



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Gintarė Samulionytė

**Karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčių junginių
sintezė ir savybės**

Magistro darbas

Vadovė
Dr. Jūratė Simokaitienė

Kaunas, 2016

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**KARBAZOLO IR 1,2,3-TRIAZOLO FRAGMENTUS
TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ IR SAVYBĖS**

Magistro darbas

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovė

(parašas) Dr. Jūratė Simokaitienė

(data)

Recenzentas

(parašas) Prof. Saulius Grigalevičius

(data)

Darbą atliko

(parašas) Gintarė Samulionytė

(data)

Kaunas, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

studentės Gintarės, Samulionytės

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčių junginių sintezė ir savybės“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. birželio mėn. 2 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Gintarės Samulionytės** baigiamasis darbas tema „Karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčių junginių sintezė ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Samulionytė, Gintarė. Karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčių junginių sintezė ir savybės. *Magistro* baigiamasis darbas / vadovė dr. Jūratė Simokaitienė; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *Karbazolas, 1,2,3-triazolas, „Klik“ chemija, optoelektronika*.

Kaunas, 2016, 48 p.

SANTRAUKA

Tiriamąjį darbo tikslas sukurti ir susintetinti naujus karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčius darinius, identifikuoti junginių struktūras ir ištirti gautų junginių optines, fotofizikines, termines ir elektrochemines savybes. „Klik“ chemijos metodu susintetinti 1,2,3-triazolo fragmentą turintys karbazolo dariniai. *Songashira* reakcijos metodu susintetinti trigubojo ryšio fragmentą turintys karbazolo dariniai. Junginių struktūros įrodytos branduolių magnetinio rezonanso spektroskopijos metodais.

Susintintų junginių terminės savybės buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos ir termogravimetrinės analizės metodais. Visi susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu bei aukštomis stiklėjimo temperatūromis. Junginių temperatūros, kurioms esant fiksuojamas 5 % masės nuostolis, yra 331–492 °C temperatūrų intervale. Stiklėjimo temperatūros išsidėsto 87–172 °C temperatūrų intervale.

Ultravioletinės spinduliuotės absorbcijos ir fluorescencijos spektrinės analizės metodais nustatyta, kad junginių tirpalai ir sluoksniai elektromagnetinę spinduliuotę absorbuoja 226–345 nm bangų srityje. Fluorescencijos maksimumai registruojami 363–415 nm bangų intervale, išmatuotos tirpalų kvantinės išeigos, gautos vertės 22–85 %.

Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatytos junginių elektrocheminės savybės 3,6-di pakeisti karbazolo dariniai nepasižymėjo elektrocheminiu stabilumu, tačiau 1,3,5-tri pakeisti benzeno dariniai elektrochemiškai stabilūs. Iš gautų voltamperogramų ir absorbcijos spektrų apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų ir giminingumo elektronui energetinės vertės. Jonizacijos potencialų vertės pasiskirsčiusios nuo 5,09–5,73 eV, giminingumo elektronui nuo 1,70 iki 2,27 eV.

Samulionytė, Gintarė. *Synthesis and Properties of Compounds Containing Carbazole and 1,2,3-triazole Moieties*: Master's thesis / supervisor Jūratė Simokaitienė. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Research area in : Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *Carbazole, 1,2,3-triazole, "Click" chemistry, optoelectronic.*

Kaunas, 2016, 48 p.

SUMMARY

The aim of this work was the design, synthesis and characterization of new carbazole and 1,2,3-triazole derivatives. In the first part of the research project, new 3,6-disubstituted carbazole derivatives were synthesized by substitution of 1,2,3-triazole linking heterocycle. In the second part of work 1,3,5-tri substituted benzene were synthesized by substitution of triple bond as π -spacer and 1,2,3-triazole linking fragments. All structures of new derivatives were identified by nuclear magnetic resonance spectra. Optical, photophysical, thermal and electrochemical properties were estimated.

Thermal characteristics were estimated by different scanning calorimetry and thermogravimetric analysis methods. All synthesized compounds have good thermal stability and high glass transition temperatures ranging in the intervals of 87–172 °C, 5 % weight loss temperatures are in the range of 331–492 °C.

The absorption maxima of the dilute solutions and thin layers of the compounds are observed at 226–345 nm. The fluorescence maxima are observed ranging in the intervals of 363–415 nm with the quantum efficiency ranging from 22% to 85%. Triple bond has a stronger influence for optical and photophysical properties, than 1,2,3-triazole linking moieties.

Electrochemical studies were performed for all the synthesized compounds by cyclic voltammetry. Ionization potentials and electron affinities were calculated from voltamperograms and absorption band gap, values are in the range of 5,09–5,73 eV and of 1,70–2,27 eV, respectively.

SANTRUMPOS

δ	cheminis poslinkis
d	sluoksnio storis
λ	bangos ilgis
Φ_{fl}	fluorescencijos kvantinė išeiga
$^1\text{H BMR}$	protonų branduolių magnetinis rezonansas
$^{13}\text{C BMR}$	anglies branduolių magnetinis rezonansas
CDCl_3	deuterintas chloroformas
$(\text{CD}_3)_2\text{CO}$	deuterintas acetonas
$(\text{CD}_3)_2\text{SO}$	deuterintas dimetilsulfoksidas
CuAAC	Vario katalizuojama azidų–alkinų ciklizacija.
d	dubletas
dd	dvigubas dubletas
DCLM	dichlormetanas
DMEDA	N,N'–dimetiletilenodiaminas
DSK	diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
Endo	endoterminis procesas
Et_3N	trietilaminas
FL	fluorescencija
m	multipletas
m.d.	milijoninės dalys
MeOH	metanolis
Na asc	natrio askorbatas
s	singletas
t	tripletas
TBAF	tetrabutilamonio fluorida tirpalas tetrahidrofurane 1M
TBAS	tetrabutilamonio hidrosulfatas
TGA	termogravimetrinė analizė
THF	tetrahidrofuranas
TMSA	trimetilsililacetilenas
$T_{des-5\%}$	temperatūra, kuriai esant fiksuojamas 5% medžiagos masės nuostolis

T_{kr}	kristalizācijas temperatūra
T_{lyd}	lydymosi temperatūra
T_s	stiklējimo temperatūra
UV	ultravioletinis
UV-RŠ	ultravioletinis – režimasis

LENTELIŲ, SCHEMŲ IR PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

Lentelė 1.1. Junginių 3a, 3b, 3c pagrindinės charakteristikos	6
Lentelė 1.2. Junginių 6a, 6b, 6c optinės ir fizikinės savybės.....	12
Lentelė 3.1. Junginių FI–FV ir BI–BIII optinės ir fotofizikinės savybės.....	32
Lentelė 3.2. Terminės karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių charakteristikos.	35
Lentelė 3.3. Susintetintų junginių FI–FV elektrocheminiai parametrai.	41
Schema 1.1. Azidų–alkinų ciklizacija. Terminė, vario ir rutenio katalizuojamos reakcijos.....	9
Schema 1.2. Vario katalizuojamos azidų–alkinų ciklizacijos mechanizmas.	10
Schema 3.1. Junginių FI, FII, FIII sintezės schema.	28
Schema 3.2. Junginių FIV ir FV sintezės schema.	30
Pav. 3.1. Junginių BI, BII, BIII struktūros.	31
Pav. 3.2. Susintetintų junginių FI–FV tirpalų THF [a] ir sluoksnių [b] absorbcijos spektrai.	34
Pav. 3.3. Susintetintų junginių FI–FV tirpalų THF [a] ir sluoksnių [b] fluorescencijos spektrai, $\lambda_{\text{suž}}=330$ nm.	34
Pav. 3.4. Junginių FI–FV TGA kreivės (kaitinimo greitis 20°C/min).....	36
Pav. 3.5. Junginio FV DSK termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min).....	37
Pav. 3.6. Junginio FI DSK termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min).....	38
Pav. 3.7. Junginio FI ciklinė voltamperograma.	39
Pav. 3.8. Junginio FV ciklinė voltamperograma.	40

Turinys

ĮVADAS	1
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	2
1.1 Organinės elektroaktyvios medžiagos optoelektronikoje	2
1.2 Karbazolo fragmentą turintys junginiai	3
1.3 1,2,3-Triazolo fragmentą turintys junginiai	9
1.4 Literatūros apžvalgos apibendrinimas	15
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	16
2.1 Tyrimo metodai.....	16
2.2 Naudotos medžiagos	17
2.3 Eksperimentų aprašymas.....	19
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS	28
3.1 Naujų karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių sintezė.	28
3.2 Karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių savybės.....	31
3.2.1 Optinės ir fotofizikinės savybės.....	31
3.2.2 Terminės junginių charakteristikos.....	35
3.2.3 Elektrocheminiai junginių parametrai.	39
REZULTATAI IR IŠVADOS	42
PRIEDAS.....	43
LITERATŪROS SĄRAŠAS	45

IVADAS

Organinės elektroaktyvios medžiagos dėl savo puslaidininkinių savybių, lengviau atliekamos sintezės ir mažesnių gamybos kaštų, lyginant su neorganiniais puslaidininkiais, vis plačiau pritaikomos elektroniniuose ir optoelektroniniuose prietaisuose. Jos naudojamos saulės celėse, organiniuose šviesos dioduose, organiniuose lauko tranzistoriuose, kaip fotovoltiniai elementai, elektroluminescencinės medžiagos ar puslaidininkinis sluoksnis.

Karbazolas ir jo dariniai dėl aukšto skylių dreifinio judrio, gero terminio ir cheminio stabilumo, aukštos tripletinės būsenos energijos bei liuminescencinių savybių yra vieni plačiausiai tyrinėjamų ir naudojamų elektroaktyvių junginių optoelektroniniams prietaisams. Karbazolas yra pigi pradinė medžiaga, kurią galima nesunkiai modifikuoti atliekant cheminės sandaros pakeitimus. Prijungiant įvairius pakaitus, galima gauti skirtingomis savybėmis pasižyminčius junginius. Atliekant azidų–alkinų ciklinio jungimosi reakciją, kuri priskiriama „klik“ chemijos reakcijų klasei, skirtingi pakaitai sujungiami 1,2,3-triazolo jungiamuoju fragmentu. Tokios reakcijos gali būti plačiai pritaikomos, nes yra atliekamos greitai, švelniomis reakcijų sąlygomis. Greitų ir efektyvių „klik“ chemijos reakcijų produktai stabilūs, lengvai gryninami bei didelės išeigos.

Organinių elektroaktyvių medžiagų kūrimas ir tobulinimas yra aktualus, nes susintetinti ir skirtingomis savybėmis pasižymintys junginiai, gali būti naudojami prietaisų parametų gerinimui.

Darbo tikslas – susintetinti naujus, literatūroje dar neaprašytus karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčius darinius, identifikuoti gautų junginių molekulinės struktūras bei ištirti jų termines, optines, elektrochemines bei fotofizikines savybes.

Uždaviniai:

- Atlikti literatūros analizę, pasirinkta tiriamojo darbo tema.
- Sumodeliuoti naujus karbazolo ir 1,2,3-triazolo fragmentus turinčius darinius. Pasirinti optimalias reakcijų sąlygas naujų karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių sintezei.
- Spektrinės analizės metodais identifikuoti susintetintų junginių molekulinės struktūras.
- Ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines ir elektrochemines savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1 Organinės elektroaktyvios medžiagos optoelektronikoje

Organinės elektronikos medžiagos, jų sintezė ir prietaisų kūrimas jau daugiau kaip penkiasdešimt metų yra plačiai tyrinėjama sritis, apimanti chemiją, fiziką, medžiagų mokslą, inžineriją ir technologiją.

Organiniai junginiai, pasižymintys krūvininkų pernaša yra organiniai puslaidininkiai. Prietaisams gaminti naudojamos medžiagos pagal savybes skirstomos į kelias grupes: elektronus pernešančius emiterius, fluorescuojančius dažiklius, fosforescuojančius emiterius, taip pat elektronus, skyles arba abiejų rūšių krūvininkus pernešančias (dipolines) medžiagas [1]. Organiniai junginiai pasižymintys elektronų akceptorinėmis savybėmis perneša neigiamo ženklo krūvininkus (elektronus), junginiai pasižymintys elektronų donoringomis savybėmis perneša teigiamo ženklo krūvininkus (skyles).

