; 121,06; 123,39; 123,63; 123,85; 126,19; 128,39; 137,46; 138,10; 138,92; 142,92; 152,07; 157,21; 159,67.

IR  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 2958 (-CH- Ar.), 2863 (-OCH<sub>3</sub>), 1612, 1572 (C=C Ar.), 1477, 1439 (-CH<sub>3</sub> Alif.), 1261, 1206 (C-N- Ar.), 1168, 1102 (-C-O-C-), 832, 810 (Ar C-H).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 948 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

### 2,7-di(9-etilkarbazol-3-il)-3',6'-dimetoksi-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas) (4)



Junginys **2** (0,5g 0,64 mmol), 9-etilkarbazol-3-il-boro rūgšties esteris (0,52 g 1,61 mmol) ir tarpfazinis katalizatorius Aliquat 336 ištirpinami 5 ml bevandenio tolueno ir degazuojama. Sulašinama 1,8 ml 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vandeninio tirpalo (0,50 g 3,63 mmol), degazuojama. Įdedama Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,11 g 0,09 mmol), degazuojama. Reakcija intensyviai maišant vykdoma 20 val. 80 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas, santykiu 5:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas-etilacetatas 15:1). Iškristalinama iš tirpiklių mišinio heksanas-eteris. Gaunami baltos spalvos kristalai T<sub>lyd</sub> = 173 °C.

Išeiga: 74 % (0,52 g) (C<sub>55</sub>H<sub>42</sub>N<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, M = 778,93 g/mol).

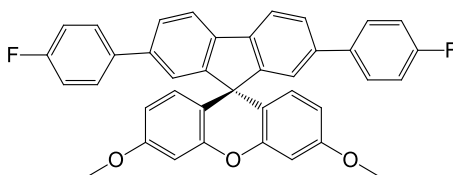
<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (m. d): 1,30 (t, J = 7,1 Hz, 6H, CH<sub>3</sub>), 3,75 (s, 6H, -OCH<sub>3</sub>), 4,44 (q, J = 6,9 Hz, 4H, CH<sub>2</sub>), 6,38 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 6,51 (dd, J = 8,8, 2,6 Hz, 2H), 6,88 (d, J = 2,6 Hz, 2H), 7,19 (t, J = 7,4 Hz, 2H), 7,41 (d, J = 1,3 Hz, 2H), 7,45 (t, J = 8,1 Hz, 2H), 7,58-7,66 (m, 6H), 7,88 (dd, J = 8,0, 1,5 Hz, 2H), 8,12 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 8,24 (d, J = 7,7 Hz, 2H), 8,38 (s, 2H).

<sup>13</sup>C BMR (75,4 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (m.d.): 14,15; 37,60; 53,52; 55,74; 79,64; 101,71; 109,51; 109,96; 111,25; 112,59; 117,06; 118,80; 119,45; 121,30; 122,76; 123,26; 125,14; 126,61; 127,15; 129,27; 131,13; 137,86; 139,70; 140,43; 141,68; 151,17; 156,81; 159,58.

IR ν, (cm<sup>-1</sup>): 2976, 2932 (-CH- Ar.), 2832 (-OCH<sub>3</sub>), 1612, 1599 (C=C Ar.), 1439 ((-CH<sub>3</sub> Alif.), 1412, 1382 (CH Alif.), 1209 (C-N- Ar.), 1156, 1124 (-C-O-C-), 987, 933 (C=C-H), 879, 768, 746, 696 (C-H Ar.).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 780 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

#### **2,7-di(4-fluorfenil)-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (5)**



Susintetintas analogiškai kaip junginys **4**. Sintzei naudota: 2,7-dibrom-3',6'-dimetoksi-spiro(flouren-9,9'-ksantenas) (1 g 1,82 mmol), 4-fluorfenil-boro rūgštis (0,64 g 4,54 mmol), 1,8 ml 2M K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> vandeninio tirpalo (1,00 g 7,27 mmol), Aliquat 336, Pd(PPh<sub>3</sub>)<sub>4</sub> (0,21 g 0,18 mmol) ir 10 ml bevandenio tolueno. Reakcija vykdoma 24 val. 80 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-chloroformas 5:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu

(eliuentas: heksanas-chloroformas 10:1). Iškrystalinama iš tirpiklių mišinio heksanas-chloroformas. Gaunami ryškiai geltonos spalvos kristalai.  $T_{lyd} = 98-100\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Išeiga: 80 % (0,84 g) ( $\text{C}_{39}\text{H}_{26}\text{F}_2\text{O}_3$ ,  $M = 580,62\text{ g/mol}$ ).

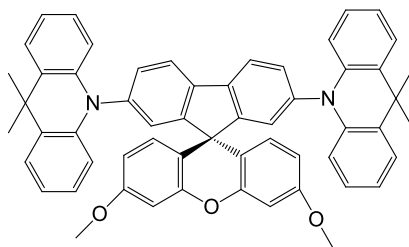
$^1\text{H}$  BMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (m. d): 3,8 (s, 6H,  $-\text{OCH}_3$ ), 6,41 (d,  $J = 1,1\text{ Hz}$ , 4H), 6,78 (s, 2H), 7,05 (t,  $J = 8,7\text{ Hz}$ , 4H), 7,32 (d,  $J = 1,1\text{ Hz}$ , 2H), 7,46 (m,  $J = 8,7, 5,4\text{ Hz}$ , 4H), 7,57 (dd,  $J = 7,9, 1,5\text{ Hz}$ , 2H), 7,85 (d,  $J = 7,9\text{ Hz}$ , 2H).

$^{13}\text{C}$  BMR (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 53,61; 55,40; 101,29; 110,70; 115,41; 115,63; 116,65; 120,31; 124,11; 126,76; 128,61; 128,94; 137,02; 138,37; 140,44; 152,10; 156,58; 159,53; 161,22; 163,67.

IR  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 2957 ( $-\text{CH}-\text{Ar}$ .), 1610, 1573 ( $\text{C}=\text{C}\text{ Ar}$ .), 1204 ( $\text{C}-\text{F}$ ), 1168, 1155 ( $-\text{C}-\text{O}-\text{C}-$ ), 986, 934 ( $\text{C}=\text{C}-\text{H}$ ), 829, 815, 804, 640 ( $\text{C}-\text{H}\text{ Ar}$ ).

MS (ACPI+, 25 V),  $m/z$  (%): 581 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ , 100).

### 2,7-di(9,9-dimetilakridin-10-il)-3',6'-dimetoksi-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas) (6)



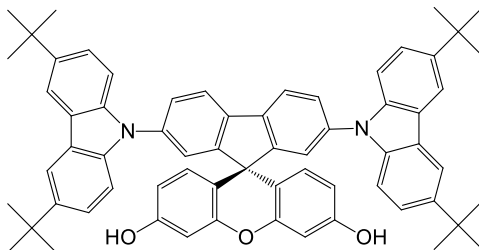
Susintetintas analogiškai kaip junginys **3**. Sintzei naudota: junginys **2** (0,5 g 0,91 mmol), 9,9-dimetilakridinas (**b**) (0,48 g 2,27 mmol),  $t\text{-BuOK}$  (0,41 g 3,64 mmol),  $t\text{-Bu}_3\text{P}$  (0,01 g 0,04 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0,03 g 0,04 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,63 g 4,54 mmol) ir 5 ml bevandenio tolueno. Reakcija vykdoma 24 val.  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  temperatūroje, argono atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-tetrahidrofuranas 5:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas-tetrahidrofuranas 15:1). Iškrystalinama iš tirpiklių mišinio heksanas-eteris. Gaunami baltos spalvos kristalai  $T_{lyd} = 147-149\text{ }^{\circ}\text{C}$ .

Išeiga: 45 % (0,33 g) ( $\text{C}_{57}\text{H}_{46}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M = 806,99\text{ g/mol}$ ).

$^1\text{H}$  BMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ,  $\delta$  (m. d): 1,68 (s, 12H), 3,79 (s, 6H), 6,28 – 6,22 (m, 4H), 6,50 (dd,  $J = 8,7, 2,5\text{ Hz}$ , 2H), 6,60 (d,  $J = 8,7\text{ Hz}$ , 2H), 6,66 (d,  $J = 2,5\text{ Hz}$ , 2H), 6,98 – 6,89 (m, 8H), 7,19 (d,  $J = 1,5\text{ Hz}$ , 2H), 7,40 (dd,  $J = 8,0, 1,7\text{ Hz}$ , 2H), 7,47 – 7,43 (m, 4H), 8,12 (d,  $J = 8,0\text{ Hz}$ , 2H).

$^{13}\text{C}$  BMR (75,4 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 29,73; 31,35, 35,94; 53,88; 55,36; 101,18; 111,19; 113,88; 115,24; 120,54; 122,28; 125,24; 126,33; 128,47; 129,05; 129,94; 131,11; 138,69; 140,80; 141,37; 151,91; 159,27; 159,67.

**2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-dihidroksi-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (7)**



**Metodas I:** Junginys **1a** (0,65 g 1,05 mmol) ir 3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolas (**a**) (0,49 g 2,52 mmol) ištirpinami 5 ml dichlorbenzeno. Suberiamas  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (0,98 g 7,14 mmol) maišoma 10 min argono atmosferoje, tuomet suberiamas varis (0,27 g 4,2 mmol) ir 18-krauneteris-6 (0,06 g 0,21 mmol) reakcija vykdoma 24 val. 170 °C temperatūroje, argono atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: heksanas-etilacetatas, santykiu 3:1). Reakcijai pasibaigus, reakcijos mišinys filtruojamas, nuosėdos praplaunamos acetonu. Produktas iš filtrato išskiriamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuntas: heksanas-etilacetatas 8:1. Gaunami baltos spalvos milteliai.

Išeiga: 36 % (0,35 g). ( $\text{C}_{65}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M = 919,20$  g/mol).

**Metodas II:** Junginys **7** susintetintas analogiškai kaip junginys **3**. Sintzei naudota: junginys **1b** (1 g 1,92 mmol), 3,6-di-*tret*-butilkarbazolas (**a**) (0,94 g 4,79 mmol), *t*-BuOK (0,86 g 7,65 mmol), *t*- $\text{Bu}_3\text{P}$  (0,026 g 7,66 mmol),  $\text{Pd}_2(\text{dba})_3$  (0,07 g 0,76 mmol),  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (1,32 g 9,55 mmol), ir 10 ml bevandenio tolueno. Reakcija vykdoma 24 val 90 °C temperatūroje, argono atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuntas: heksanas-etilacetatas, santykiu 3:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuntas: heksanas-etilacetatas 10:1). Gaunami baltos spalvos milteliai.

Išeiga: 44 % (0,77 g). ( $\text{C}_{65}\text{H}_{62}\text{N}_2\text{O}_3$ ,  $M = 919,20$  g/mol).

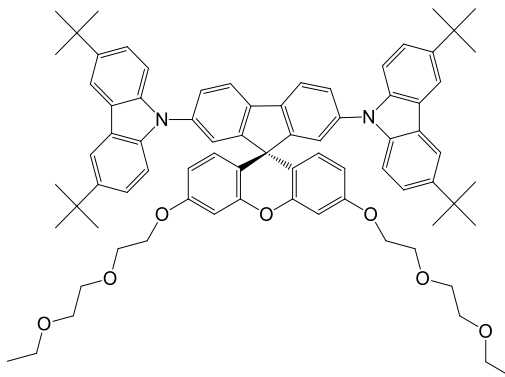
$^1\text{H}$  BMR (300 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m. d): 1,44 (s, 36H,  $-\text{CH}_3$ ), 5,06 (s, 2H,  $-\text{OH}$ ), 6,41 (dd,  $J = 8,6$ , 2,5 Hz, 2H), 6,53 (d,  $J = 8,6$  Hz, 2H), 6,62 (d,  $J = 2,5$  Hz, 2H), 7,23 (d,  $J = 8,6$  Hz, 4H), 7,39 (d,  $J = 1,7$  Hz, 4H), 7,41 (d,  $J = 1,9$  Hz, 2H), 7,61 (dd,  $J = 8,0$ , 1,9 Hz, 2H), 8,00 (d,  $J = 8,1$  Hz, 2H), 8,09 (d,  $J = 1,6$  Hz, 4H).