Gaminant prietaisą, organinių junginių sluoksnis yra paliejamas ant elektrodo paviršiaus (anodo ar katodo). Susintetinti junginiai privalo būti gerai išgryninti, nes priemaišos gali labai pakenkti prietaiso efektyvumui ir ilgaamžiškumui. Šis sluoksnis turi pasižymėti geromis plevėdaros savybėmis, sudaryti tolygios struktūros amorfinius ir patvarius sluoksnius. Amorfinį sluoksnį sudarančio organinio junginio stiklėjimo temperatūra turi būti pakankamai aukšta ~ 100 °C, kitaip sluoksnis gali greitai kristalizuotis ir pakenkti prietaiso veikimui. Organinių puslaidininkių stiklėjimo temperatūrą galima keisti prijungiant atitinkamus fragmentus, pavyzdžiui, sąlyginai didelės molekulinės masės fragmentus, funkcines grupes, sudarant neplokščias erdvines struktūras.

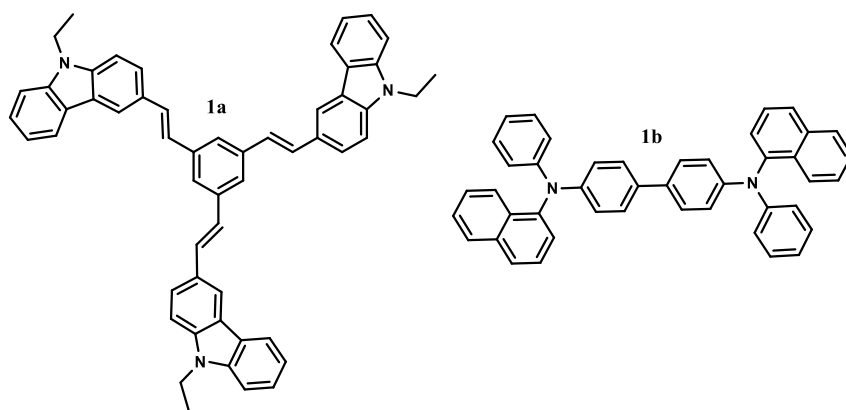
Elektrocheminis stabilumas yra dar vienas reikšmingas parametras, kuriuo turi pasižymėti organinės elektroaktyvios medžiagos. Elektrocheminio stabilumo tyrimas dažniausiai atliekamas ciklinės voltamperometrijos metodu. Kintančia elektros srove veikiant organinio junginio tirpalą elektrolite, fiksuojami oksidacijos–redukcijos procesai. Elektrochemiškai stabilūs organiniai junginiai pasižymi grįžtamais reakcijų procesais. Skyliniai puslaidininkiai po grįžtamos anodinės oksidacijos privalo suformuoti stabilius katijoninius radikalus. Elektronus transportuojantys puslaidininkiai po grįžtamos katodinės redukcijos privalo suformuoti stabilius anijoninius radikalus [2]. Efektyviam prietaiso veikimui svarbu, kad krūvininkų injekcijos barjerai iš elektrodo į organinį

sluoksnį būtų kuo mažesni. Teigiamų krūvininkų injekcijos barjerą iš anodo apibūdina skirtumas tarp anodo elektrono išlaisvinimo darbo vertės ir organinės medžiagos jonizacijos potencialo (I_p) arba aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės energijos (HOMO) [1]. Elektronų injekcijos iš katodo barjerą apibūdina skirtumas tarp elektrono išlaisvinimo darbo vertės ir organinio sluoksnio medžiagos giminingumo elektronui (E_g) arba žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės energijos (LUMO) [1]. Junginių I_p ir E_g vertės dažniausiai apskaičiuojamos iš elektrocheminių matavimų bei junginių UV absorbcijos spektrų. Organiniame junginyje krūvininkų pernaša remiasi konjuguota π -elektronų sistema, kurią nusako UV–RŠ spinduliuotės absorbcija. Veikiant junginį elektromagnetine spinduliuote, atsiranda elektronų pasiskirstymo molekulėje pokyčiai (šuočiai), kurie yra registruojami šiuose spektruose.

1.2 Karbazolo fragmentą turintys junginiai

Karbazolas yra aromatinės struktūros heterociklinis junginys, sudarytas iš dviejų benzeno žiedų, tarpusavyje sujungtų per penkianarį heterociklą. Jo molekulinė struktūra gali būti lengvai modifikuojama 3,6- ir 9-padėtyse, kiek sunkiau 2,7-padėtyse [25]. Prijungiant alkilines grandis, įvairias funkcinės grupės ar kitus pakaitus, susintetinami skirtingomis savybėmis pasižymintys karbazolo dariniai [17]. Karbazolo chromoforą turintys junginiai pasižymi geru terminiu ir cheminiu stabilumu, stikliškosios būsenos patvarumu, liuminescencinėmis savybėmis, aukšta tripletinės būsenos energija bei oksidacijos potencialu [20, 21]. Dėl elektrondonorinių savybių šie junginiai pasižymi teigiamų krūvininkų (skylių) pernaša. Remiantis išvardintais privalumais, karbazolas plačiai naudojamas, kaip pagrindinis fragmentas mažamolekulinių junginių sintezei.

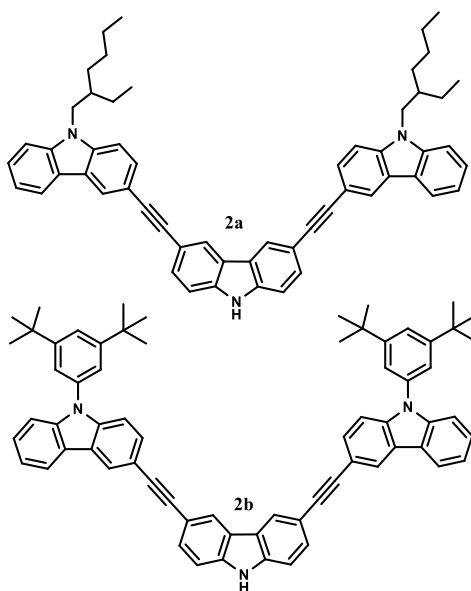
Jiuyan Li su kolegomis savo darbe [3] aprašė naują karbazolo darinį *1,3,5-tris(2-9-etilkarbazolil-3)etilen)benzeną (1a)*. Susintetinto junginio savybės lyginamos su *1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenilu (1b)*, kuris yra vienas dažniausiai naudojamų junginių skyles pernešančiam sluoksniui.



Ištirtos junginio **1a** terminės savybės. Kaip ir buvo tikėtasi, junginys parodė aukštą terminį stabilumą. Termogravimetrinės analizės metodu nustatyta junginio destrukcijos temperatūra, kuri fiksuojama prie 400 °C. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu buvo tiriami medžiagos faziniai virsmai. Nustatyta junginio stiklėjimo temperatūra $T_s = 130$ °C, kuri yra pakankamai aukšta sudaryti morfologiškai stabilų amorfinį sluoksnį, lyginant su junginiu **1b**, kurio $T_s = 96$ °C. Straipsnyje apskaičiuotos ir pateikiamos junginio **1a** HOMO ir LUMO vertės yra labai artimos junginio **1b** vertėms, **1a** (HOMO–5,2 eV, LUMO–2,4 eV), **1b** (HOMO–5,2 eV, LUMO–2,2 eV). Nustatytas susintetinto junginio **1a** krūvininkų (skylių) judris, kurio vertė $10^{-4} \text{ cm}^2(\text{V}\cdot\text{s})^{-1}$ ir yra artima junginio **1b** judriui. Aukšta stiklėjimo temperatūra, geras terminis stabilumas, tinkamos HOMO ir LUMO vertės bei stiprios elektrondonorinės savybės rodo, kad junginį **1a** galima panaudoti organinio šviesos diodo (OLED) prietaiso formavimui.

M. Reig su bendradarbiais savo darbe [4] karbazolo darinius aptaria, kaip mėlyną šviesą emituojančias medžiagas, organiniams šviesos diodams.

Gauti junginiai *3,6-bis[2-(9-(etilheksil)-9H-karbazol-3-yl)etiril]-9H-karbazolas (2a)* ir *3,6-bis[2-(9-(3,5-di-tert-butilfenil)-9H-karbazol-3-yl)etiril]-9H-karbazolas (2b)*, kurie buvo susintetinti *Sonogashira* reakcijos metodu.



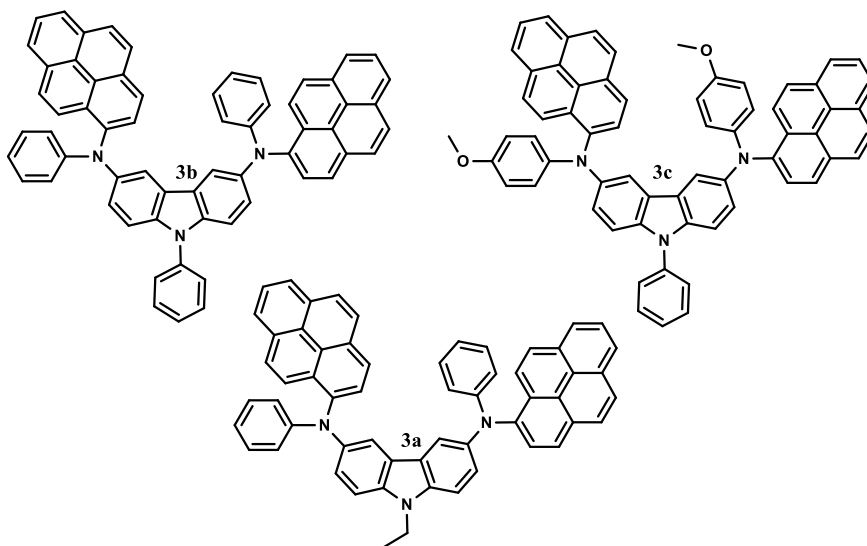
Karbazolo fragmentai tarpusavyje sujungti trigubuoju ryšiu, kuris naudojamas kaip π -elektronų tiltelis. Šios alkinų sistemos užtikrina molekulių plokštumą ir tokiu būdu sudaro efektyvią π -konjugaciją [26]. Ištirtos junginių fotofizinės, elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės. Susintetintų junginių tirpalų dichlormetane fluorescencijos maksimumai pasiskirstę 369–392 nm bangų intervale. Plėvelių fluorescencijos maksimumai yra 398–410 nm bangų srityje. Abiejų junginių fluorescencijos emisijos maksimumai yra mėlynos zonos bangų ilgio diapozone.

Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatytas junginių **2a** ir **2b** elektrocheminis stabilumas. Voltamperogramose pastebimi abiejų junginių negrįžtami oksidacijos procesai ir grįžtami redukcijos procesai. Apskaičiuotos junginių jonizacijos potencialų ir giminingumo elektronui vertės ($I_p \sim 5,89$ – $5,95$ eV), ($E_a \sim 2,57$ – $2,62$ eV). Tinkama giminingumo elektronui energija potencialiai palengvina krūvininkų injekciją iš elektrodo į aktyvų organinį sluoksnį. Junginių plėvelių jonizacijos potencialai taip pat buvo išmatuoti elektronų fotoemisijos ore metodu, $I_p(\mathbf{2a})=5,33$ eV, $I_p(\mathbf{2b})=5,44$ eV. Nustatyta, kad pakaitai prie karbazolo azoto atomo, truputi įtakoja jonizacijos potencialą, alkilinių fragmentų turinčio junginio jonizacijos potencialas mažesnis. Atlikti krūvininkų judrių matavimai įrodė, kad junginys **2a** pasižymi gera skylių pernaša ir yra tinkamas praktiniam pritaikymui. Tuo tarpu junginys **2b** geromis krūvininkų pernašos savybėmis nepasižymėjo.

Junginio **2a** sluoksnio morfologinė struktūra, buvo tiriama atominės jėgos mikroskopu (AFM). Sluoksnis buvo palietas ant ITO substrato, sluoksnio storis 25 nm. Nustatyta, kad junginys **2a** formuoja morfologišką plėvelės struktūrą. Pagal nustatytas junginio **2a** charakteristikas, šis junginys

yra potencialiai tinkamas OLED prietaiso organiniam sluoksniui, todėl buvo pagamintas organinis šviesos diodas, emituojantis mėlynos spalvos šviesą.