IR  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 2958 (-CH- Ar.), 1607 (C=C Ar.), 1477 (CH<sub>3</sub> Alif.), 1262 (C-N Ar.), 1164, 1103 (-C-O-C-), 809, 729, 657 (C-H Ar.).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 920 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

**2,7-di(3,6-di-*tert*-butylkarbazol-9-il)-3',6'-di[2-(2-etoksi-etoksi)etil]-spiro(floureno-9,9'-ksantenas (8)**



Junginys **7** (0,5 g 0,54 mmol) ir 2-(2-metoksietoksi)etil-4-metilbenzensulfonatas (0,18 g 1,36 mmol), maišant argono atmosferoje ištirpinami 5 ml bevandenio dimetilformamido. Suberiamas K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (0,19 g 1,36 mmol), po 10 min. įdedama KI (0,02 g 0,11 mmol). Reakcija vykdoma 12 val. 60 °C temperatūroje argono atmosferoje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas, santykiu 8:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas: heksanas-etilacetatas 30:1). Gaunami gelsvos spalvos milteliai.

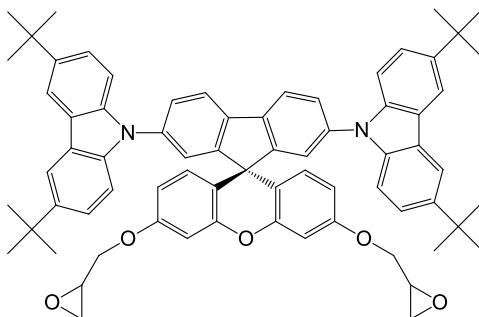
Išeiiga: 62 % (0,39 g). (C<sub>77</sub>H<sub>86</sub>N<sub>2</sub>O<sub>7</sub> M = 1151,52 g/mol).

<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>),  $\delta$  (m. d): 1,46 (s, 36H, -CH<sub>3</sub>), 3,52 (q, 6H, -CH<sub>3</sub>), 3,61 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>), 3,71 (t, 4H, -CH<sub>2</sub>), 3,86 (t, J = 4,5 Hz, 4H, -CH<sub>2</sub>), 4,12 (m, 8H, -CH<sub>2</sub>), 6,53-6,56 (m, 2H), 6,60 (d, J = 6,2 Hz, 2H), 6,72 (dd, J = 6,8, 2,4 Hz, 2H), 7,24 (d, J = 8,5 Hz, 4H), 7,29 (d, J = 7,3 Hz, 2H), 7,48-7,37 (m, 6H), 7,63 (dd, J = 8,0, 1,8 Hz, 2H), 8,00 (d, J = 7,4 Hz, 2H), 8,11 (d, J = 1,5 Hz, 4H).

IR  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 2960 (-CH- Ar.), 2865 (-CH<sub>2</sub>- Alif.), 1609 (C=C Ar.), 1476 (-CH<sub>3</sub> Alif.), 1293, 1258 (C-N- Ar.), 1178, 1103, 1031 (-C-O-C-), 807, 741, 656, 613 (C-H Ar.).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 1152 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

**2,7-di(3,6-di-*tert*-butylkarbazol-9-il)-3',6'-dioksiranil-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (9)**



Junginys **7** (0,5 g 0,54 mmol) ištirpinamas 3 ml 2-(chlormetil)oksirano (3,55 g 38,36 mmol), sudedamas kalio šarmas (0,06 g 1,07 mmol) ir katalizatorius – benziltrimetilamonio chloridas (0,01 g 0,07 mmol). Reakcija vykdoma 12 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas, santykiu 5:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas 10:1). Gaunami gelsvos spalvos milteliai.

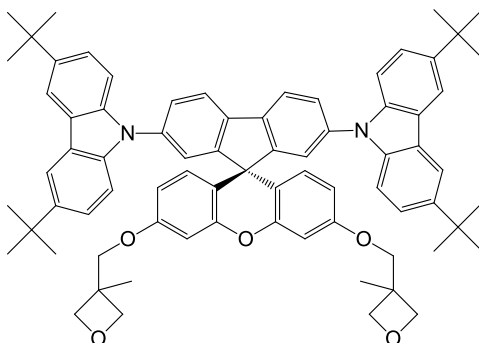
Išeiga: 73 % (0,41 g). (C<sub>71</sub>H<sub>70</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> M = 1031,33 g/mol).

<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (m. d): 1,46 (s, 36H), 2,76 (dd, *J* = 4,9, 2,6 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 2,91 (t, 2H), 3,38 – 3,33 (m, *J* = 5,7, 4,0, 2,9 Hz, 2H), 3,95 (dd, *J* = 11,1, 5,7 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 4,23 (dd, *J* = 11,1, 3,1 Hz, 2H, -CH<sub>2</sub>O-), 6,52 (dd, *J* = 8,7, 2,5 Hz, 2H) 6,57 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H), 6,71 (d, *J* = 2,4 Hz, 2H), 7,22 (s, 2H), 7,25 (s, 2H), 7,43 – 7,36 (m, 6H), 7,61 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 8,00 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H), 8,11 (d, *J* = 1,6 Hz, 4H).

IR ν, (cm<sup>-1</sup>): 2957 (-CH- Ar.), 1609 (C=C Ar.), 1478 (-CH<sub>2</sub>-,CH<sub>3</sub> Alif.), 1295, 1250 (-C-O-C-), 1179 (C-N- Ar.), 876, 810, 614 (C-H Ar.).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 1032 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

**2,7-di(3,6-di-*tert*-butylkarbazol-9-il)-3',6'-dioksietanil-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (10)**



Junginys **7** (0,5 g 0.54 mmol) ištirpinamas etilmetilketone (5 ml), tuomet sulašinamas 3-brometil(3-metoksietanas) (0,54 g 3,26 mmol) ir dalimis suberiamas natrio hidridas (0,08 g 3,26 mmol). Reakcija vykdoma 12 val. 60 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksnės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas, santykiu 5:1). Reakcijai pasibaigus, kolbos turinys supilamas į vandenį. Ekstrahuojama etilacetatu, ekstraktas džiovinamas Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, tirpiklis nudistiliuojamas. Produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos metodu (eliuentas: heksanas-etilacetatas 10:1). Gaunami gelsvos spalvos milteliai.

Išeiiga: 69 % (0,41 g). (C<sub>75</sub>H<sub>78</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> M = 1087,43 g/mol).

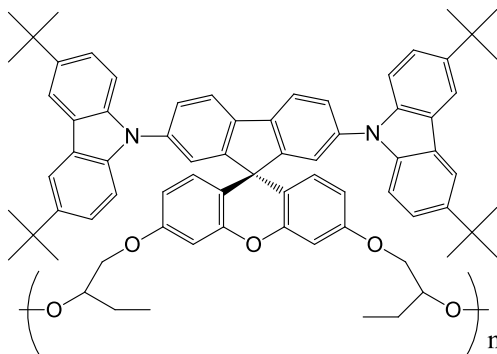
<sup>1</sup>H BMR (300 MHz, (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (m. d): 1,11 (s, 6H), 1,35 (s, 36H), 3,96 (d, *J* = 3,8 Hz, 4H), 4,22 (dd, *J* = 8,9, 5,9 Hz, 4H), 4,39 (d, *J* = 5,2 Hz, 4H), 6,53 (d, *J* = 8,5 Hz, 2H), 6,65 – 6,56 (m, 2H), 6,84 – 6,75 (m, 2H), 7,11 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,15 (d, *J* = 8,6 Hz, 2H), 7,44 – 7,23 (m, 6H), 7,81 – 7,67 (m, 2H), 8,14 – 8,07 (m, 2H), 8,24 (s, 4H).

<sup>13</sup>C BMR (75,4 MHz, ) (CD<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO), δ (m.d.): 21,3; 30,89; 31,79; 32,19; 34,85; 34,90; 35,06; 73,08; 78,9; 102,38; 109,20; 112,16; 116,09; 117,24; 123,01; 123,39; 124,08; 126,75; 128,43; 137,84; 138;70; 143,11; 149,42; 152,15; 156,85; 159,43.

IR ν, (cm<sup>-1</sup>): 2956 (-CH- Ar.), 1609 (C=C Ar.), 1476, 1415 (-CH<sub>2</sub>-,CH<sub>3</sub> Alif.), 1294, 1252 (-C-O-C-), 1176, 1105 (C-N- Ar.), 809, 730, 656 (C-H Ar.).

MS (ACPI+, 25 V), m/z (%): 1088 ([M+H]<sup>+</sup>, 100).

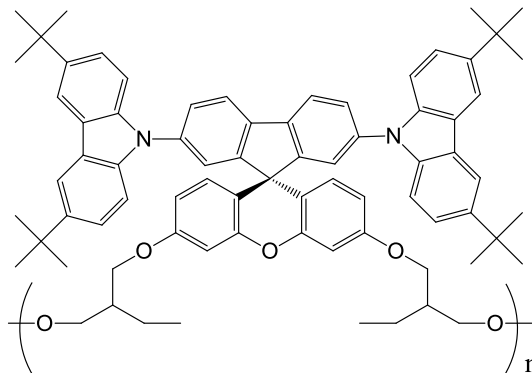
**Poli-2,7-di(3,6-di-*tert*-butilkarbazol-9-il)3,6-di-(2-metoksibutoksi)spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (P9)**



Junginys **9** (0,1 g 0,092 mmol) ir difeniljodonio tetrafluorboratas (0,002 g 0,006 mmol) ištirpinamas 0,6 ml chloroformo. Gautas tirpalas plonu sluoksniu paskleidžiamas ant silicio plokštelės. Fotopolimerizacija vykdoma pagal anksčiau aprašytą fotopolimerizacijos metodiką, švitinant bandinį UV spinduliuote 58 min. Gautas polimerizacijos produktas ekstrahuotas chloroformu 24 val. Gauta rudos spalvos medžiaga, netirpi chloroforme.

IR  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 2956 (-CH- Ar.), 1608 (C=C Ar.), 1482 (-CH<sub>2</sub>-,CH<sub>3</sub> Alif.), 1245 (-C-O-C-), 1175 (C-N- Ar.), 812 (C-H Ar.).

**Poli-2,7-di(3,6-di-*tert*-butylkarbazol-9-il)3,6-di-(2-[metoksimetil]butoksi)spiro(fluoreno-9,9'-ksantenas) (P10)**



Junginys **10** (0,1 g 0,097 mmol) ir difeniljodonio tetrafluorboratas (0,002 g 0,005 mmol) ištirpinamas 0,6 ml chloroformo. Gautas tirpalas plonu sluoksniu paskleidžiamas ant silicio plokštelės. Fotopolimerizacija vykdoma pagal anksčiau aprašytą fotopolimerizacijos metodiką, švitinant bandinį UV spinduliuote 58 min. Gautas polimerizacijos produktas ekstrahuotas chloroformu 24 val. Gauta rudos spalvos medžiaga, netirpi chloroforme.

IR  $\nu$ , (cm<sup>-1</sup>): 2971 (-CH- Ar.), 1711 (C-H Ar.), 1611 (C=C Ar.) 1476, 1430 (-CH<sub>2</sub>-,CH<sub>3</sub> Alif.), 1276, 1267 (-C-O-C-), 1177 (C-N- Ar.), 809, 730, 656 (C-H Ar.).

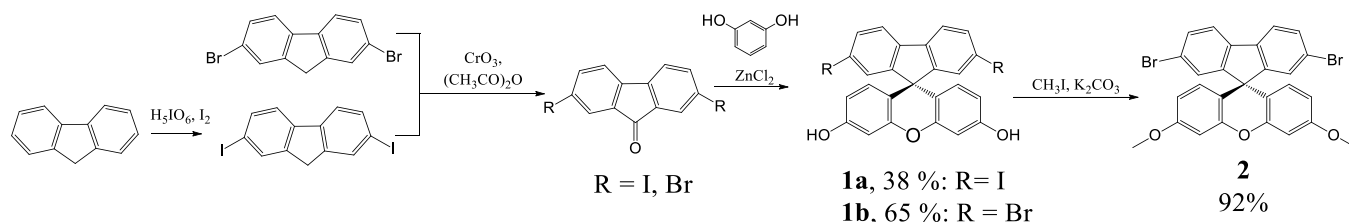
### 3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

Literatūros šaltiniuose kaip perspektyvios medžiagos šviesos diodų kūrimui, aprašomi įvairius pakaitus turintys spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai [15, 19]. Prijungiant skirtingus fragmentus keičiasi junginių savybės, o tai dažnai nulemia pritaikymo galimybes. Pasirenkant atitinkamus pakaitinius fragmentus galima sumodeliuoti junginius pasižyminčius praktiniui pritaikymui tinkančiomis savybėmis. Siekiant įvertinti SFX darinių struktūros ir savybių tarpusavio priklausomybę bei praktinio pritaikymo galimybes, buvo susintetinti skirtingus pakaitus bei funkcines grupes turintys spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai.

Darbo metu susintetinti nauji 2,7-dipakeisti-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai bei skirtingus pakaitus turintys 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisti-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai.

#### 3.1 Skirtingus pakaitus turinčių spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių sintezė ir savybės

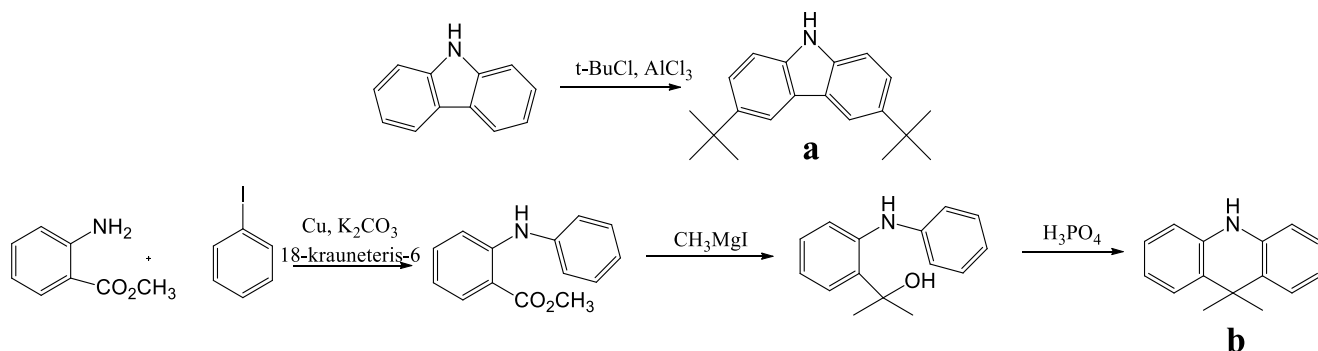
Junginys **2** susintetintas atlikus daugiapakopę sintezę. Pirmiausia, susintetinti 2,7-dijod-spiro(flouren-9,9'-ksanten-3',6'-diolis) (**1a**) ir 2,7-dibrom-spiro(flouren-9,9'-ksanten-3',6'-diolis) (**1b**) (3.1.1 schema). Atlikus jodinimo reakciją ir panaudojus p-perjodato rugštinį, jodą bei fluoreną gautas 2,7-dijodfluorenas. Tuomet atitinkamai iš gauto 2,7-dijodofluoreno ar komercinio 2,7-dibromfluoreno naudojant chromo(VI) oksidą bei acto anhidridą gaunami atitinkami fluorenonai. Junginiai **1a** ir **1b** gauti vykdant kondensacijos reakciją, panaudojus resorcinolį bei cinko chloridą. Įvertinus tai, kad junginio **1a** išeiga (38 %) žymiai mažesnė nei junginio **1b** (65 %), o sintezės kelias ilgesnis, jodintas darinys (**1a**) junginio **2** sintezėje nebuvo naudojamas. 2,7-Dibrom-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksantenas) (**2**) gautas, junginį **1b** paveikus metiljodidu, naudojant kalio karbonatą, reakciją vykdant dimetilformamide kambario temperatūroje.



3.1.1 schema. Junginio **2** sintezės schema.

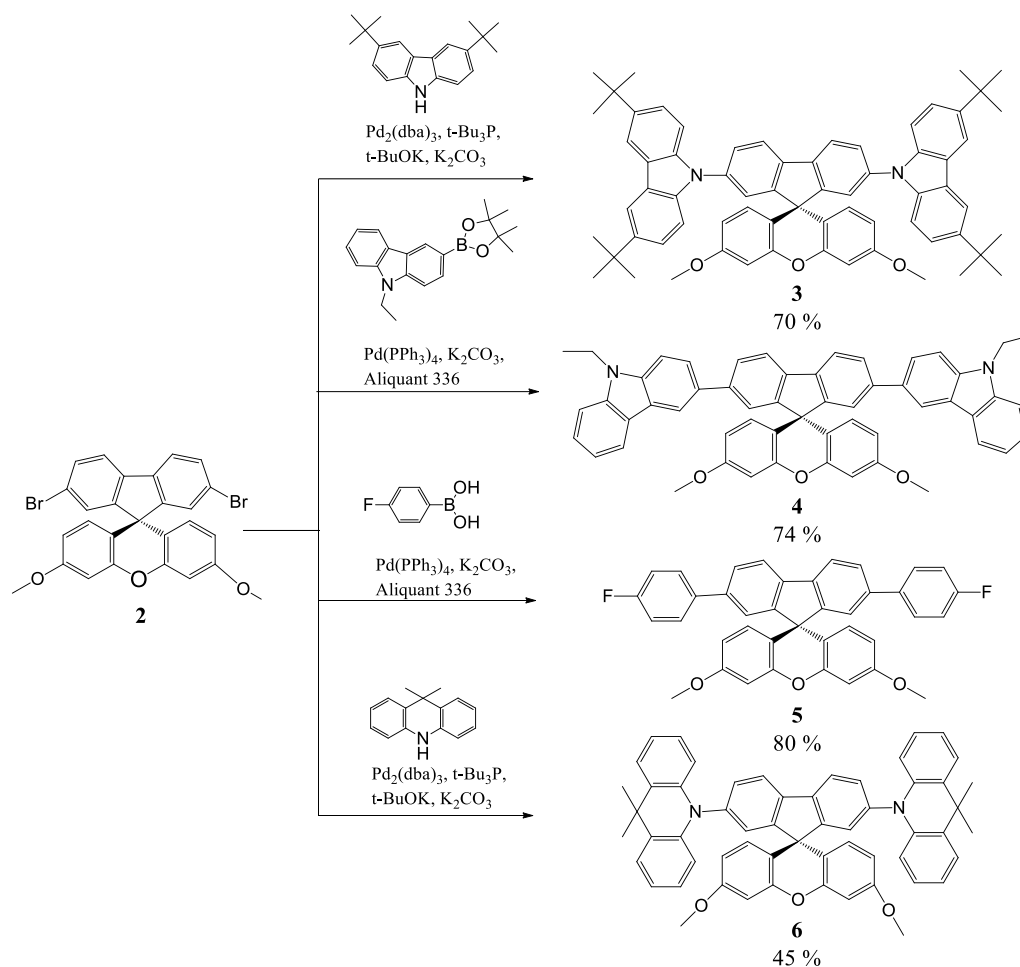
Susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai (**3-6**) su skirtingais pakaitais 2-, 7- padėtyse. Tarpinių junginių 3,6-di-*tret*-butil-9*H*-karbazolo (**a**) ir 9,9-dimetilakridino (**b**) sintezė pateikiama 3.1.2 schemoje. 3,6-Di-*tret*-butil-9*H*-karbazolas (**a**) gautas karbazolą paveikus *tret*-butilchloridu ir

Al(III) chloridu. 9,9-Dimetilakridinas (**b**) gautas atlikus daugiapakopę sintezę. Pirmiausia metil-2-(fenilamino)benzoatas gautas Ullmann'o kopuliavimo būdu, metil-2-aminobenzoatui reaguojant su jodbenzenu, naudojant 18-krauneterį-6, kalio karbonatą bei varį. Iš metil-2-(fenilamino)benzoato vykdant Grinjaro reakciją panaudojus metilmagniojodidą gautas 2-(2-(fenilamino)fenil)propan-2-olis. Pastarąjį paveikus fosforo rūštimi, kondensacijos reakcijos metu, gautas 9,9-dimetilakridinas (**b**).



**3.1.2 schema.** Tarpinių junginių **a** ir **b** sintezės schema.

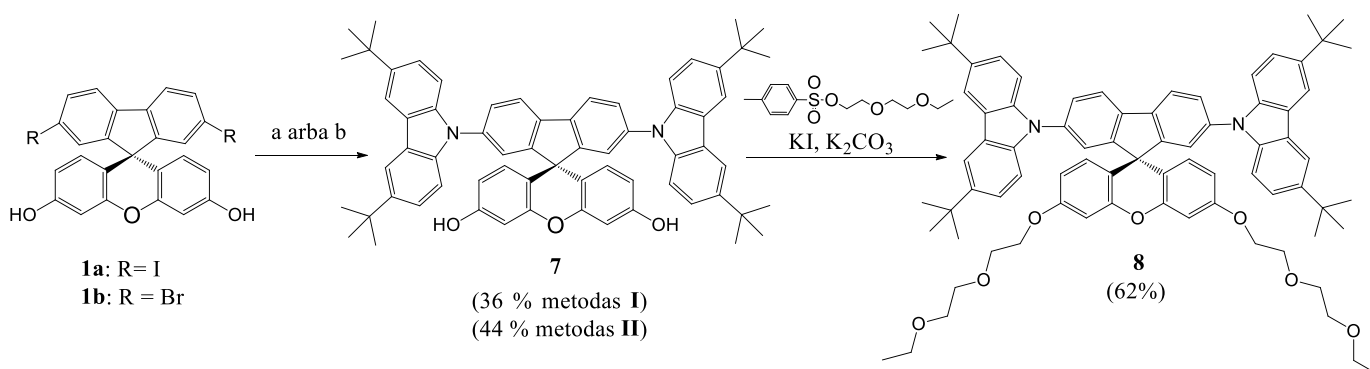
Naujų 2,7-di-pakeistų-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) junginių **3-6** sintezė pateikta 3.1.3 schemoje. Junginiai **3** ir **6** gauti *Buchwald-Hartwig* reakcijų metu prie junginio **2** prijungiant atitinkamai 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolo (**a**) arba 9,9-dimetilakridino (**b**) fragmentus, reakcijas vykdant toluene ir panaudojus dipaladžio(0)-tris-dibenzilidenacetoną, *tert*-butilfosfiną, kalio-*tert*-butoksidą bei kalio karbonatą. Junginiai **4** ir **5** gauti *Suzuki-Miyaura* reakcijų metu prie junginio **2** prijungiant atitinkamai 9-etil-9*H*-karbazol-3-il-bororūgšties esterį arba 4-fluorfenil-boro rūgštį, reakcijas vykdant toluene, panaudojus paladžio tetratrifetilfosfiną, kalio karbonatą bei Aliquat 336.



**3.1.3 schema.** Junginių **3-6** sintezės schema.

Naujų 3,6-di-*tert*-butilkarbazolo fragmentus turinčių spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) darinių (**7**, **8**) sintezė pateikta 3.1.4 schemoje. Junginys **7** buvo susintetintas 2 metodais. Panaudojus metodą **I** junginys **7** gautas Ullmann'o kopuliavimo būdu, 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolui (**a**) reaguojant su 2,7-dijod-3',6'-dihidroksi-spiro(fluoreno-9,9'-ksantenu) (**1a**), naudojant 18-krauneterį-6, kalio karbonatą bei varį. Metodu **II** tas pats junginys **7**, gautas *Buchwald-Hartwig* reakcijos metu prijungiant 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolą (**a**) prie, 2,7-dibrom-3',6'-dihidroksi-spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) (**1b**), reakciją vykdant toluene ir panaudojus dipaladžio(0)-tris-dibenzilidenacetoną, *tert*butilfosfiną, kalio-*tert*-butoksidą bei kalio karbonatą. Didesniam junginio **7** kiekiui susintetinti, kuris reikalingas sekančių junginių **8-10** sintezei, pasirinktas metodas II, dėl geresnių išeių ir trumpesnio sintezės kelio.

Junginys **8** gautas junginiui **7** reaguojant su 2-(2-metoksietoksi)etil-4-metilbensulfonatu, panaudojus kalio karbonatą bei kalio jodidą reakciją vykdant dimetilformamide.



**3.1.4 schema.** Junginių **7-8** sintezės schema, čia a – 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolas, 18-krauneteris-6, kalio karbonatas, varis; b – 3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolas, dipaladžio(0)-tris-dibenzilidenacetonas, *tert*-butilfosfinas, kalio-*tert*-butoksidas, kalio karbonatas; **I** – Ullmann'o kopuliavimo reakcija; **II** – Buchwald-Hartwig reakcija.