Jiann T. Lin su bendraautoriais plačiai išnagrino karbazolo darinius ir pakaitų įtaką terminėms, optinėms ir elektroluminescencinėms savybėms. Autorius šiame straipsnyje pristato 3,6-diarilamino fragmentais ir 9-etil arba aril pakeistus karbazolo darinius (**3a**, **3b**, **3c**). Neplokščios, žvaigždiškosios erdvinės struktūros dariniai pasižymi, kaip lengvai molekulinę stiklą formuojančios medžiagos, todėl karbazolas pasirinktas centriniu molekulinės fragmentu [5, 28]. Junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir žalios spalvos emisija.



Junginių faziniai pokyčiai buvo ištirti DSK metodu. Iš gautų termogramų nustatytos junginių stiklėjimo (T_s) ir lydymosi (T_{lyd}) temperatūros. Termogravimetrinės analizės metodu nustatytos junginių terminės destrukcijos temperatūros (T_d). Užrašyti junginių tirpalų dichlormetane absorbcijos spektrai, maksimumų vertės (λ_{max}), fluorescencijos maksimumų vertės (λ_{em}), fluorescencijos kvantinės išeigos (Φ_{fl}) bei plėvelių fluorescencijos spektrai, kurių maksimumų vertės (λ_{em}). Iš elektrocheminių matavimų ir junginių absorbcijos spektų apskaičiuotos HOMO ir LUMO vertės. Gauti rezultatai pateikiami (žr. **Lentelė 1.1**).

Lentelė 1.1. Junginių **3a**, **3b**, **3c** pagrindinės charakteristikos

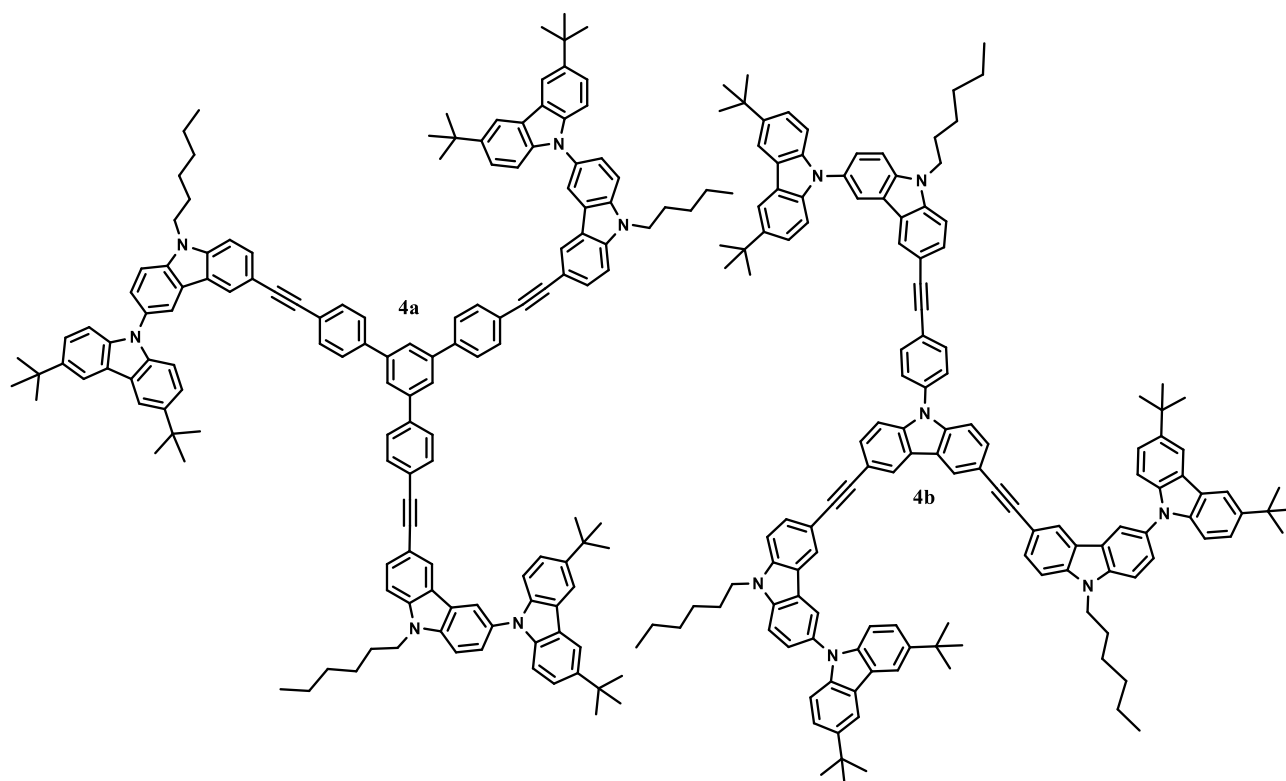
Junginys	T_s/T_{lyd} , °C	T_d , °C	λ_{max} , nm	λ_{em} , nm (Φ_{fl})	λ_{em} , nm	HOMO/LUMO, eV
3a	174/–	510	408, 328, 274	548 (0,03)	523	4,91/2,33
3b	180/355	463	408, 318, 274	539 (0,12)	512	4,97/2,21
3c	183/–	455	420, 319, 274	553 (0,19)	541	4,86/2,24

Susintetinti junginiai pasižymi tinkamomis stiklėjimo temperatūromis (174–183 °C) organiniam sluoksniui formuoti. Junginio **3b** užfiksuota lydymosi smailė rodo, kad medžiaga linkusi kristalizuotis ir sluoksnis nebus morfologiškai stabilus. Junginių stiklėjimo temperatūros didėja, didėjant pakaitų molekulinei masei molekulėje. Gautų karbazolo darinių terminės destrukcijos temperatūros fiksuojamos virš 450 °C. Pastebima, kad skirtingi pakaitai molekulėje įtakoja terminį junginių stabilumą. Geriausiu terminiu stabilumu pasižymi junginys **3a**, turintis diarilamino ir alkil–pakaitus. Lyginant junginių **3b** ir **3c** destrukcijos temperatūras, pastebima metoksi grupių įtaka, šios grupės sumažina terminį junginio stabilumą.

Medžiagų absorbcijos spektruose fiksuojami trys maksimumai, kurie pasiskirstę 274–420 nm bangų intervale. Junginių tirpalų dichlormetane fluorescencijos maksimumai yra 539–553 nm bangų srityje, tirpalų kvantinės išeigos 0,03–0,19. Nustatyta, kad visi junginiai spinduliuoja žalios spalvos šviesą. Karbazolo darinių plėvelių fluorescencijos maksimumai pasislinkę į trumpesnių bangų sritį ir yra ties 512–541 nm.

Elektrocheminių matavimų metu stebimi junginių **3a**, **3b**, **3c** grįžtami oksidacijos procesai. Junginių HOMO energijos vertės yra srityje 4,86–4,97 eV, todėl labai artimos ITO elektrodo HOMO energijai (4,70 eV). Lyginant junginio **3b** ir junginio **3c** HOMO energijas, galima daryti išvadą, kad metoksi grupės mažina HOMO energijos vertę. Dėl to sumažėja energija, kuri reikalinga iš atomo išmušti elektroną. Apskaičiuotos LUMO energijos, kurios pasiskirsčiusios srityje 2,21–2,33 eV ir yra artimos TPBI (*1,3,5-tris(N-fenilbenzimidazol-2-il)benzeno*) LUMO energijai. Junginiai **3a**, **3b**, **3c** prietaisuose gali būti naudojami, kaip teigiamus krūvinkus (skyles) pernešantis ir žalią šviesą emituojantis sluoksnis.

N. Kukhta su bendradarbiais savo straipsnyje [6] taip pat nagrinėja žvaigždiškosios struktūros karbazolo darinius. Jos darbe susintetinti junginiai **4a** ir **4b** su šoniniais biskarbazolil pakaitais, kurie prie centrinių molekulių fragmentų prijungiami trigubuoju ryšiu.



Paskelbta, kad susintetinti žvaigždiškosios struktūros junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu, junginių 5 % masės nuostolio temperatūros fiksuojamos virš 461 °C, kurios buvo nustatytos termogravimetrinės analizės metodu. Junginių **4a** ir **4b** fazinių virsmų temperatūros nustatytos DSK metodu $T_s(\mathbf{4a})=92$ °C, $T_s(\mathbf{4b})=95$ °C. Nežymus stiklėjimo temperatūrų skirtumas rodo nedidelę centrinių fragmentų įtaką junginių terminėms savybėms.

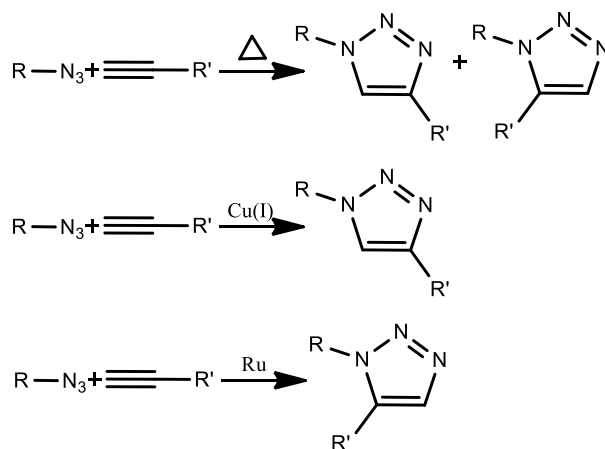
Junginių absorbcijos ir fotoluminescencijos spektai užrašyti iš tirpalų heksane ir plėvelių. Abu junginiai absorbuoja elektromagnetinę spinduliuotę toje pačioje bangų srityje, tirpalų absorbcijos smailės fiksuojamos ties 329–338 nm, plėvelių ties 334–339 nm bangų sritimi. Junginio **4a** absorbcijos juostos yra batochromiškai pasislinkę junginio **4b** atžvilgiu. **4a** ir **4b** tirpalai ir plėvelės pasižymi mėlynos šviesos emisija, tirpalai spinduliuoja šviesą ties 403 nm bangų sritimi, plėvelių fotoluminescencijos maksimumai yra 459–483 nm bangų intervale.

Ciklinės voltamperometrijos metodu ištirtos junginių elektrocheminės savybės. Voltamperogramose stebimi grįžtami oksidacijos procesai, abiejų junginių kreivių profiliai panašūs, junginiai elektrochemiškai stabilūs. Geriausiai skylių dreifiniu judriu pasižymi junginys centriniame molekulės fragmente turintis 1,3,5-trifenilbenzeno fragmentą.

1.3 1,2,3-Triazolo fragmentą turintys junginiai

1,2,3-Triazolas yra penkianaris heterociklas, kurio molekulinėje struktūroje yra du anglies ir trys azoto atomai. Organinėje chemijoje jis dažniausiai naudojamas kaip jungiamasis molekulių fragmentas. *Huisgen* dipolinė azidų–alkinų ciklinio jungimosi reakcija viena plačiausiai naudojamų sintezės metodikų 1,2,3-triazolams sintetinti [22].

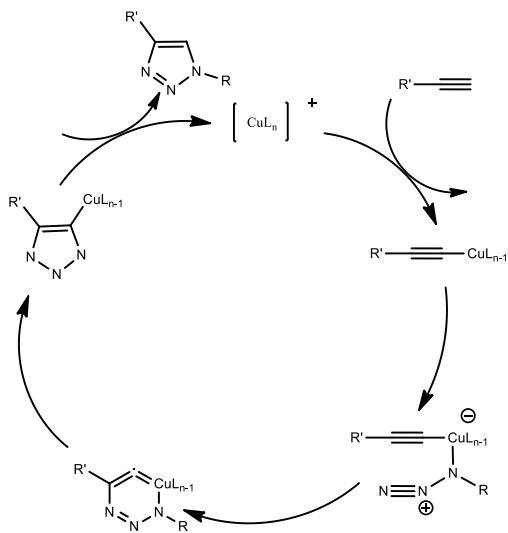
Nekatalitinės azidų–alkinų ciklizacijos reakcijos metu susidaro 1,5- ir 1,4-dipakeistų triazolų mišinys. Siekiant padidinti susidarančių produktų selektyvumą yra naudojama vario arba rutenio katalizė. Vienvalenčio vario druskomis Cu(I) katalizuojamos reakcijos padidina reakcijos regioselektyvumą ir gaunami 1,4-dipakeisti 1,2,3-triazolai. Rutenio katalizė padidina 1,5-dipakeistų 1,2,3-triazolų gavimą (žr. **Schema 1.1.**)



Schema 1.1. Azidų–alkinų ciklizacija. Terminė, vario ir rutenio katalizuojamos reakcijos.