Gauti junginiai yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas, chloroformas, tetrahidrofuranas. Gautų junginių struktūros patvirtintos  $^1\text{H}$  BMR,  $^{13}\text{C}$  BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

Iširtos susintetintų spiro junginių (**3-8**) terminės charakteristikos (3.1.1 lentelė). Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu nustatyta, kad susintetintiems junginiams **3-8** būdinga vienos stadijos terminė destrukcija bei aukštas terminis stabilumas, o 5 % masės nuostoliai stebimi temperatūrų intervale tarp 317 ir 444 °C.

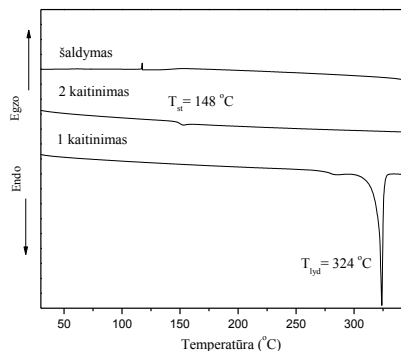
**3.1.1 lentelė.** Terminės junginių **3-6** charakteristikos

Junginys	$T_{\text{lyd}}$ , °C	$T_{\text{st}}^*$ , °C	$T_{\text{kr}}$ , °C	$T_{\text{des-5\%}}$ , °C
<b>3</b>	357	193	265	422
<b>4</b>	293, 303	-	216	444
<b>5</b>	199	99	-	317
<b>6</b>	324	148	-	395
<b>7</b>	-	218	-	353
<b>8</b>	-	90	-	413

\* II kaitinimo metu

Susintetinti junginiai **3-6** išskirti kaip kristalinės medžiagos, tačiau junginiai **3**, **5** ir **6** gali būti transformuojamos į amorfinę būseną išgarinant tirpiklį iš plono medžiagos tirpalo sluoksnio arba atšaldant lydalą, kaip tai vyksta DSK eksperimentų metu. Kaip pavyzdys 3.1.1 paveiksle pateikiamos junginio **6** DSK termogramos.



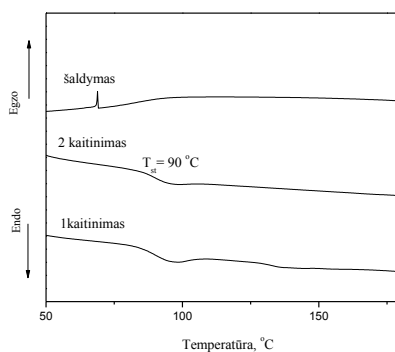


**3.1.1 pav.** Junginio **6** DSK termogramos (kaitinimo greitis – 10 °C/min)

Junginio **4** pirmojo kaitinimo DSK termogramoje užfiksuotos dviejų polimorfinių atmainų kristalų endoterminės lydymosi smailės, esant 293 ir 303 °C temperatūrai. Antro kaitinimo metu užfiksuota, kad 216 °C temperatūroje bandinys išsikristalina, bei išsilydo esant 293 °C ir 303 °C temperatūrai.

Junginių **5** ir **6** DSK pirmojo kaitinimo termogramoje užfiksuotas endoterminis lydymosi pikas atitinkamai ties 199 ir 324 °C. Šaldant bandinius jie amorfizuojasi, t.y. stiklėja esant atitinkamai 99 ir 148 °C. Junginių **5** ir **6** stiklas morfologiškai stabilus, nes toliau kaitinant bandinį neužfiksuoti kiti morfologiniai ar faziniai virsmai.

Junginiai **7** ir **8** išskirti kaip amorfinės medžiagos. Šie spiro dariniai (**7** ir **8**) gali sudaryti morfologiškai stabilius sluoksnius. DSK tiek pirmo, tiek antro kaitinimo metu fiksuojamas tik  $T_{st}$  signalas, o stiklėjimo temperatūros atitinkamai yra 218 ir 90 °C. Matyti, kad junginio **8** su ilgomis ir lanksčiomis etoksi grandinėėmis prijungtomis 3'- ir 6'- spiro(floureno-9,9'-ksanteno) padėtyse stiklėjimo temperatūra yra žymiai mažesnė, nei junginio **3** su metoksi pakaitais atitinkamose padėtyse (3.1.2 pav.).



**3.1.2 pav.** Junginio **8** DSK termogramos (kaitinimo greitis – 10 °C/min).

Galima pastebėti, kad spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai geba sudaryti morfologiškai stabilius sluoksnius.

Elektroninės spektroskopijos tikslas yra fiksuoti elektronų pasiskirstymo molekulėje pokyčius po elektromagnetinės spinduliuotės poveikio. UV spektruose registruojami elektronų šuoliai. Užrašius elektromagnetinės spinduliuotės ultravioletinės srities sugerties spektrus, galima įvertinti įvairių krūvininkus transportuojančių medžiagų  $\pi$  elektronų konjugacijos efektyvumą. Kuo didesnis sugerties maksimumo batochrominis poslinkis, t.y. kuo mažiau reikia energijos  $\pi \rightarrow \pi^*$  virsmui, tuo efektyvesnė konjugacija.

Užrašyti junginių **3-8** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4}$  M) bei plėvelių UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai, gauti rezultatai pateikti 3.1.2 lentelėje.

**3.1.2 lentelė.** Junginių **3-8** absorbcijos ir fluorescencijos maksimumų bangų ilgiai, kvantinės išeigos, tripletinės energijos.

Junginys	Tirpale				Plėvelėje				$E_T$ , eV
	$\lambda_{abs}$ , nm	$\lambda_{fl}$ , nm	QE, %	SP, nm	$\lambda_{abs}$ , nm	$\lambda_{fl}$ , nm	QE, %	SP, nm	
<b>3</b>	298, 355	385, 393	94	30	300, 355	384, 400, 507	24	29	2,34
<b>4</b>	304, 350	400, 416	89	50	306, 355	412, 427	14	57	2,33
<b>5</b>	311, 334	365, 375, 395	94	41	313, 336	365, 382, 400, 532	26	29	-
<b>6</b>	281, 352	436	14	84	283, 353	421	11	68	2,48
<b>7</b>	298, 353	384	92	31	298, 355	392	3	37	2,39
<b>8</b>	298, 353	383, 392	93	30	298, 355	383, 396	14	28	2,32

$\lambda_{abs}$  – absorbcijos maksimumas;  $\lambda_{fl}$  – fluorescencijos maksimumas; QE – kvantinis efektyvumas; SP – Stokso poslinkis;  $E_T$  – tripletinė energija.

Susintetintų junginių **3-8** tiek praskiestų tirpalų THF, tiek amorfinių sluoksnių absorbcijos spektrai yra panašaus pobūdžio, su nedideliu absorbcijos maksimumų poslinkiu plėvelėse į ilgesnių bangų pusę (3.1.3 pav.). Stokso poslinkio vertės priklauso nuo prijungtų fragmentų 2- ir 7- padėtyse.

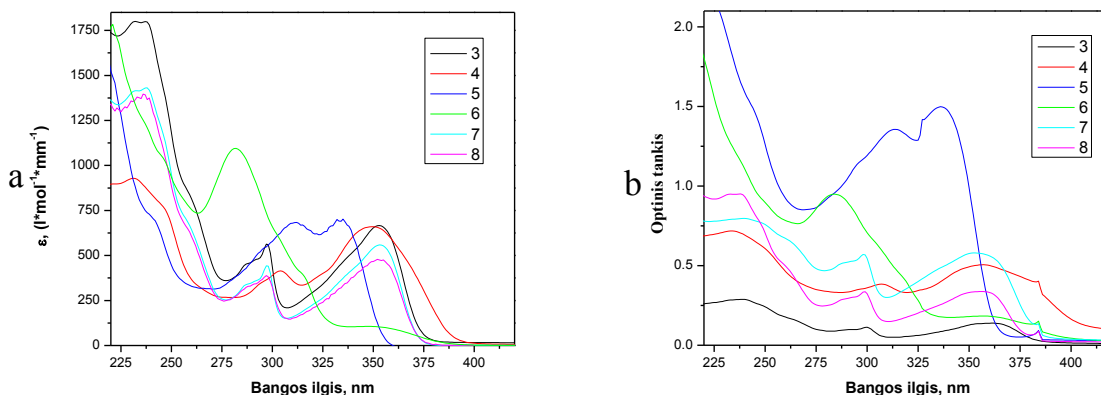
Praskiestuose THF tirpaluose junginių **3-8** absorbcijos maksimumai  $\lambda_{abs}$  išsidėsto 298–355 nm bangų ilgių intervale. Susintetintų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių UV spektrų profilis priklauso nuo fragmentų prijungtų 2- ir 7- padėtyse.

2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisti-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai **3**, **7** ir **8**, su atitinkamai metoksi-, hidroksi-, 2-(2-etoksi-etoksi)etil- pakaitais 3', 6' padėtyse, spektrų pobūdis identiškas ir absorbcijos maksimumai registruojami esant atitinkamai ties 298 ir 353-355 nm. Pirmasis maksimumas priskiriamas konjuguotos SFX struktūros chromoforų perėjimu ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) į sužadintą būseną, o antrasis atsiranda dėl elektronų perėjimo 2- ir 7- padėtyse prijungtuose 3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il-fragmentuose. Analogiškai kaip ir literatūroje aprašytu atveju, kur prie SFX fragmento 2- ir 7- padėtyse prijungti difenilamino fragmentai [14].

Junginio **4** absorbcijos spektro pobūdis panašus į junginio **3**, o absorbcijos maksimumai fiksuojami ties 304 ir 350 nm. Lyginant su junginio **3** absorbcijos spektru stebimas absorbcijos krašto (pradžios) bathochrominis poslinkis. Šis poslinkis atsiranda dėl to, kad junginio **3** atveju karbazolo fragmentas 2- ir 7- spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmento padėtyse prijungtas per 9-tą, o junginio **4** atveju per 3-čią padėtį, dėl to junginio **4**  $\pi$ -konjuguotų dvigubų ryšių sistema efektyvesnė, nei junginio **3** ir stebimas absorbcijos juostos pradžios bathochrominis poslinkis.

Junginio **6** su 9,9-dimetilakridin-10-il-pakaitais 2- ir 7- SFX padėtyse absorbcijos spektro pobūdis panašus į junginio **3**, o absorbcijos maksimumai fiksuojami ties 281 ir 352 nm. Lyginant su junginio **3** absorbcijos spektru stebimas absorbcijos maksimumo esančio ties 281 nm, kuris siejamas su konjuguotos SFX struktūros chromoforų perėjimu ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) į sužadintą būseną intensyvumo padidėjimas. Matyti, kad junginių **3** ir **6** absorbcijos maksimumas ilgesnėse bangose, kuris siejamas su elektronų perėjimu 9,9-dimetilakridin-10-il-fragmentuose, beveik sutampa.

Junginio **5** su 4-fluorfenilpakaitais 2-, 7- SFX fragmento padėtyse absorbcijos spektro pobūdis kitoks nei junginio **3**, o absorbcijos maksimumai fiksuojami atitinkamai ties 311 ir 334 nm.

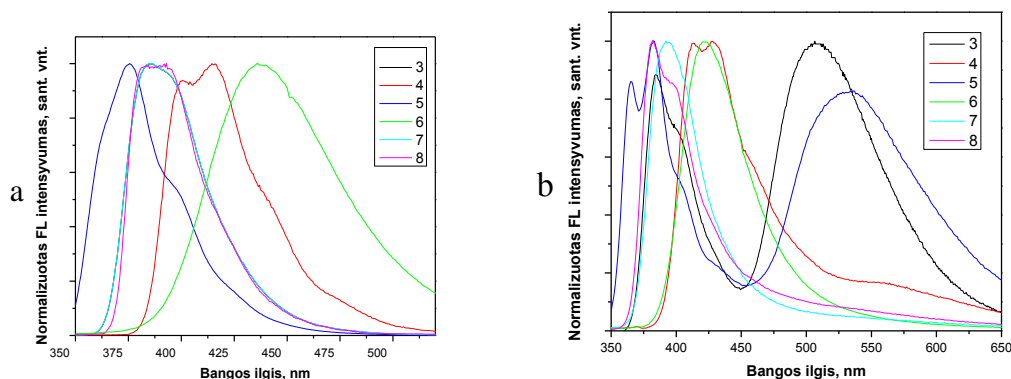


**3.1.3 pav.** Junginių **3–8** absorbcijos praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4}$  M) (a) ir plėvelių (b) spektrai

Junginių **3–8** praskiestų tirpalų THF ir plėvelių fluorescencijos spektrai pateikti 3.1.4 pav. Šių junginių praskiestų tirpalų THF fluorescencijos maksimumai  $\lambda_{fl}$  išsidėsto bangos ilgių intervale nuo 365 iki 436 nm. Junginių **3–8** emisijos savybės priklauso nuo pakaitų esančių 2-, 7- SFX fragmento padėtyse. Visų junginių, išskyrus junginį **6**, plėvelių fluorescencijos spektruose matomas nežymus emisijos maksimumų poslinkis į ilgesnių bangu pusę. (3.1.4 b pav.)

Junginio **6** praskiesto tirpalo THF fluorescencijos spektre, lyginant su plėvelės spektru, matomas emisijos maksimumo bathochrominis poslinkis. Šis poslinkis gali būti siejamas su solvatochromizmo reiškiniu. [59, 60].

Junginių **3** ir **5** plėvelių emisijos spektruose matomi nauji emisijos maksimumai atitinkamai ties 507 ir 532 nm, kurie atsiranda dėl eksimerų susidarymo, nulemto molekulių tarpusavio sąveikos.



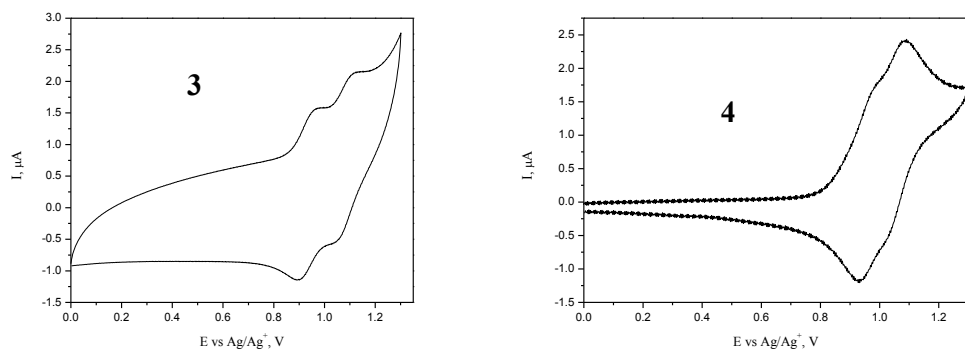
**3.1.4 pav.** Junginių **3–8** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4}$  M) (a) ir plėvelių (b) spektrai fluorescencijos spektrai ( $\lambda_{\text{suž}} = 310$  nm)

Tačiau junginį **8**, su ilgomis ir lanksčiomis etoksi grandinėmis, 3', 6' padėtyse, lyginant su junginiu **3** turinčiu metoksi pakaitus, plėvelės fluorescencijos spektre naujas emisijos maksimumas ilgesnėse bangose nefiksuoja. Taip yra todėl, kad ilgų, lanksčių etoksi grandinių prijungimas efektyviai sumažina molekulių tarpusavio sąveiką.

Išmatuotas junginių **3–8** tirpalų bei plėvelių kvantinis efektyvumas. Kaip ir galima buvo tikėtis atlikus spiro(floureno-9,9'-ksanteno) junginių literatūros analizę, susintetinti junginiai pasižymėjo ypač aukštu kvantiniu efektyvumu (QE). Šių junginių QE tirpale siekia net 94 %, o plėvelėse 26 % (3.1.2 lent.).

Užrašyti susintetintų junginių **3–8** praskiestų tirpalų THF fosforescencijos spektrai, 77 K temperatūroje. Iš gautų spektrų apskaičiuotos tripletinės būsenos  $E_T$  vertės, kurios pateiktos 3.1.2 lentelėje. Junginio **5** fosforescencijos maksimumo šiomis sąlygomis užfiksuoti nepavyko. Junginių **3–4** ir **6–8** tripletinės energijos  $E_T$  vertės yra 2,32–2,48 eV.

Junginių **3–8** elektrocheminės charakteristikos nustatytos ciklinės voltamperometrijos metodu, naudojant feroceno standartą. Gauti junginiai **3–8** elektrochemiškai stabilūs, jų voltamperogramose stebimas grįžtamas oksidacijos-redukcijos procesas. Kaip pavyzdžiai pateikiamos junginių **3** ir **4** voltamperogramos (3.1.5 pav.).



**3.1.5 pav.** Junginių **3** ir **4** voltamperogramos.

Iš voltamperogramų nustačius junginių oksidacijos potencialus buvo apskaičiuotos jonizacijos potencialų  $I_p(CV)$  ir elektroninio giminingumo  $E_A(CV)$  reikšmės [61, 62]. Gauti rezultatai pateikti 3.1.3 lentelėje.  $I_p(CV)$  reikšmės išsidėsto intervale nuo 5,55 iki 6,17 eV, o  $E_A(CV)$  – nuo –2,71 iki –1,70 eV. Iš gautų duomenų matyti, kad junginiui **4**, kur 2-, 7- padėtyse prie 3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) prijungtas 9-etilkarbazol-3-il-pakaitas, reikalinga mažesnė energija, kad elektronas įgautų dalelės jonizacijai pakankamą kinetinę energiją, nei junginiui **3** su 3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il-pakaitu atitinkamose padėtyse. Šie rezultatai koreliuoja su UV spektrų duomenimis. Junginiui **6**, kur 2-, 7- padėtyse prijungtas 9,9-dimetilakridinas, lyginant su junginiais **3** ir **4**, pasižymi mažesne jonizacijos potencialo verte. Junginio **5** su fluorfenilpakaitais, didelį jonizacijos potencialą nulemia stipriai elektroneigiamas fluoro atomas, dėl kurio pakinta  $\pi$  elektronų išsidėstymas molekulėje ir jie lokalizuojasi dideliu tankiu aplink fluoro atoma, dėl to reikalinga didesnė energija, kad elektronas įgautų dalelės jonizacijai pakankamą energiją.

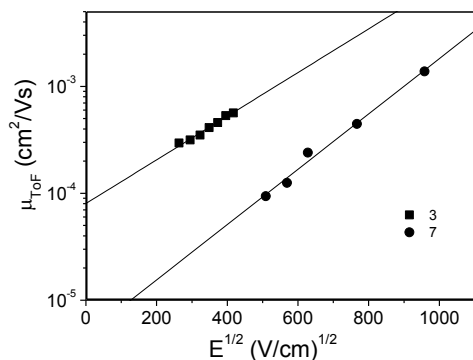
Junginių **3**, **7** ir **8** su 3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il-fragmentais 2-, 7- spiro(floureno-9,9'-ksanteno) padėtyse, kurie tarpusavyje skiriasi tik pakaitais 3' ir 6' padėtyse – jonizacijos potencialo bei elektroninio giminingumo reikšmės artimos. Šių junginių hidroksi ar skirtingo ilgio alkiloksipakaitai įtakoja junginių **3**, **7** ir **8** elektrochemines savybes.

**3.1.3 lentelė.** Junginių **3–6** elektrocheminiai parametrai

Junginys	$E_{pr. vs Fc}$ , V	$E_g^{opt}$ <sup>a</sup> , eV	$I_p(CV)$ <sup>b</sup> , eV	$E_A(CV)$ <sup>c</sup> , eV
<b>3</b>	0,72	3,29	5,82	-2,53
<b>4</b>	0,59	3,13	5,69	-2,56
<b>5</b>	1,07	3,46	6,17	-2,71
<b>6</b>	0,45	3,85	5,55	-1,70
<b>7</b>	0,58	3,33	5,68	-2,35
<b>8</b>	0,65	3,33	5,75	-2,42

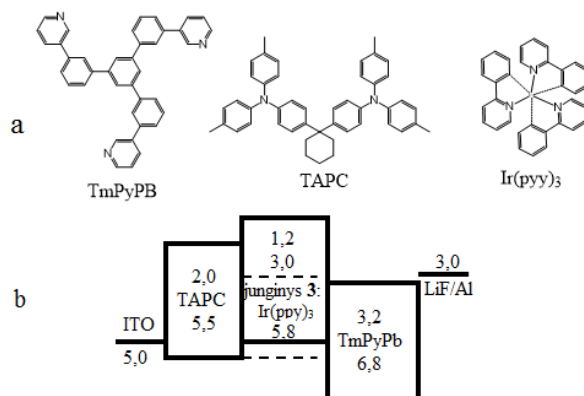
<sup>a</sup> Draustinės juostos plotis  $E_g^{opt}$ , nustatytas iš absorbcijos juostos krašto; <sup>b</sup>  $I_p(CV) = 5,1 + E_{pr. vs Fc}$ ; <sup>c</sup>  $E_A(CV) = -(I_p(CV) - E_g^{opt})$ .

Lėkio trukmės metodu ištirtos junginių **3** ir **7** krūvininkų pernašos savybės. Junginio **3** ir **7** amorfinio sluoksnio skylių dreifinio judris siekia atitinkamai  $5,5 \cdot 10^{-4}$  ir  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  esant  $1,6 \cdot 10^4$  ir  $1 \cdot 10^6 \text{ V/cm}$  elektros lauko stipriui (3.1.6 pav.). Kambario temperatūroje šio junginio skylių dreifiniui judriui būdinga linijinė priklausomybė nuo kvadratinės elektrinio lauko šaknies.



**3.1.6 pav.** Junginių **3** ir **7** amorfinių sluoksnių skylių dreifinio judrio priklausomybė nuo elektros lauko stiprio.

Junginys **3** buvo panaudotas kaip matrica, kuriant fosforescencinį šviestuką. Tokioms medžiagoms keliami keli pagrindiniai reikalavimai – matricos tripletinė energija ( $E_T$ ) turi būti mažesnė už emiterio  $E_T$ , siekiant išvengti energijos perdavimo iš emiterio atgal į matricą, geros krūvininkų pernašos savybės bei tinkamos HOMO ir LUMO reikšmės, aukštas terminis bei morfologinis stabilumas užtikrinantis prietaiso ilgaamžiškumą. Junginys **3** pasižymi visomis reikiamomis savybėmis. Panaudojant šį junginį kaip matricą, buvo sukurtas fosforescencinis šviestukas, kurio struktūra: ITO/TAPC (40nm)/junginys **3**: 8% Ir(ppy)<sub>3</sub> (30nm)/TmPyPb (50nm)/ LiF (0,5nm)/Al (130nm) (3.1.7 pav.) Gauto šviestuko charakteristikos pateiktos 3.1.4 lentelėje.



**3.1.7 pav.** Naudotų medžiagų struktūra (a) ir fosforescencinio šviestuko sandara (b).

4,4'-cikloheksiliden-di-[N,N-di-(4-metilfenil)benzenaminas] (**TAPC**) buvo naudojamas kaip elektronų blokavimo ir efektyvų skylių injektavimą užtikrinantis sluoksnis. Šias **TAPC** savybes

nulemia HOMO ir LUMO lygmenų energija – žema LUMO vertė užtikrina elektronų blokavimą, o **TAPC** ir junginio **3** HOMO lygmenų suderinamumas nulemia efektyvų skylių injektavimą į junginio **3** sluoksnį. Iridžio kompleksas **Ir(ppy)<sub>3</sub>**, buvo naudojamas kaip emituojanti medžiaga. **Ir(ppy)<sub>3</sub>** tripletinė energija  $E_T$  – 2,54 eV, o junginio **3** – 2,34 eV, kuri yra mažesnė už emiterio. Kaip elektronus transportuojantis sluoksnis naudotas 1,3,5-tri-(piridin-3-il-fenil)benzenas (**TmPyPB**), kuris taip pat atlieka skylių blokavimo funkciją.