Etinil– ir azido– funkcinės grupės pasižymi gana geru atsparumu aplinkos deguoniui ir drėgmei, todėl gali išlikti nepakitusios per daugybę kitų reakcijų. Nenaudojant katalizatorių, reakcijos vyksta lėtai, sunkiai susidaro triazolo heterociklas, norint pagreitinti reakcijas, reikalinga aukšta temperatūra [7]. Vario katalizė padidina ne tik reakcijos produktų regioselektyvumą, bet ir sutrumpina reakcijos laiką. Dėl Cu(I) druskų nestabilumo reakcijoms yra naudojamos Cu(II) druskos, kurios dažniausiai iki Cu(I) yra redukuojamos askorbatais. CuAAC reakcija gali būti vykdoma plačiame temperatūros intervale (0–160°C) ir esant 5–12 pH vertėms [7].

Žemiau pateikiamas, vario katalizuojamos azidų–alkinų ciklinio jungimosi reakcijos, mechanizmas (žr. **Schema 1.2.**).

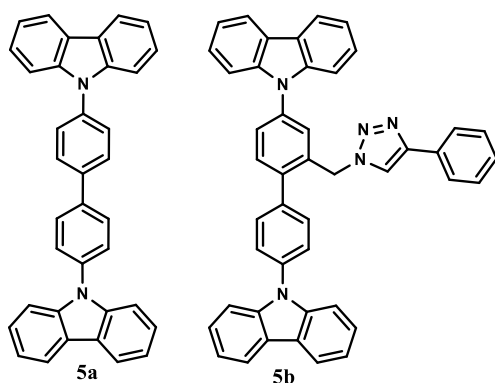


Schema 1.2. Vario katalizuojamos azidų–alkinų ciklizacijos mechanizmas.

Literatūriniais duomenimis [7, 8, 9, 10, 11, 12] šio tipo reakcijos pasižymi atsparumu aplinkos deguoniui ir drėgmei, todėl paprasta sistemos izoliacija, reakcijos produktai stabilūs, lengvai gryninami, gaunamos aukštos išeigos, reakcijos gali būti atliekamos įvairiuose organinių tirpiklių mišiniuose su vandeniu. Dėl šių savybių *Huisgen* azidų–alkinų ciklizacijos reakciją K. B. Sharpless priskyrė kaip vieną iš „klik“ chemijos reakcijų [23].

1,2,3-Triazolo fragmentą turinčių darinių pritaikomumas plačiai tyrinėjamas medžiagų moksle, optoelektronikoje dėl krūvininkų pernašos savybių, biomedicinoje dėl biologinio aktyvumo ar kaip jungiamasis fragmentas polimerų chemijoje [24].

M. K. Kims su bendraautoriais nagrinėjo karbazolo–1,2,3-triazolo darinius kaip bipolines elektroaktyvias medžiagas [13]. Šiame straipsnyje nagrinėjami ir palyginami du junginiai 4,4'-*N,N'*-dikarbazolobifenilas (**5a**) ir 9,9'-(2-((4-fenil-1,2,3-triazol-1-yl)metil)bifenil-4,4'-diil)biskarbazolas (**5b**).



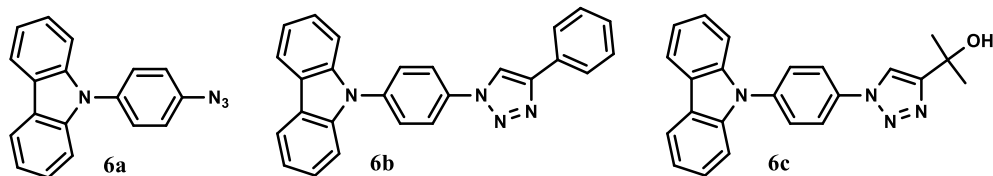
Junginys **5a** pasižymi elektondonorinėmis savybėmis, o prijungus prie šio junginio fenilą, triazolo jungiamuoju fragmentu, kuris pasižymi elektronakceptorinėmis savybėmis, gaunamas junginys **5b**, pasižymintis bipolinėmis savybėmis. Išnagrinėti junginių tirpalų 2-metiltetrahydrofurane fluorescencijos spektrai rodo junginio **5b** nežymų fluorescencijos spektro poslinkį į trumpesnių bangų pusę junginio **5a** spektro atžvilgiu. Iš to galima spręsti, kad 1,2,3-triazolas nepraplečia konjuguotos sistemos. Palyginti junginių fosforescencijos spektrai ir nustatyta, kad junginys savo struktūroje turintis 1,2,3-triazolo jungiamąjį fragmentą turi aukštesnę tripletinės būsenos energiją.

Atlikti elektrocheminiai matavimai ir apskaičiuotos HOMO ir LUMO vertės, kurios yra nuo 5,9 eV iki 6,0 eV. Junginys **5b** savo molekulinėje struktūroje turintis triazolo heterociklą pasižymi didesne HOMO verte. Vadinas, krūvininkų injekcijai į junginio **5b** sluoksnį reikalinga didesnė energija, nei junginiui **5a**.

Siekiant įvertinti šių junginių elektroliuminescencines ir krūvininkų pernašos charakteristikas, buvo pagaminti OLED prietaisai. Nustatyta, kad junginių **5a**, **5b** emiterių sluoksniai, patalpinti tarp skyles pernešančio ir elektronų pernešančio sluoksnių, pasižymi didesniu liuminescencijos ir kvantiniu efektyvumu. Gauti abiejų prietaisų kvantinio efektyvumo parametrai yra **5b** 5,4 %, o **5a** 4,2 %. OLED prietaise didesniu efektyvumu pasižymi junginys **5b**, jis rodo geras abiejų krūvių pernašos savybes, tačiau, remiantis ciklinės voltamperometrijos gautais rezultatais, šis junginys yra mažiau elektrochemiškai stabilus nei **5a**.

A. Horner su kolegomis tyrinėjo karbazolo ir triazolo darinius, ir neplokščios struktūros įtaką junginių liuminescencinėms savybėms. Autorės straipsnyje [14] kaip pagrindinis mėlyną šviesą emituojantis liuminoformas pasirinktas karbazolo fragmentas. Susintetintas junginys *N*-(4-azidofenil)-karbazolas (**6a**), nepasižymintis fluorescencinėmis savybėmis. „Klik“ chemijos reakcijos metodu 1,2,3-

triazolo jungiamuoju fragmentu prie junginio **6a** prijungiant aromatinį ar alkil- fragmentus, gauti junginiai **6b** ir **6c**, kurie yra fluorescuojantys.



Ištirtos junginių molekulių struktūros įrodo, jog triazolo heterociklas suardo plokščią molekulės **6a** struktūrą. Intramolekulinė krūvio pernaša ir neplokščia molekulės struktūra įtakoja junginių emisiją [14].

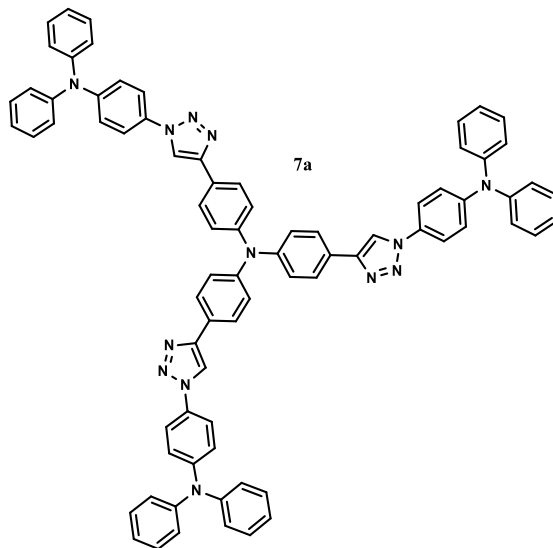
Lentelė 1.2. Junginių **6a**, **6b**, **6c** optinės ir fizikinės savybės.

Junginys	λ_{abs} , nm	λ_{em} , nm (Φ_{fl}), DCLM	λ_{em} , nm (Φ_{fl}) plėvelių	HOMO/LUMO
6a	293	–	–	–
6b	292	387 (0,72)	–	-5,72/-1,62
6c	292	384 (0,36)	492 (0,41)	-5,71/-1,52

Nustatytos junginių optinės charakteristikos ir apskaičiuotos junginių energetinių lygmenų vertės, rezultatai pateikiami lentelėje (žr. **Lentelė 1.2**). Optinės savybės ir kvantinės išeigos išmatuotos iš junginių tirpalų dichlormetane ir plėvelių, HOMO ir LUMO vertės įvertintos pagal krūvių geometrinio pasiskirstymo teoriją. Visi junginiai elektromagnetinę spinduliuotę absorbuoja 292–293 nm bangų intervale. Tirpalų fluorescensijos spektre stebimas 3 nm fluorescensijos pokytis, junginys **6b** batochromiškai pasislinkęs junginio **6c** atžvilgiu. Nustatytos kvantinės junginių išeigos **6b** (0,72), **6c** (0,36). **6b** išeiga dvigubai didesnė, nes aromatinės struktūros pakaitas padidina junginio kvantinę išeigą. Išmatuota junginio **6c** plėvelės fluorescensija, spektre stebimas žymus poslinkis į ilgesnių bangų pusę ir kvantinės išeigos padidėjimas šio junginio tirpalo dichlormetane atžvilgiu. Junginių **6b** ir **6c** HOMO lygmenų skirtumas labai nežymus, didesnis verčių skirtumas tarp LUMO energijų (0,1 eV). Skirtingi pakaitai šiuose junginiuose stipriau įtakoja žemiausios neužimtos orbitalės energiją, fenil pakaitą turintis junginys turi didesnę LUMO energiją.

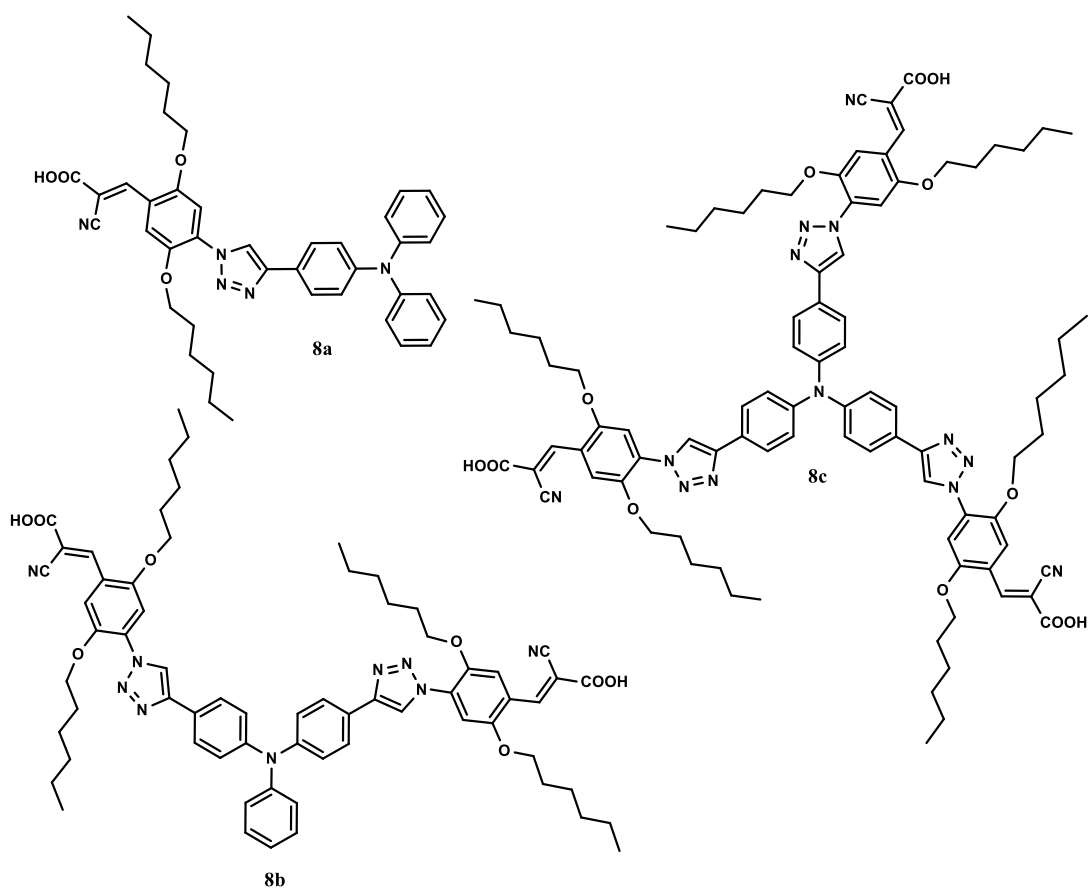
1,2,3-Triazolo žiedas taip pat naudojamas kaip jungiamasis fragmentas formuojant didesnes molekules struktūras [29]. Q. Zhang su bendraautoriais straipsnyje aprašė, 1,2,3-triazolo jungiamąjį

fragmentą, žvaigždiškosios struktūros molekulei sintetinti. Šiuo atveju triazolo heterociklas jungia elektrondonorinėmis savybėmis pasižyminčius trifenilamino chromoforus (junginys **7a**).



Ištirtos šio junginio optinės ir elektrocheminės savybės. Junginys intensyviai absorbuoja UV–RŠ spektro šviesą, kurios maksimumas 350 nm bangų srityje [15]. Šis absorbcijos maksimumas rodo elektronų šuolius π – π^* tarp elektronų donoro fragmento trifenilamino ir elektronų akceptoriaus fragmento triazolo heterociklo. Junginys fluorescuoja intensyviai mėlyna šviesa tiek tirpale, tiek plėvelėje. Junginio tirpalo dichlormetane fluorescensijos spektro maksimumas fiksuojamas ties 405 nm, plėvelės prie 421 nm. Tirpalo fluorescensijos kvantinė išeiga 74% [15]. Ciklinės voltamperometrijos rezultatai parodė junginio elektrocheminį stabilumą, kuriam būdinga grįžtama cheminė reakcija. Junginys **7a** potencialiai tinkamas, teigiamų krūvinkų pernašai optoelektoniniame prietaise.

Galimybė 1,2,3-triazolo jungiamuoju žiedu mažesnes molekules jungti į didesnes ir šakotesnes molekulinės struktūras daugelį mokslininkų domina dėl paprastų sintezės sąlygų ir gaunamų didelių produktų išeigų [23]. T. Duan su bendraminčiais aprašė trijų junginių seriją, kurių molekulinėse struktūrose yra triazolo heterociklas **8a**, **8b**, **8c** [16]. Šiuo atveju per 1,2,3-tiazolo jungiamąjį fragmentą ir π –elektronų sistemą prie elektronų donoro (trifenilamino) jungiama cianoacto rūgštis (elektronų akceptorius). Straipsnyje tiriamos susintetintų junginių charakteristikos ir pritaikomumas dažikliais sensibilizuotoms saulės celėms.



Buvo išmatuota, junginių tirpalų dioksane ir plėvelių ultravioletinės spinduliuotės absorbcija. Junginių **8a** ir **8b** tirpalų absorbcijos maksimumai pasiskirstę ties 312 nm ir 405 nm bangų sritymi. Maksimumai prie 400 nm rodo intramolekulinę krūvio pernašą tarp trifenilamino (donoro) ir ciano acto rūgšties (akceptoriaus) [16]. Junginio **8c** tirpalo dioksane intramolekulinė pernaša tarp tų pačių fragmentų aptinkama ties 350 nm. Pastebėta, kad **8c** tirpalo absorbcijos juostos maksimumas yra labiausiai pasislinkęs į trumpesnių bangų pusę, t.y. hipsochrominis efektas. Plėvelių UV absorbcija buvo išmatuota junginių sluoksnius iš tirpalų paliejant ant TiO₂ paviršiaus. To paties junginio absorbcijos maksimumų plėvelėje ir tirpale didžiausias poslinkių skirtumas (71 nm) stebimas junginio **8c**.

Medžiagų elektrocheminiai procesai buvo fiksuojami ciklinės voltamperometrijos metodu, dimetilformamido tirpale. Redukcijos srityje, esant neigiamam potencialui, matomi negrįžtami cheminiai virsmai. Iš gautų elektrocheminių duomenų apskaičiuotos junginių HOMO ir LUMO

vertės. Junginių LUMO energijos vertės yra $\sim 3,50$ eV. Kadangi jos yra artimos TiO_2 laidumo juostos energijai ($3,90$ eV), tai elektronų injekcijos procesas energetiškai įmanomas. Susintetintų junginių HOMO energijos vertės ($\sim 5,30$ eV) yra žemesnės nei elektrolito I/I_3^- , todėl energijos pakanka dažiklio regeneracijai saulės celėje.

Nustatyta, kad triazolo žiedas naudingas kaip krūvininkus atskiriantis fragmentas, kartu su neplokščia trifenilamino struktūra sumažina krūvininkų rekombinaciją [16]. Įvedant į molekulę daugiau pakaitų prie triazolo žiedo, absorbcijos maksimumai slenkasi į trumpesnių bangų pusę, taip siaurėja absorbcijos juostos plotis ir mažėja elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija. Dėl šios priežasties sumažėja ir saulės celės našumas.

1.4 Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Apibendrinant literatūros apžvalgą ir remiantis susisteminta informacija, galima teigti, kad karbazolo dariniai pasižymi tinkamomis savybėmis pritaikymui optoelektroniniuose prietaisuose.

Karbazolas naujų junginių sintezei dažniausiai naudojamas dėl aukšto terminio ir cheminio stabilumo, liuminescensinių savybių, stiprių elektrondonorinių savybių ir aukštų fluorescencijos kvantinių išeių. Siekiant pagerinti junginių charakteristikas, atliekamos jų struktūrų modifikacijos įvairiais pakaitais. Greitos ir patikimos „klik“ chemijos reakcijos buvo pasirinktos karbazolo darinių struktūros pakeitimams 1,2,3–triazolo jungiamuoju fragmentu. Šio tipo reakcijos greitai atliekamos paprastomis reakcijų sąlygomis, gauti produktai stabilūs, lengvai gryninami ir didelės jų išeių.

Elektroaktyvių medžiagų pritaikomumas prietaisams priklauso nuo junginiams būdingų savybių. Susintetintų junginių parametrai privalo atitikti optoelektroniniams prietaisams keliamus reikalavimus. Organiniai junginiai turi pasižymėti aukštu terminiu stabilumu ir stikliškosios būsenos patvarumu, formuoti stabilius amorfinius sluoksnius. Taip pat turi pasižymėti ultravioletinės ir regimosios elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija ir emisija, elektrocheminiu stabilumu elektrolito tirpale, energetiškai tinkamomis jonizacijos potencialo ir giminingumo elektronui vertėmis.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1 Tyrimo metodai

Branduolių magnetinis rezonansas

Protonų ir anglies magnetinio branduolių rezonanso (^1H ir ^{13}C BMR) spektrai buvo užrašyti *Bruker Avance III* (400 MHz (^1H), 100 MHz (^{13}C)). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Vidiniu standartu naudotas trimetilsilanas (TMS, 0 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl_3), deuterinto dimetilsulfoksido (DMSO-d_6) arba deuterinto acetono (acetone-d_6) tirpaluose.

Ultravioletinė (UV) spektroskopija

Bandinių praskiestų tirpalų tetrahidrofurane (THF) ir plėvelių sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti Perkin Elmer Lambda 25 spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 1 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 10$ mm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

Ciklinė voltamperometrija (CV)

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

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Termogravimetrinė analizė atlikta *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* aparatu. Analizė atlikta azoto atmosferoje, bandiniai kaitinami 20 °C/min greičiu.

Lydimosi temperatūros nustatytos *Electrothermal MEL-TEMP* aparatu.

Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija (DSK)

DSC kreivės užrašytos *Netzch STA 409 PC Luzz* aparatu, medžiagas kaitinant 10 °C/min greičiu. Medžiagų šiluminiai procesai buvo matuojami azoto atmosferoje.

Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Bandinių tirpalų THF ir plėvelių fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh instruments FLS 980* spektrofotometru. Spektro registracijos greitis 1 nm/s. Bangos ilgis λ matuojamas nm.

2.2 Naudotos medžiagos

- Acetonas (C_3H_6O), „Eurochemicals“, 99,8%.
- Bis(trifenilfosfino paladžio(II)dichloridas) ($C_{36}H_{30}C_{12}P_2Pd$), „Sigma-Aldrich“, 98%.
- Dichlormetanas (CH_2Cl_2), „Eurochemicals“, 99,9%.
- Etilacetatas ($C_4H_8O_2$), „Eurochemicals“, 99,8%.
- Etilbromidas (C_2H_5Br), „Sigma-Aldrich“, 98%.
- 4-Etilbifenilas ($C_{14}H_{10}$), „Sigma-Aldrich“, 97%.
- 2-Etilheksilbromidas ($C_8H_{17}Br$), „Sigma-Aldrich“, 95%.
- 1-Etilnaftalenas ($C_{12}H_8$), „Sigma-Aldrich“, 97%.
- 2-Etil-6-metoksinaftalenas ($C_{13}H_{10}O$), „Sigma-Aldrich“, 97%.
- Izopropanolis (C_3H_8O), „Avsista“, 99,98%.
- Kalio hidroksidas (KOH), „Eurochemicals“.
- Kalio jodatas (KIO_3), „Reachim“.
- Kalio jodidas (KI), „Standart“.
- Karbazolas ($C_{12}H_9N$), „Reachim“, 97,5%.
- Ledinė acto rūgštis (CH_3COOH), „Eurochemicals“.
- Metanolis (CH_4O), „Avsista“, 99 %.
- Natrio azidas (NaN_3), „Sigma-Aldrich“, 99,5%.
- (+)- Natrio L-askorbatas ($C_6H_7NaO_6$), „Sigma-Aldrich“, 98%.
- Natrio sulfatas (Na_2SO_4), bevandenis „Eurochemicals“.
- N,N'*-Dimetiletilenodiaminas ($C_4H_{12}N_2$), „Sigma-Aldrich“, 99%.
- n*-Heksanas (C_6H_{14}), „Eurochemicals“, 99,9%.
- Trietilaminas ($C_6H_{15}N$), „Sigma-Aldrich“, 99 %.

1,0 M tetrabutilamonio fluorida tirpalas tetrahidrofurane ($C_{16}H_{36}FN$), „Sigma-Aldrich“.

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

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

Trifenilfosfinas ($C_{18}H_{15}P$), „Sigma-Aldrich“, 99%.

Trimetilsililacetylenas ($C_5H_{10}Si$), „Sigma-Aldrich“, 98%.

Vario jodidas (CuI), „Sigma-Aldrich“, 98%.

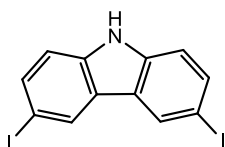
Vario(II)sulfato pentahidratas ($CuSO_4 \times 5H_2O$), „Avsista“.

Medžiagos buvo naudotos tokios kokios gautos be papildomo gryninimo. Organiniai tirpikliai buvo valyti ir džiovinti standartiniais metodais.

2.3 Eksperimentų aprašymas

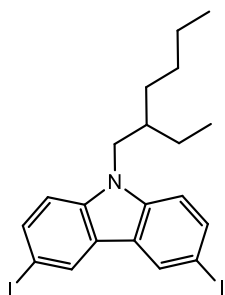
Reakcijų eigai sekti buvo naudojamas plonasluoksnės chromatografijos metodas. Susintetinti pradiniai junginiai (1–10), kurie galutinių junginių sintezės reakcijoms buvo naudojami be jų struktūros identifikavimo spektrinės analizės metodais. Junginiai **3**, **6**, **8**, **10** dėl neatsparumo aplinkos poveikiui nebuvo gryninami todėl gauti medžiagų kiekiai ir išeigos nepateikiami.

3,6-dijod-9H-karbazolas (1)



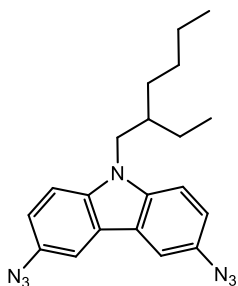
4,2 g (14,95 mmol) 9H-karbazolo ištirpinama ledinėje acto rūgštyje (100 ml) 120°C temperatūroje. Ištirpus 9H-karbazolui, sudedama 5,5 g (33,13 mmol) kalio jodido ir porcijomis sudedama 8 g (37,38 mmol) kalio jodato. Reakcija vykdoma ~3 val. 120°C temperatūroje. Gautas 3,6-dijod-9H-karbazolas perkristalinamas izopropanolyje. Gauta baltos spalvos kristalinė medžiaga. Išeiga 68 %, 7,2 g. $T_{lyd}=206-210^{\circ}\text{C}$, $T_{lyd}=205-209^{\circ}\text{C}$ [18].