**3.1.4 lentelė.** Fosforescencinio šviestuko charakteristikos

$\lambda_{\max}$ (nm)	$V_{\text{is}}$ (V)	EQE <sub>max</sub> (%)	$\eta_{\text{p}}^{\max}$ (Lm/W)	$\eta_{\text{I}}^{\max}$ (cd/A)	1000 cd/m <sup>2</sup>		
					EQE (%)	$\eta_{\text{p}}$ (Lm/W)	$\eta_{\text{I}}$ (cd/A)
523	4	3,56	10,1	13	3,38	12,4	5,26

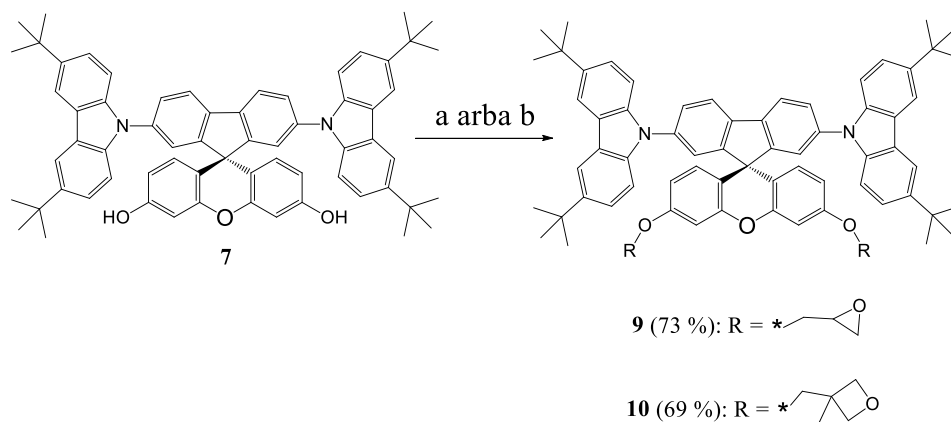
$\lambda_{\max}$  – fosforescencijos maksimumas;  $V_{\text{is}}$  – įsijungimo įtampa; EQE – išorinis kvantinis efektyvumas;  $\eta_{\text{p}}$  – galios efektyvumas,  $\eta_{\text{I}}$  – srovės efektyvumas.

Pagamintas fosforescencinis šviestukas skleidė žalią šviesą, emisijos spektro maksimumas 523 nm – tipinis Ir(ppy)<sub>3</sub>. Šiam šviestukui taip pat būdinga žema įsijungimo įtampa  $V_{\text{is}}$  – 4 V, o išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) siekė 3,56 %, galios ( $\eta_{\text{p}}^{\max}$ ) bei srovės efektyvumas ( $\eta_{\text{I}}^{\max}$ ) atitinkamai 10,1 Lm/W, 13 cd/A.

### 3.2 Spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) fragmentą turinčių monomerų sintezė, savybės ir polimerizacijos tyrimas

Prijungus 3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il-pakaitus į 2-, 7- spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) fragmento padėtis gautas aukštu skylių dreifiniu judriu bei stabilia amorfine būseną pasižymintis, mėlyną šviesą emituojantis junginys **7**. Šis junginys turintis aktyvias hidroksgrupes gali būti panaudojamas reaktyvių funkcines grupes turinčių monomerų sintezei. Organiniai puslaidininkiai turintys reaktyvias funkcines grupes (puslaidininkiniai monomerai) reikalingi netirpių elektroaktyvių sluoksnių gavimui, kurie naudojami ruošiant daugiasluoksnius optoelektroninius prietaisus. Labai patogus netirpių sluoksnių gavimo būdas yra tinklinimas.

Darbo metu susintetinti nauji reaktyvias oksiranil- ir oksietanilgrupes turintys 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisti-spiro(fluoreno-9,9'-ksanteno) dariniai **9-10**. (3.2.1 schema). Junginiui **7** reaguojant su 2-(chlormetil)oksiranu, panaudojus kalio šarmą ir benziltrimetilamonio chloridą, gautas junginys **9**. Junginys **10** gautas junginiui **7** reaguojant su 3-brometil(3-metoksietanu) panaudojant natrio hidridą.



**3.2.1 schema.** Junginių **9-10** sintezės schema. a – 2-(chlorometil)oksiranas, F ir benziltrimetilamonio chloridas; b – 3-brometil(3-metoksietanas), natrio hidridas.

Gauti junginiai yra tirpūs įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip acetonas, chloroformas, tetrahidrofuranas. Gautų junginių struktūros patvirtintos  $^1\text{H}$  BMR, IR spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais.

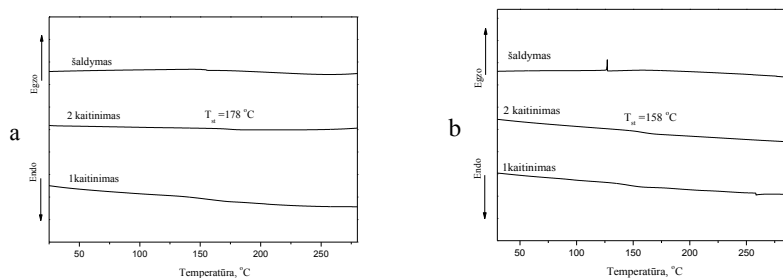
Ištirtos susintetintų monomerų terminės charakteristikos (3.2.1 lentelė). Termogravimetrinės analizės (TGA) metodu nustatyta, kad susintetintiems junginiams **9-10** būdinga vienos stadijos terminė destrukcija bei aukštas terminis stabilumas, o 5 % masės nuostoliai stebimi temperatūrų intervale tarp 320 ir 385 °C. Nustatyta, kad junginys **9**, su funkcinėmis oksiranilgrupėmis, pasižymi aukštesne  $T_{\text{des-5\%}}$ .

**3.2.1 lentelė.** Terminės junginių **9-10** charakteristikos

Junginys	$T_{\text{st}}^*$ , °C	$T_{\text{des-5\%}}$ , °C
<b>9</b>	178	385
<b>10</b>	158	320

\* II kaitinimo metu

Susintetinti skirtingas funkcinės grupės turintys 2,7-di(3,6-di-*tert*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisti-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) monomerai išskirti kaip amorfinės medžiagos. Šie spiro dariniai **9-10** sudaro morfologiškai stabilius sluoksnius. DSK tiek pirmojo, tiek antro kaitinimo metu fiksuojamas stiklėjimo temperatūros signalas, atitinkamai 175 ir 158 °C temperatūroje. (3.2.1 pav.)



**3.2.1 pav.** Junginių **9** (a) ir **10** (b) DSK termogramos (kaitinimo greitis – 10 °C/min).



Užrašyti susintetintų junginių **9**, **10** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4}$  M) UV absorbcijos ir fluorescencijos spektrai. Absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumų bangų ilgių vertės pateiktos 3.2.2 lentelėje. Palyginimui pateiktas modelinio junginio **3** absorbcijos ir fluorescencijos spektrų maksimumų vertės.

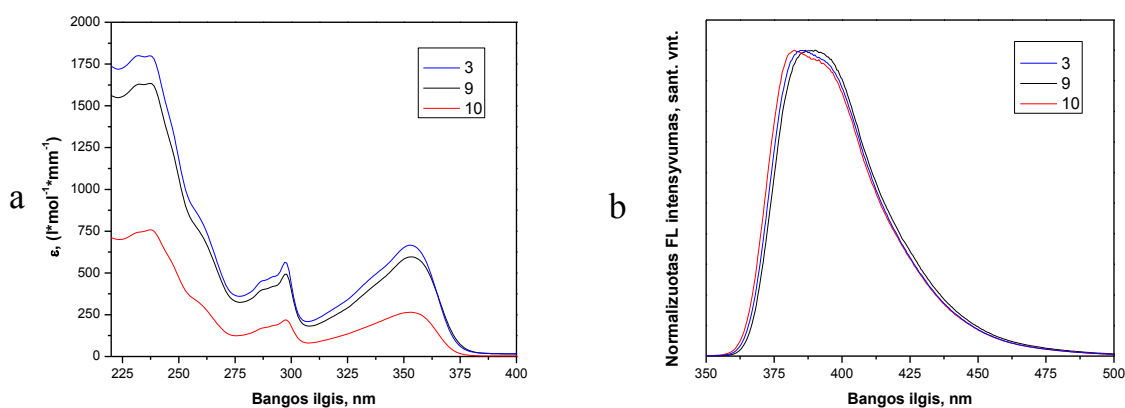
**3.2.2 lentelė.** Junginių **3**, **9**, **10** absorbcijos ir fluorescencijos maksimumų bangų ilgiai

Junginys	$\lambda_{abs}$ , nm	$\lambda_{fl}$ , nm
<b>3</b>	298, 353	384
<b>9</b>	298, 353	390
<b>10</b>	298, 353	381

$\lambda_{abs}$  – absorbcijos maksimumas;  $\lambda_{fl}$  – fluorescencijos maksimumas;

Junginių **9**, **10** praskiestų tirpalų THF absorbcijos bei fluorescencijos spektrai pateikti 3.2.2 pav. Susintetintų monomerų turinčių skirtingas reaktyvias funkcines grupes **9**, **10** absorbcijos spektrų pobūdis identiškas ir sugerties maksimumai registruojami esant tam pačiam bangos ilgiui kaip ir junginio **3**, su metoksigrupėmis 3',6' padėtyse SFX darinyje, atitinkamai ties 298 ir 353 nm. Pirmasis maksimumas siejamas su konjuguotos SFX struktūros chromoforų perėjimu ( $\pi \rightarrow \pi^*$ ) į sužadintą būseną, o antrasis atsiranda dėl elektronų perėjimo 3,6-di-*tert*-butilkarbazol-9-il-fragmentuose.

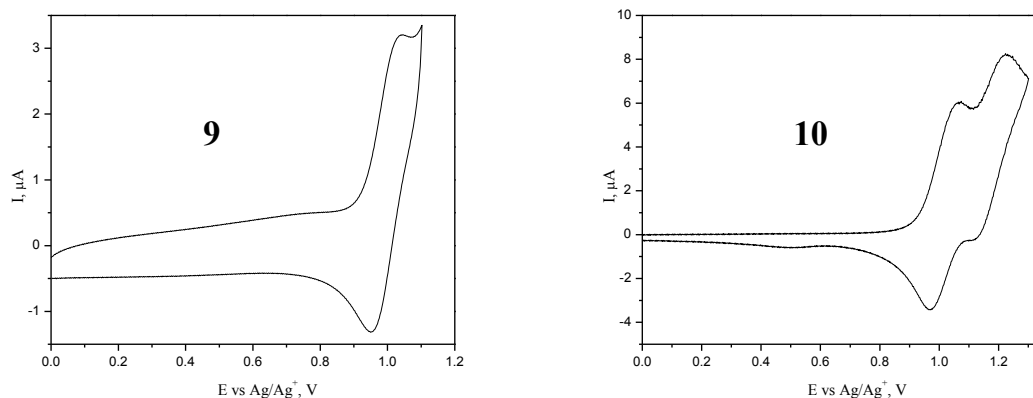
Monomerų **9**, **10** fluorescencijos spektrų pobūdis vienodas, o fluorescencijos maksimumai  $\lambda_{fl}$  fiksuojami artimam bangos ilgiui bangos ilgiui, atitinkamai ties 390–381 nm. Matyti, kad funkcinės grupės nedaro įtakos šių spiro darinių optinėms savybėms.



**3.2.2 pav.** Junginių **9**, **10** praskiestų THF tirpalų ( $10^{-4}$  M) absorbcijos (a) ir fluorescencijos (b) spektrai ( $\lambda_{suž} = 310$  nm).

Junginių **9**, **10** elektrocheminės charakteristikos nustatytos ciklinės voltamperometrijos metodu. Palyginimui naudotas feroceno standartas, kurio  $E_{pr}^{Fc} = 0,23$  V (**9**),  $E_{pr}^{Fc} = 0,36$  V (**10**). Gauti junginiai

**9**, **10** elektrochemiškai stabilūs, jų voltamperogramose stebima grįžtama oksidacija-redukcija. Junginių **9** ir **10** voltamperogramos pateikiamos 3.2.3 pav.



**3.2.3 pav.** Junginių **9** ir **10** voltamperogramos.

Iš voltamperogramų nustačius junginių oksidacijos potencialus buvo apskaičiuotos jonizacijos potencialų  $I_{p(CV)}$  ir elektroninio giminingumo  $E_{A(CV)}$  reikšmės. Gauti rezultatai pateikti 3.2.3 lentelėje. Junginių **9**, **10**  $I_{p(CV)}$  reikšmės atitinkamai – 5,80 ir 5,77 eV, o  $E_{A(CV)}$  – -2,50 ir -2,45 eV. Iš gautų duomenų galima matyti, kad monomerų **9**, **10** jonizacijos potencialo bei elektroninio giminingumo reikšmės labai artimos. Iš to galima daryti išvada, kad skirtingos reaktyvios funkcinės grupės 3' ir 6' 2,7-di(3,6-di-*tert*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisto-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) padėtyse šiuo atveju nenulemia junginių **9**, **10** elektrocheminių savybių.