3,6-dijod-9-(2-etilheksil)karbazolas (2)



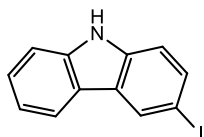
Reakcija vykdyta pagal literatūroje [30] aprašytą metodiką. 6,0 g (14,28 mmol) 3,6-dijod-9H-karbazolo ištirpinama 20 ml acetono. Vėliau į tirpalą sulašinama 5,52 g (28,62 mmol) 2-etilheksilbromido. Įdedamas tarpfazinis katalizatorius – tetrabutilamoniohidrosulfatas bei porcijomis sudedama 2,43 g (42,84 mmol) susmulkinto kalio šarmo. Reakcija vykdoma ~1 val. 65°C temperatūroje. Reakcijos mišinys nudekantuojamas. Susintetintas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, (eliuentas heksanas:acetonas (5:1)). Gauta skaidri, dervos pavidalo medžiaga. Išeiga 85 %, 6,5 g.

3,6-diazido-9-(2-etilheksil)karbazolas (3)



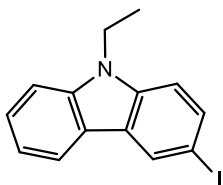
Reakcija vykdyta pagal literatūroje [19] aprašytą metodiką. 5g (9,4 mmol) 3,6-dijod-9-(etilheksil)karbazolo ištirpinama 10 ml tetrahidrofurano. Vėliau į tirpalą sudedama 1,4 g (18,8 mmol) vario(I)jodido, 0,75 g (3,73 mmol) natrio askorbato ir sulašinama 1,23 ml (11,3 mmol) N,N'-dimetiletilenodiamino. Galiausiai į reakcijos mišinį sulašinama 10 ml vandens ištirpinti 9,8 g (150,4 mmol) natrio azido. Temperatūra pakeliama iki 50°C ir reakcija vykdoma ~1 val. Susidarius produktui, reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, atskirta organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nudistilijuojamas. Gauta tamsiai žalios spalvos dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo gryninama.

3-jod-9H-karbazolas (4)



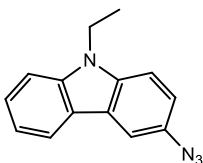
6,0 g (35,91 mmol) 9H-karbazolo ištirpinama ledinėje acto rūgštyje (90 ml) 120°C temperatūroje. Ištirpus 9H-karbazolui, sudedama 3,9 g (24,08 mmol) kalio jodido ir porcijomis sudedama 5,8 g (26,96 mmol) kalio jodato. Reakcija vykdoma 10–15 min 120°C temperatūroje. Vėliau dar karštas reakcijos mišinys nudekantuojamas ir paliekamas vėsti. Mišiniui vėstant kristalinasi 3-jod-9H-karbazolas, kuris vėliau nufiltruojamas. Gautas produktas perkristalinamas metanolyje. Gauti baltos spalvos kristalai. Išeiga 33 %, 3,5 g. $T_{lyd}=193-196^{\circ}\text{C}$, $T_{lyd}=192-194^{\circ}\text{C}$ [18].

3-jod-9-etilkarbazolas (5)



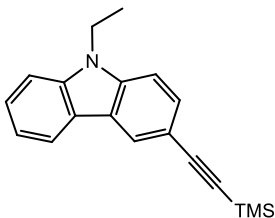
4 g (13,72mmol) 3-jod-9*H*-karbazolo ištirpinama 8 ml acetono. Vėliau į tirpalą sulašinama 2,0 ml (27,30 mmol) etilbromido. Įdedamas tarpfazinis katalizatorius – tetrabutilamoniohidrosulfatas bei porcijomis sudedama 2,3 g (41,3 mmol) susmulkinto kalio šarmo. Reakcijos temperatūra pakeliama iki 65°C ir vykdoma ~1 val. Pasibaigus reakcijai, reakcijos mišinys nudekantuojamas ir gautas produktas iškristalinamas izopropanolyje. Gauta gelsvos spalvos medžiaga. Išeiga 83 %, 3,6 g.

3-azido-9-etilkarbazolas (6)



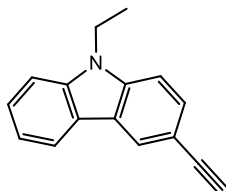
3,4 g (10,5 mmol) 3-jod-9-etilkarbazolo ištirpinama 15ml tetrahidrofurano, vėliau į tirpalą sudedama 0,81 g (4,23 mmol) vario(I)jodido, 0,42 g (2,11 mmol) natrio askorbato, 0,69 ml (6,31 mmol) N,N'-dimetiletilenodiamino ir sulašinami 8ml vandens ištirpinti 5,48 g (84,3 mmol) natrio azido. Reakcija vykdoma 1 val. 50°C temperatūroje. Susidarius naujam produktui, reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu. Tirpiklis nudistiliuojamas ir išdžiovinamas produktas. Gauta tamsiai žalios spalvos dervos pavidalo medžiaga, kuri nebuvo gryninama.

3-[(2-trimetilsilil)etininil]-9-etilkarbazolas (7)



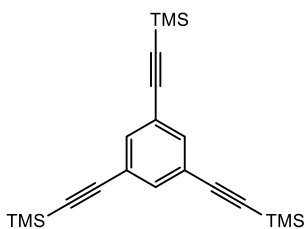
Reakcijos vykdyta pagal literatūroje [20] aprašytą metodiką. 1,2 g (3,73 mmol) 3-jod-9-etilkarbazolo, 0,092 g (4,85 mmol) vario(I) jodido ir 0,133 g (0,18 mmol) bis(trifenilfosfino paladžio(II)dichlorido) sudedami į dvigurklę reakcijos kolbą. Reakcijai paruošta sistema vakuumuojama ir užpildoma inertinėmis dujomis. Vėliau į reakcijos kolbą sulašinama 16 ml bevandenio tetrahidrofurano, 1,68 ml (12,31 mmol) bevandenio trietilamino ir 0,83 ml (5,97 mmol) trimetilsililacetileno. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 val argono atmosferoje. Įvykus reakcijai, reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu ir džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gautas produktas gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas). Gauta gelsvos spalvos derva. Išeiga 76 %, 0,83 g.

3-etinil-9-etilkarbazolas (8)



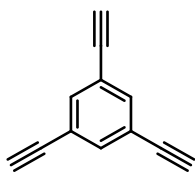
0,83 g (2,8 mmol) 3-[(2-trimetilsilil)etinil]-9-etilkarbazolo ištirpinama dideliame kiekyje metanolio ~200 ml, tuomet į reakcijos tirpalą sudedama 1,17 g (8,5 mmol) kalio karbonato. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 2 val. Pasibaigus reakcijai, mišinys nufiltruojamas ir nudistiliuojamas tirpiklis. Gautas junginys nebuvo gryninamas.

1,3,5-Tri(trimetilsililetinil)-benzenas (9)



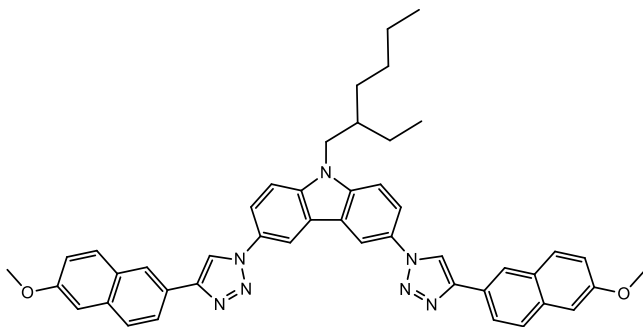
0,2 g (0,64 mmol) 1,3,5-tribromobenzono ištirpinama 7 ml sauso trietilamino, sudedama 0,05 g (0,25 mmol) vario(I)jodido ir 0,069 g (0,096 mmol) bis(trifenilfosfino paladžio(II)dichlorido). Reakcijos temperatūra pakeliama iki 65 °C, po ~15 min sulašinama 0,42 ml (3,07 mmol) trimetilsililacetileno. Reakcija vykdoma 24 val. argono atmosferoje 65 °C temperatūroje. Gautas produktas ekstrahuojamas etilacetatu, gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas). Gauta baltos spalvos kristalinė medžiaga. Išeiga 57%, 0,13 g.

1,3,5-trietinilbenzenas (10)



0,12g (1,21 mmol) 1,3,5-tri(trimetilsililetinil)-benzeno ištirpinama 20 ml metanolio ir įdedama 0,5 g (3,63 mmol) kalio karbonato. Reakcijos mišinys maišomas kambario temperatūroje 2 val. Pasibaigus reakcijai mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Gautas 1,3,5-trietinilbenzenas nebuvo gryninamas.

3,6-Bis[4-(6-metoksinaftalen-2-il)-1,2,3-triazol-1-il]-9-(2-etilheksil)karbazolas (FI)

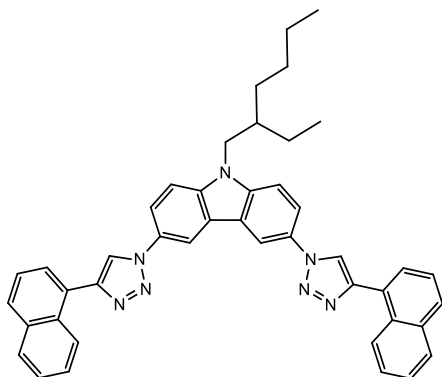


Galutinis produktas **FI** buvo susintetintas azido–alkino ciklizacijos metodu. 0,5 g (1,38 mmol) 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)karbazolo ištirpinama 10 ml THF. Vėliau sudedama 0,078 g (0,36 mmol) natrio askorbato, sulašinama 0,07 g (0,27 mmol) tetrabutilamoniofluorido, 0,5 g (2,74 mmol) 2-etinil-6-metoksinaftaleno ir 0,04 g (0,19 mmol) vario(II)sulfato pentahidrato ištirpinto 1 ml vandens. Reakcija vykdoma 40 °C temperatūroje, tamsoje, 24 val. Susidarius naujam produktui, reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, atskirta organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu. Junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, (eliuentas heksanas:acetonas (5:1)). Gauta baltos spalvos kristalinė medžiaga. Išeiga 80%, 0,8 g, $T_{lyd}(DSK)=226^{\circ}C$.

1H BMR (400 MHz, $CDCl_3$), δ , m.d. 0,86 (t, $J = 6,93$ Hz, 3H); 0,92 (t, $J_1 = 7,36$ Hz, $J_2 = 7,36$ Hz, 3H); 1,45–1,20 (m, 8H); 1,87–1,81 (m, 1H); 3,91 (s, 6H); 4,12 (d, $J = 7,30$ Hz, 2H), 7,09 (s, 2H), 7,13 (dd, $J_1 = 8,78$ Hz, $J_2 = 2,03$ Hz, 2H); 7,35 (d, $J = 8,67$ Hz, 2H); 7,66 (d, $J = 8,21$ Hz, 4H); 7,80 (d, $J = 8,55$ Hz, 2H); 7,86 (d, $J = 7,68$ Hz, 2H); 8,23 (s, 4H); 8,31 (s, 2H).

$^{13}\text{C BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , *m.d.* 11,0; 14,1; 23,1; 24,5; 27,2; 31,1; 39,6; 47,8; 55,4; 105,9; 110,3; 113,1; 118,2; 119,4; 119,8; 122,8; 124,4; 124,6; 125,5; 127,5; 129,1; 129,8; 129,9; 134,5; 141,2; 148,6; 158,1.