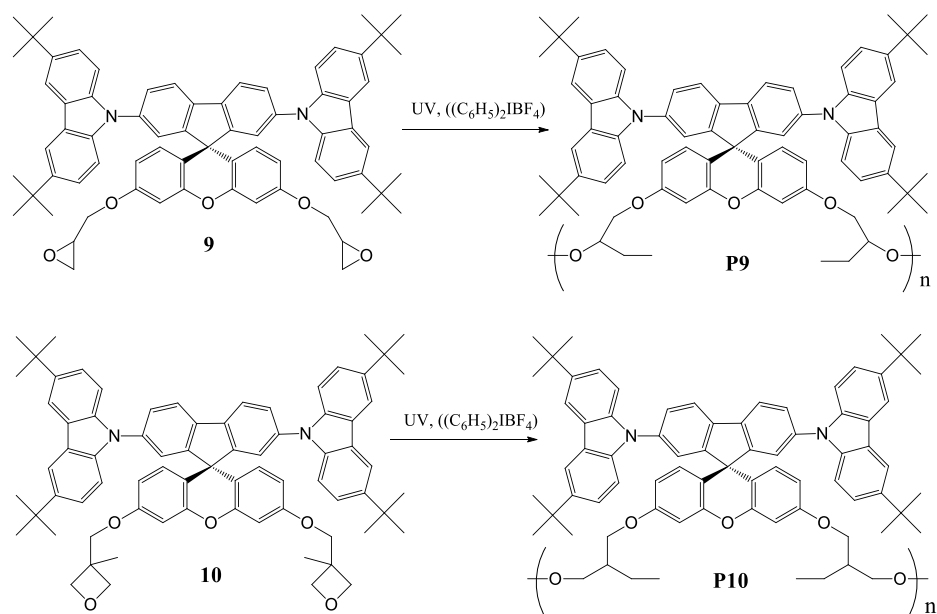
**3.2.3 lentelė.** Junginių **9–10** elektrocheminiai parametrai

Junginys	$E_{pr. vs Fc}, V$	$E_g^{opt}{}^a, eV$	$I_{p(CV)}{}^b, eV$	$E_{A(CV)}{}^c, eV$
<b>9</b>	0,70	3,30	5,80	-2,50
<b>10</b>	0,67	3,32	5,77	-2,45

<sup>a</sup> Draustinės juostos plotis  $E_g^{opt}$ , nustatytas iš absorbcijos juostos krašto; <sup>b</sup>  $I_{p(CV)} = 5,1 + E_{pr. vs Fc}$ ;

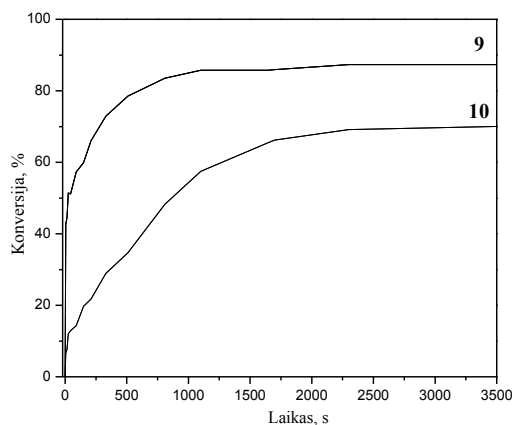
<sup>c</sup>  $E_{A(CV)} = -(I_{p(CV)} - E_g^{opt})$ .

Atlikta susintetintų monomerų (**9**, **10**) su reaktyviomis funkcinėmis oksiranil- bei oksietanilgrupėmis fotopolimerizacija, inicijuota difeniljodonio tetrafluorboratu (6 mol% /monomero) (3.2.2 schema). Bandiniai švitinti UV spindulių šaltiniu 58 min.



**3.2.2 schema.** Monomerų **9** ir **10** fotopolimerizacija.

Junginių **9**, **10** funkcinių grupių konversijai nustatyti naudotas IR spektroskopijos metodas, registruojant funkcinių oksiranil- bei oksietanilgrupių absorbcijos intensyvumo sumažėjimą atitinkamai ties  $710$  ir  $840\text{ cm}^{-1}$ . Monomerų **9** ir **10** funkcinių grupių konversijos priklausomybė nuo švitinimo trukmės pateikta 3.2.4 pav. Matyti, jog reakcijos vyksta dideliu greičiu, jau po 10 min švitinimo UV spinduliais funkcinių oksiranilgrupių (**9**) konversija siekia 80 %, o oksietanilgrupių (**10**) – 38 %, o po 58 min – atitinkamai 87 % ir 70 % . Matyti, kad fotopolimerizacijos reakcijose oksietanilgrupė yra mažiau reaktivi nei oksiranilgrupė.



**3.2.4 pav.** Monomerų **9** ir **10** funkcinių grupių konversijos priklausomybė nuo švitinimo trukmės

Po reakcijos gauti produktai ekstrahuoti verdančiu tetrahidrofuranu. Produktų tirpios frakcijos tetrahidrofurane molekulinė masė buvo nustatyta gelchromatografijos metodu, kaip eliuentą naudojant tetrahidrofuraną, kalibracijai naudojant polistireno standartą. Nustatyta, kad **P9** vidutinė

skaitinė molekulinė masė (Mn) – 3449 g/mol, o vidutinė masinė molekulinė masė (Mw) – 3769 g/mol, atitinkamai **P10** Mn – 2137 g/mol, o Mw – 2246 g/mol (3.2.4 lent.).

**3.2.4 lentelė.** Oligomerų **P9–P10** molekulinės masės

<b>Junginys</b>	<b>Mn</b>	<b>Mw</b>	<b>Polimerizacijos laipsnis</b>
<b>P9</b>	3449	3761	3
<b>P10</b>	2137	2246	2

Mn – vidutinė skaitinė molekulinė masė; Mw – vidutinė masinė molekulinė masė.

Matyti, kad gauti produktai **P9** ir **P10** – spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentą turintys oligomerai. Atlikus monomerų **9** ir **10** fotopolimerizaciją gauti atitinkamai trimeras – **P9** bei dimeras **P10**. Tokį mažą polimerizacijos laipsnį galėjo lemti sąlyginai didelės, erdvėje orientuotos monomerų **9-10** molekulės. Tokia erdvinė monomerų struktūra apsunkina aktyviojo centro perdavimą bei polimero grandinės augimą. Tikėtina, kad šią problemą galima išspręsti prijungiant reaktyvias funkcines grupes prie spiro(floureno-9,9'-ksanteno) fragmentų liaunomis (pvz. alkil) grandinėlėmis.

## IŠVADOS

1. Susintetinti nauji mažamolekuliai spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai:
  - Turintys 3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il-, 9-etilkarbazol-3-il-, 4-fluorfenil-, 9,9-dimetilakridin-10-il-pakaitus 2-, 7- padėtyse.
  - 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeisti-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai su metoksi-, hidroksi-, 2-(2-etoksi-etoksi)etil- pakaitais bei monomerai su funkcinėmis oksiranil- ir oksietanilgrupėmis.
2. Susintetinti junginiai termiškai stabilūs, jų terminės destrukcijos pradžios temperatūros yra intervale 317-444 °C. Šie junginiai sudaro molekulinis stiklus, jų stiklėjimo temperatūros yra nuo 90 iki 218 °C.
3. Susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai sugeria spinduliuotę iki 355 nm ilgio bangų. Nustatyti susintetintų darinių optiniai energetinių lygmenų tarpai išsidėsto 3,13-3,85 eV intervale.
4. Susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai išspinduliuoja energiją ultravioletinės bei regimosios šviesos srityse, o jų emisijos maksimumai išsidėsto nuo 375 iki 436 nm praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose ir nuo 365 iki 532 nm plėvelėse. Spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių fluorescencijos kvantinės išėigos praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose yra nuo 14 iki 94 %, o plėvelėse nuo 2 iki 26 %. Susintetintų darinių praskietų tetrahidrofurano tirpalų fosforescencijos, esant 77 K temperatūrai, maksimumai išsidėsto 499-534 nm, o tai atitinka 2,32-2,48 eV tripletinę energiją.
5. Visi susintetinti spiro(floureno-9,9'-ksanteno) dariniai elektrochemiškai stabilūs, o jonizacijos potencialų vertės išsidėsto intervale nuo 5,55 iki 6,17 eV, o elektroninio giminingumo vertės nuo -2,71 iki -1,70 eV.
6. Susintetintų spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinių kietų amorfinių sluoksnių skylių dreifiniai judriai siekia  $1,8 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  esant  $10^6 \text{ V/cm}$  elektros laukams.
7. 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-dimetoksi-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) darinys buvo panaudotas elektrofosforescuojančiame šviesos diode kaip matrica organiniam iridžio emiteriui. Sukurtas šviesos diodas pasižymėjo 4 V įsijungimo įtampa, srovės efektyvumu iki 13 cd/A ir išoriniu kvantiniu efektyvumu iki 3,56 %.
8. Susintetintų 2,7-di(3,6-di-*tret*-butilkarbazol-9-il)-3',6'-di-pakeistų-spiro(floureno-9,9'-ksanteno) monomerų su funkcinėmis oksiranil- ir oksietanilgrupėmis 3', 6' padėtyse, fotopolimerizacijos metu gauta 87 % oksiranilgrupių ir 70 % ksietanilgrupių konversija, gauti atitinkami trimerai ir dimerai.

## **PADĖKA**

Vadovei dr. J. Simokaitienei už visapusišką pagalbą, kantrybę, rūpestį, pasidalintą patirtį ir naudingus patarimus tiriamojo darbo metu.

Prof. J. V. Gražulevičiui už suteiktą galimybę dirbti jo grupėje, pagalbą bei naudingus patarimus.

Dr. D. Volinyuk už krūvininkų pernašos ir fotofizikinių savybių tyrimus.

Dr. L. Pečiulytei už terminę analizę.

Visiems grupės kolegoms už patarimus atliekant sintezę ir nuoširdų bendravimą.

## LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. ADHIKARI, R.M., et al. Ethynylphenyl-Linked Carbazoles as a Single-Emitting Component for White Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*, 2009, vol. 21, no. 19. pp. 4638-4644.
2. TANG, C.W. and VANSLYKE, S.A. Organic Electroluminescent Diodes. *Applied Physics Letters*, 1987, vol. 51, no. 12. pp. 913-915.
3. ADACHI, C., BALDO, M.A., THOMPSON, M.E. and FORREST, S.R. Nearly 100% Internal Phosphorescence Efficiency in an Organic Light-Emitting Device. *Journal of Applied Physics*, 2001, vol. 90. pp. 5048-5051.
4. KOO, J., et al. Flexible Bottom-Emitting White Organic Light-Emitting Diodes with Semitransparent Ni/Ag/Ni Anode. *Optics Express*, 2013, vol. 21, no. 9. pp. 11086-11094.
5. D'ANDRADE, B.W. and FORREST, S.R. White Organic Light-emitting Devices for Solid-state Lighting. *Advanced Materials*, 2004, vol. 16, no. 18. pp. 1585-1595.
6. LEE, H.W., et al. Blue Emitting Materials Based on Bispiro-Type Anthracene Derivatives for Organic Light Emitting Diodes. *Dyes and Pigments*, 2015, vol. 123. pp. 363-369.
7. JACOB, J., et al. Progress Towards Stable Blue Light-Emitting Polymers. *Current Applied Physics*, 2004, vol. 4, no. 2. pp. 339-342.
8. VAK, D., et al. Synthesis and Characterization of Spiro-Triphenylamine Configured Polyfluorene Derivatives with Improved Hole Injection. *Macromolecules*, 2006, vol. 39, no. 19. pp. 6433-6439.
9. HAN, C., et al. Xanthene-Based Phosphine Oxide Host with the Planar Multi-Insulating Structure for Efficient Electrophosphorescence. *Dyes and Pigments*, 2012, vol. 94, no. 3. pp. 561-569.
10. SALBECK, J., et al. Low Molecular Organic Glasses for Blue Electroluminescence. *Synthetic Metals*, 1997, vol. 91, no. 1. pp. 209-215.
11. TSENG, Y., et al. Stable Organic Blue-Light-Emitting Devices Prepared from Poly [Spiro (Fluorene-9, 9'-Xanthene)]. *Macromolecules*, 2005, vol. 38, no. 24. pp. 10055-10060.
12. ZHAO, J., et al. Harmonizing Triplet Level and Ambipolar Characteristics of Wide-Gap Phosphine Oxide Hosts Toward Highly Efficient and Low Driving Voltage Blue and Green PHOLEDs: An Effective Strategy Based on Spiro-Systems. *Chemistry of Materials*, 2011, vol. 23, no. 24. pp. 5331-5339.
13. ZHANG, S., et al. High Organosolubility and Optical Transparency of Novel Polyimides Derived from 2', 7'-Bis (4-Amino-2-Trifluoromethylphenoxy)-Spiro (Fluorene-9, 9'-Xanthene). *Materials Chemistry and Physics*, 2011, vol. 128, no. 3. pp. 392-399.