3,6-Bis[4-(naftalen-1-il)-1,2,3-triazol-1-il]-9-(2-etilheksil)karbazolas (FII)

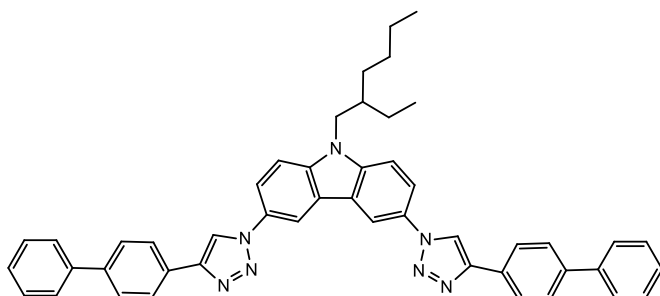


Junginys **FII** buvo susintetintas analogišku junginio **FI** sintezės metodui. Reakcijai naudota: 1g (2,77 mmol) 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)-karbazolo, 0,14 g (0,72 mmol) natrio askorbato, 0,84 g (5,54 mmol) 1-etilnaftaleno ir 0,09 g (0,38 mmol) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu (eliuentas heksanas:acetonas (5:1)) ir perkristalinamas iš metanolio. Gautas gelsvos spalvos kristalinis junginys. Išeiga 50%, 0,9 g, $T_{\text{lyd}}(\text{DSK})=161^\circ\text{C}$

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , *m.d.* 0,90 (t, $J = 7,1$ Hz, 3H); 0,99 (t, $J = 7,4$ Hz, 3H); 1,53–1,25 (m, 8H); 2,14 (m, 1H); 4,27 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H); 7,62–7,51 (m, 8H); 7,86 (dd, $J_1 = 7,1$, $J_2 = 1,0$ Hz, 2H); 8,00 (m, 4H); 8,02 (dd, $J_1 = 12,7$, $J_2 = 3,9$ Hz, 2H); 8,36 (s, 2H); 8,54 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 8,56 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , *m.d.* 10,7; 13,8; 22,9; 24,4; 28,5; 30,6; 39,1; 47,6; 110,0; 113,0; 119,7; 120,8; 122,4; 125,3; 125,4; 126,0; 126,7; 127,3; 127,8; 128,5; 129,0; 129,9; 131,1; 133,9; 141,2; 147,4.

3,6-Bis{4-[(1,1'-bifenil)-4-il]-1,2,3-triazol-1-il}-9-(2-etilheksil)karbazolas (FIII)

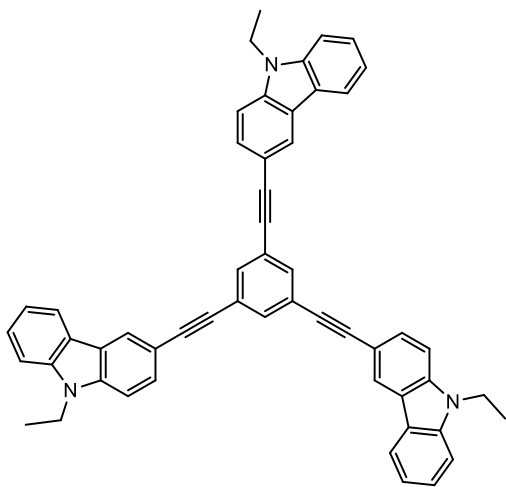


Junginys **FIII**, buvo gautas tokiu pat kaip junginio **FI** sintezės būdu. Reakcijai naudota: 0,5g (1,38 mmol) 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)-karbazolo, 0,07 g (0,36 mmol) natrio askorbato, 0,07 g (0,27 mmol) TBAF, 0,49 g (2,77 mmol) 4-etinilbifenilo ir 0,04 g (0,19 mmol) $\text{CuSO}_4 \times 5\text{H}_2\text{O}$. Gautas junginys gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, (eliuentas heksanas:acetonas (4:1)), ir perkristalinamas iš metanolio. Gauta baltos spalvos medžiaga. Išeiga 78%, 0,78 g, $T_{\text{lyd}}(\text{DSK})=281^\circ\text{C}$.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , m.d. 0,87 (t, $J = 6,94$ Hz, 3H); 0,94 (t, $J = 7,35$ Hz, 3H); 1,48–1,19 (m, 8H); 2,10–2,00 (m, 1H); 4,19 (d, $J = 7,35$ Hz, 2H); 7,51–7,41 (m, 8H); 7,66 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); 7,70 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,91 (dd, $J_1 = 8,75$, $J_2 = 1,81$ Hz, 2H); 8,00 (d, $J = 8,18$ Hz, 4H); 8,29 (s, 2H); 8,43 (d, $J = 1,7$ Hz, 2H).

$^{13}\text{C BMR}$ (400 MHz, CDCl_3), δ , m.d. 10,6; 14,0; 23,0; 24,4; 28,7; 31,0; 39,5; 47,9; 110,3; 113,1; 118,2; 119,8; 122,7; 126,2; 126,9; 127,5; 127,5; 128,8; 129,3; 129,9; 140,5; 141,0; 141,2; 148,0.

1,3,5-Tris[3-(9-etilkarbazolil-3)etininil]benzenas (FIV)

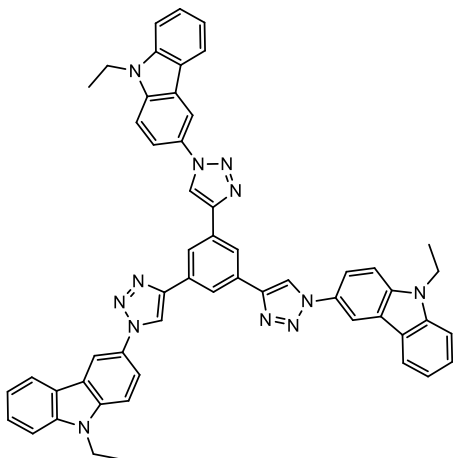


0,2 g (1,33 mol) 1,3,5-trietinilbenzeno, 0,061 g (0,32 mmol) vario(I)jodido, 0,14 g (0,192 mmol) bis(trifenilfosfino)paladžio(II)dichlorido sudedama į reakcijos kolbą. Sistema vakuumuojama ir užpildoma azoto dujomis. Siekiant nepažeisti inertinės sistemos, sekantys reakcijos komponentai yra sulašinami švirkštu: 10 ml bevandenio tetrahidrofurano, 4,4 ml (6,46 mmol) trietilamino ir 0,5 g (1,56 mmol) THF ištirpinto 3-jod-9-etilkarbazolo. Reakcija vykdoma 24 val. kambario temperatūroje. Įvykus reakcijai, reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, (eliuntas heksanas:etilacetatas (15:1)). Gauta baltos kristalinė medžiaga. Išėja 84%, 0,82 g, $T_{lyd}(DSK)=248^{\circ}C$.

1H BMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$), δ , m. d. 1,35 (t, $J = 7,22$ Hz, 9H); 4,27 (q, $J = 7,21$ Hz, 6H); 7,17 (d, $J = 7,67$ Hz, 3H); 7,30 (t, $J = 9,17$ Hz, 6H); 7,39 (t, $J_1 = 7,18$, $J_2 = 7,18$ Hz, 3H); 7,55 (dd, $J_1 = 8,53$, $J_2 = 1,74$ Hz, 3H); 7,61 (s, 3H); 8,01 (d, $J = 7,76$ Hz, 3H); 8,22 (d, $J = 1,24$ Hz, 3H).

^{13}C BMR (400 MHz, $(CD_3)_2CO$), δ , m. d. 13,8; 37,6; 86,4; 91,8; 108,5; 108,6; 112,8; 119,3; 120,6; 122,5; 122,9; 124,2; 124,5; 126,1; 129,3; 133,3; 139,7; 140,3; 140,3.

1,3,5-Tris{4-[9-etilkarbazolil]-3-il]-1,2,3-triazol-1-il}benzenas (FV)



0,2 g (1,33 mmol) 1,3,5-trietinilbenzeno ištirpinama 5 ml tetrahidrofurano. Į 1,3,5-trietinilbenzeno tirpalą sudedama 0,106 g (0,53 mmol) natrio askorbato, sulašinama 0,11 g (0,4 mmol) tetrabutilamoniofluorido ir 0,07 g (0,28 mmol) vario(II)sulfato pentahidrato ištirpinto 1 ml vandens. Vėliau sulašinama 0,94 g (3,99 mmol) 3-azido-9-etilkarbazolo, ištirpinto nedideliame kiekyje tetrahidrofurano. Reakcija vykdoma tamsoje, 40 °C temperatūroje, 10 min. Reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlormetanu, organinė frakcija džiovinama bevandeniu natrio sulfatu. Produktas

buvo gryninamas kolonėlinės chromatografijos būdu, (eliuentas heksanas:acetonas (4:1)). Gauta baltos spalvos amorfinė medžiaga. Išeiga 72 %, 0,83g, $T_s(\text{DSK})=172^\circ\text{C}$.

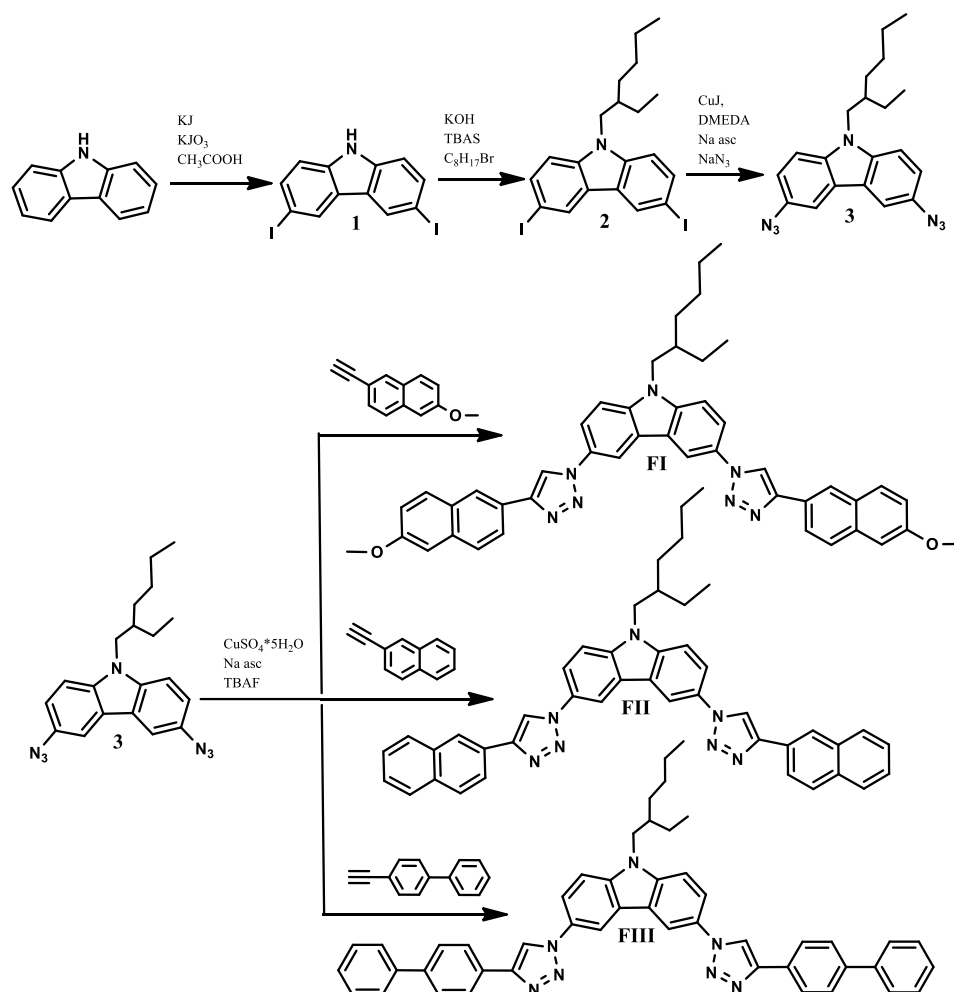
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ , m. d. 1,37 (t, $J = 6,98$ Hz, 9H); 4,53 (q, $J_1 = 13,20$ Hz, $J_2 = 6,21$ Hz, 6H); 7,29 (t, $J = 7,38$ Hz, 3H); 7,55 (t, $J = 7,58$ Hz, 3H); 7,70 (d, $J = 8,24$ Hz, 3H); 7,87 (d, $J = 8,80$ Hz, 3H); 8,11 (d, $J = 8,65$ Hz, 3H); 8,31 (d, $J = 7,65$ Hz, 3H); 8,67 (s, 3H); 8,84 (s, 3H); 9,53 (s, 3H).

$^{13}\text{C BMR}$ (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$), δ , m. d. 13,6; 37,1; 109,5; 109,9; 112,5; 118,4; 119,2; 120,4; 120,7; 121,6; 121,8; 122,4; 126,6; 128,9; 131,9; 138,9; 140,3; 146,6.