14. CHU, Z., et al. Synthesis of Spiro [Fluorene-9, 9'-Xanthene] Derivatives and their Application as Hole-Transporting Materials for Organic Light-Emitting Devices. *Synthetic Metals*, 2012, vol. 162, no. 7. pp. 614-620.
15. CHU, Z., et al. Synthesis of Dendritic Oligo-Spiro (Fluorene-9, 9'-xanthene) Derivatives with Carbazole and Fluorene Pendants and their Thermal, Optical, and Electroluminescent Properties. *Macromolecular Rapid Communications*, 2009, vol. 30, no. 20. pp. 1745-1750.
16. SUN, M., et al. Dimeric SFX Host Materials for Red, Green and Blue Phosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Synthetic Metals*, 2014, vol. 195. pp. 321-327.
17. XIE, L., et al. Unexpected One-Pot Method to Synthesize Spiro [Fluorene-9, 9'-Xanthene] Building Blocks for Blue-Light-Emitting Materials. *Organic Letters*, 2006, vol. 8, no. 13. pp. 2787-2790.
18. HUANG, W.Y. and HUANG, S. Sterically Encumbered Fluorene-Based Poly (Arylene Ether) s Containing Spiro-Annulated Substituents on the Main Chain. *Macromolecules*, 2010, vol. 43, no. 24. pp. 10355-10365.
19. JIANG, H., SUN, J., YUAN, K. and ZHANG, Q. Synthesis and Characterization of Novel Topology-Varied Compounds Based on Fluorene and Carbazole: Potential Host Materials for Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Synthetic Metals*, 2014, vol. 197. pp. 217-224.
20. QIAN, Y., et al. A New Spiro [Fluorene-9, 9'-Xanthene]-Based Host Material Possessing no Conventional Hole-and Electron-Transporting Units for Efficient and Low Voltage Blue PHOLED Via Simple Two-Step Synthesis. *Organic Electronics*, 2012, vol. 13, no. 11. pp. 2741-2746.
21. ZHAO, X., et al. A 3-Dimensional Spiro-Functionalized Platinum (II) Complex to Suppress Intermolecular P-p and PtPt Supramolecular Interactions for a High-Performance Electrophosphorescent Device. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, no. 32. pp. 3854-3856.
22. CHA, J., LEE, C. and GONG, M. All Fused Ring Spiro Host and Dopant Materials for Efficient Blue Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Dyes and Pigments*, 2015, vol. 120. pp. 251-257.
23. CHEN, H., et al. Spiro-Annulated Hole-Transport Material Outperforms NPB with Higher Mobility and Stability in Organic Light-Emitting Diodes. *Dyes and Pigments*, 2014, vol. 107. pp. 15-20.
24. SHIROTA, Y. and KAGEYAMA, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and their Applications in Devices. *Chemical Reviews*, 2007, vol. 107, no. 4. pp. 953-1010.
25. OU, C., et al. Dumbbell Effects of Solution-Processed Pyrene-Based Organic Semiconductors on Electronic Structure, Morphology and Electroluminescence. *Synthetic Metals*, 2015, vol. 200. pp. 135-142.
26. CARBAS, B.B., ASIL, D., FRIEND, R.H. and ÖNAL, A.M. A New Blue Light Emitting and Electrochromic Polyfluorene Derivative for Display Applications. *Organic Electronics*, 2014, vol. 15, no. 2. pp. 500-508.



27. CHEN, Q., et al. Spiro (Fluorene-9, 9'-Xanthene)-Based Porous Organic Polymers: Preparation, Porosity, and Exceptional Hydrogen Uptake at Low Pressure. *Macromolecules*, 2011, vol. 44, no. 20. pp. 7987-7993.
28. KIM, K., et al. Blue Light-Emitting OLED using New Spiro [Fluorene-7, 9'-Benzofluorene] Host and Dopant Materials. *Organic Electronics*, 2008, vol. 9, no. 5. pp. 797-804.
29. CHEN, C., et al. Doubly Ortho-Linked Quinoxaline/Diphenylfluorene Hybrids as Bipolar, Fluorescent Chameleons for Optoelectronic Applications. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, vol. 128, no. 34. pp. 10992-10993.
30. WONG, K., WANG, Z., CHIEN, Y. and WANG, C. Synthesis and Properties of 9, 9-Diarylfuorene-Based Triaryldiamines. *Organic Letters*, 2001, vol. 3, no. 15. pp. 2285-2288.
31. JEON, Y., KIM, J., LEE, C. and GONG, M. Blue Organic Light-Emitting Diodes using Novel Spiro [Fluorene-Benzofluorene]-Type Host Materials. *Dyes and Pigments*, 2009, vol. 83, no. 1. pp. 66-71.
32. MIYAURA, N., YAMADA, K. and SUZUKI, A. A New Stereospecific Cross-Coupling by the Palladium-Catalyzed Reaction of 1-Alkenylboranes with 1-Alkenyl Or 1-Alkynyl Halides. *Tetrahedron Letters*, 1979, vol. 20, no. 36. pp. 3437-3440.
33. KOTHA, S., LAHIRI, K. and KASHINATH, D. Recent Applications of the Suzuki-Miyaura Cross-Coupling Reaction in Organic Synthesis. *Tetrahedron*, 2002, vol. 58, no. 48. pp. 9633-9695.
34. SONOGASHIRA, K., TOHDA, Y. and HAGIHARA, N. A Convenient Synthesis of Acetylenes: Catalytic Substitutions of Acetylenic Hydrogen with Bromoalkenes, Iodoarenes and Bromopyridines. *Tetrahedron Letters*, 1975, vol. 16, no. 50. pp. 4467-4470.
35. ANDRIKAITYTE, E., et al. Synthesis and Properties of Triindole-Based Monomers and Polymers. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2014, vol. 590, no. 1. pp. 121-129.
36. LAZAUSKAITĖ, R. and GRAŽULEVIČIUS, J.V. Synthesis and Cationic Photopolymerization of Electroactive Monomers Containing Functional Groups. *Polymers for Advanced Technologies*, 2005, vol. 16, no. 8. pp. 571-581.
37. GRAZULEVICIUS, J. Charge-transporting Polymers and Molecular Glasses for Optoelectronic Applications. *Polymers for Advanced Technologies*, 2006, vol. 17, no. 9-10. pp. 694-696.
38. GRAZULEVICIUS, J., STROHRIEGL, P., PIELICHOWSKI, J. and PIELICHOWSKI, K. Carbazole-Containing Polymers: Synthesis, Properties and Applications. *Progress in Polymer Science*, 2003, vol. 28, no. 9. pp. 1297-1353.
39. JUSKELYTE, E., et al. Glass-Forming Hole-Transporting Carbazole-Based Hydrazone Monomers, Polymers, and Twin Compounds. *Reactive and Functional Polymers*, 2010, vol. 70, no. 2. pp. 81-87.

40. LENGVINAITE, S., et al. Polyethers Containing 2-Phenylindol-1-Yl Moieties as Host Materials for Light Emitting Diodes. *Synthetic Metals*, 2010, vol. 160, no. 15. pp. 1793-1796.
41. ŽEMAITAITIS, A. Polimerų Fizika Ir Chemija. *Kaunas: Technologija*, 2001.
42. SCHNABEL, W. Cationic Photopolymerization with the Aid of Pyridinium-type Salts. *Macromolecular Rapid Communications*, 2000, vol. 21, no. 10. pp. 628-642.
43. DAVIDSON, R.S. The Chemistry of Photoinitiators—some Recent Developments. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry*, 1993, vol. 73, no. 2. pp. 81-96.
44. YAĞCI, Y. and SCHNABEL, W. *Direct and Sensitized Photoinitiated Cationic Polymerization using Pyridinium Salts*. Wiley Online Library, 1994.
45. FRIEND, R., et al. Electroluminescence in Conjugated Polymers. *Nature*, 1999, vol. 397, no. 6715. pp. 121-128.
46. SHEATS, J.R., ANTONIADIS, H., HUESCHEN, M. and LEONARD, W. Organic Electroluminescent Devices. *Science*, 1996, vol. 273, no. 5277. pp. 884.
47. BHARATHAN, J. and YANG, Y. Polymer Electroluminescent Devices Processed by Inkjet Printing: I. Polymer Light-Emitting Logo. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 72, no. 21. pp. 2660-2662.
48. CHANG, S., et al. Dual-Color Polymer Light-Emitting Pixels Processed by Hybrid Inkjet Printing. *Applied Physics Letters*, 1998, vol. 73, no. 18. pp. 2561-2563.
49. VAK, D., et al. Blue Electroluminescence from Spiro-Configured Polyfluorene Derivatives with Hetero-Atoms. *Journal of Luminescence*, 2005, vol. 115, no. 3. pp. 109-116.
50. CARBAS, B.B. and ÖNAL, A.M. New Fluorene–xanthene-Based Hybrid Electrochromic and Fluorescent Polymers Via Donor–acceptor Approach. *Electrochimica Acta*, 2012, vol. 66. pp. 38-44.
51. S. Yoshida, T. Fujimori, N. Kato. 57915th ed. Japan patent: , 2007.
52. BANDYOPADHYAY, P. and BANERJEE, S. Spiro [Fluorene-9, 9'-Xanthene] Containing Fluorinated Poly (Ether Amide) s: Synthesis, Characterization and Gas Transport Properties. *European Polymer Journal*, 2015, vol. 69. pp. 140-155.
53. Grigalevičius S. Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008 *Organiniai Šviestukai*, pp. 36-37.
54. Undzėnas A. Organių junginių fotonikos pagrindai Vilnius: Vilniaus universitetas, 1999 *Organiniai Šviesos Diodai*, pp. 242-245.
55. Harwood L. M., Moody C. D. *Experimental Organic Chemistry: Principles and Practice*. Oxford: Blackwell, 1989.

56. XU, T., et al. Phosphorus (V) Porphyrins with Axial Carbazole-Based Dendritic Substituents. *Organic Letters*, 2007, vol. 9, no. 5. pp. 797-800.
57. TAKAHASHI, T., et al. Donor–acceptor-Structured 1, 4-Diazatriphenylene Derivatives Exhibiting Thermally Activated Delayed Fluorescence: Design and Synthesis, Photophysical Properties and OLED Characteristics. *Science and Technology of Advanced Materials*, 2014, vol. 15.
58. ALMANSA, C., MOYANO, A. and SERRATOSA, F. Perhydrotriquinacenic Hosts. 1. Synthesis, Complexation and Transport Properties of Tripodands of C<sub>3</sub> Symmetry. *Tetrahedron*, 1991, vol. 47, no. 30. pp. 5867-5876.
59. MARINI, A., MUNOZ-LOSA, A., BIANCARDI, A. and MENNUCCI, B. What is Solvatochromism?. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2010, vol. 114, no. 51. pp. 17128-17135.
60. REICHARDT, C. and WELTON, T. *Solvents and Solvent Effects in Organic Chemistry*. John Wiley & Sons, 2011.
61. CARDONA, C.M., et al. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*, 2011, vol. 23, no. 20. pp. 2367-2371.
62. RYBAKIEWICZ, R., et al. Electronic Properties of Semiconducting Naphthalene Bisimide Derivatives—ultraviolet Photoelectron Spectroscopy Versus Electrochemistry. *Electrochimica Acta*, 2013, vol. 96. pp. 13-17.