3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

3.1 Naujų karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių sintezė.

Pirmame tiriamojo darbo etape literatūros apžvalgoje aptartu „klik“ chemijos metodu buvo susintetinti tiksliniai junginiai **FI**, **FII** ir **FIII**, sintezės schema pateikta žemiau (žr. **3.1 schema**). „Klik“ reakcijos pasižymi šiomis būdingomis savybėmis: aukštomis produktų išeigomis, paprastu reakcijų atlikimu, trumpa reakcijos trukme, stabiliais ir lengvai gryninamais produktais. Sintetinamų junginių **FI**, **FII** ir **FIII** centrinis fragmentas yra 9-(2-etilheksil)karbazolas. Prie 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)karbazolo vario katalizuojamų azidų–alkinų ciklizacijos reakcijų metodu prijungti komerciniai arilalkinai (2-etinil-6-metoksinaftalenas, 1-etinilnaftalenas, 4-etinilbifenilas).



Schema 3.1. Junginių **FI**, **FII**, **FIII** sintezės schema.

Pirmiausia buvo susintetinti pradiniai karbazolo dariniai (**1**, **2**, **3**). 3,6-Dijod-9*H*-karbazolas (**1**) susintetintas *Tucker* jodinimo metodu [18]. Vėliau, atlikus alkilavimo reakciją, gautas 3,6-dijod-9-(2-etilheksil)karbazolas (**2**). Paskutiniame pradinių junginių sintezės etape azidavimo reakcijos metu gautas 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)-karbazolas (**3**).

Galutinių junginių gavimui pasirinkti komerciniai arilalkinai: 2-etinil-6-metoksinaftalenas, 1-etinilnaftalenas, 4-etinilbifenilas. Atliekant azidų–alkinų ciklinio jungimosi reakciją, etinilgrupė reaguoja su 3,6-diazido-9-(2-etilheksil)-karbazolo azido grupe, susiformuojant 1,2,3-triazolo heterociklui. Susintetinti galutiniai junginiai: 3,6-bis[4-(6-metoksinaftalen-2-il)-1,2,3-triazol-1-il]-9-(2-etilheksil)karbazolas (**FI**), 3,6-bis[4-(naftalen-1-il)-1,2,3-triazol-1-il]-9-(2-etilheksil)karbazolas (**FII**) ir 3,6-bis{4-[(1,1'-bifenil)-4-il]-1,2,3-triazol-1-il}-9-(2-etilheksil)karbazolas (**FIII**). Junginių **FI**, **FII** ir **FIII** sintezei naudotą azidų–alkinų ciklizacijos reakcijų metodiką būtų sunku priskirti „klik“ reakcijų klasei dėl ilgų reakcijų trukmės ir susidariusių šalutinių produktų.

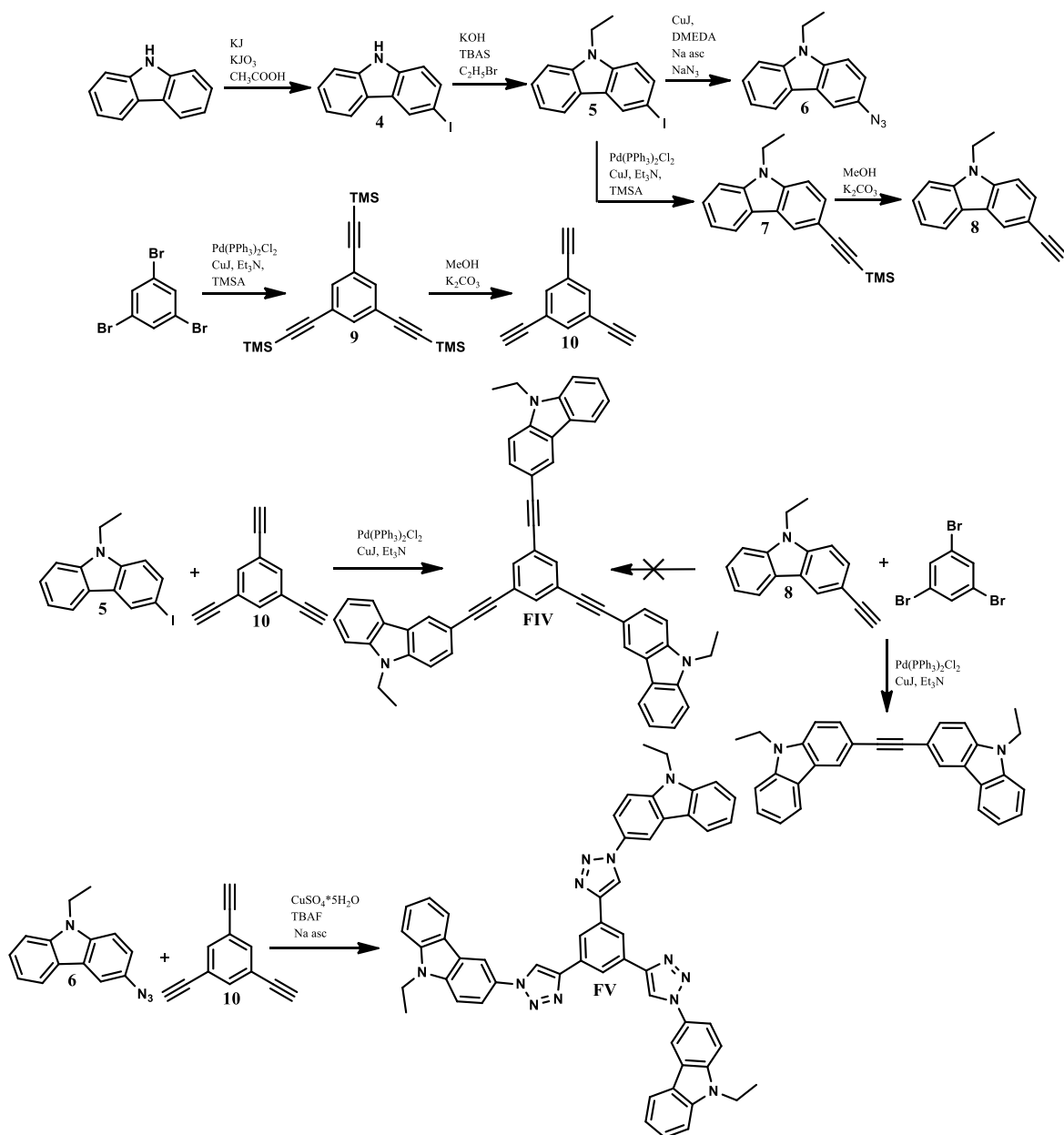
Antrame tiriamojo darbo etape buvo susintetinti tiksliniai junginiai **FIV** ir **FV** (žr. **3.2 Schema**). Benzenas pasirinktas kaip centrinis molekulių fragmentas prie kurio 1,2,3-triazolo heterociklu arba trigubuoju ryšiu prijungti 9-etilkarbazolo chromoforai.

Pirmiausia, buvo susintetinti pradiniai junginiai, reikalingi tiksliniams junginiams gauti. 3-Jod-9*H*-karbazolas (**4**) susintetintas 9*H*-karbazolą jodinant *Tucker* metodu. Atlikus alkilavimo reakciją, gautas junginys **5**. Vėliau, vykdant azidavimo arba *Sonogashira* reakcijas, atitinkamai susintetinti junginiai **6** ir **7**. Junginį **7** paveikus kalio karbonatu metanolyje gautas junginys **8**, turintis etinilfunkcinę grupę.

Junginys **FIV** sintetintas *Sonogashira* reakcijos metodu. Ši reakcija vykdoma tarp arilhalogenidų ir arilalkinų. Pirmuoju atveju reakcija vykdyta tarp 1,3,5-tribrombenzeno ir 3-etinil-9-etilkarbazolo (**8**), tačiau susidarė 3-etinil-9-etilkarbazolo dimeras. Negavus norimo junginio, arilbromidas buvo pakeistas ariljodidu, reakciją atliekant tokiomis pačiomis sąlygomis. Šiai reakcijai panaudojus 3-jod-9-etilkarbazolą (**5**) ir susintetintą 1,3,5-trietinilbenzeną (**10**), buvo gautas suplanuotas junginys **FIV**.

Manoma, kad vario katalizuojamos azidų–alkinų ciklizacijos reakcijos produktyvumui turi įtakos reakcijos komponentų sudėjimo eiliškumas. Sintetinant junginį **FV**, naudoti 1,3,5-trietinilbenzenas (**10**) ir 3-azido-9-etilkarbazolas (**6**). Atsižvelgiant į azidų–alkinų ciklinio jungimosi

reakcijos mechanizmą, funkcinę azido grupę turintis junginys į reakcijos mišinį įdėtas paskutinis. Reakcija įvyko greitai, per 10 min susidarant vienam produktui. Todėl Junginio **FV** sintezei naudotas azidų–alkinų ciklizacijos reakcijų metodas, gali būti priskiriamas „klik” reakcijų klasei.



Schema 3.2. Junginių **FIV** ir **FV** sintezės schema.

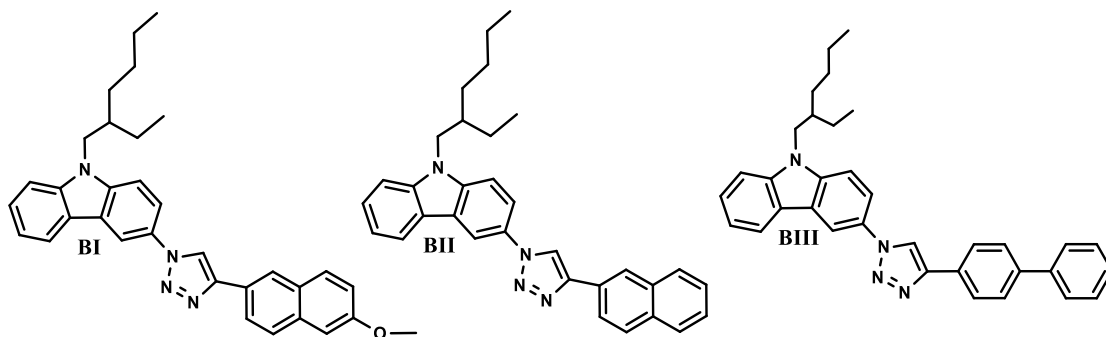
Visų susintetintų galutinių junginių **FI–FV** struktūros identifikuotos branduolių magnetinio rezonanso (¹H ir ¹³C BMR) spektroskopijos metodais.

3.2 Karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių savybės

3.2.1 Optinės ir fotofizikinės savybės.

Organinių junginių optinių ir fotofizikinių savybių tyrimas paremtas elektromagnetinės spinduliuotės absorbcija ir emisija. UV–RŠ spektrinės analizės metodu fiksuojami elektronų šuoliai molekulėje, kurie priklauso nuo molekulės dvigubųjų ryšių kiekio ir konjugacijos. Konjugacijos didėjimas įtakoja batochrominį poslinkį, kuo didesnis absorbcijos smailės poslinkis, tuo mažiau energijos reikia elektronų perėjimui sužadintąją būseną. Elektromagnetinės spinduliuotės poveikis organiniams junginiams tirtas ultravioletinėje 200–330 nm ir regimosios šviesos 330–700 nm bangų diapazone.

Užrašyti susintetintų junginių **FI**, **FII**, **FIII**, **FIV**, **FV** tirpalų tetrahidrofurane bei sluoksnių absorbcijos ir fluorescencijos spektrai, nustatytos junginių tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos. Sluoksniai paruošiami, junginių tirpalus THF paliejant ant kvarcinio stiklo plokštelės, o tirpiklis nugarinamas. Rezultatai susisteminti ir pateikti lentelėje (žr. **Lentelė 3.1**). Siekiant palyginti karbazolo darinių su 3- ir 3,6- pozicijose esančiais ariltriazolo pakaitais optines ir fotofizikines savybes, junginiai **FI**, **FII** ir **FIII** lyginami su bakalauro studijų metu susintetintais **BI**, **BII** ir **BIII** (žr. **3.1 Pav.**). Junginių **FIV** ir **FV** savybės lyginamos tarpusavyje dėl panašios molekulinės struktūros, bet skirtingų jungiamųjų fragmentų, atitinkamai etinil- ar 1,2,3-triazolo.



Pav. 3.1. Junginių **BI**, **BII**, **BIII** struktūros.

Lentelė 3.1. Junginių **FI–FV** ir **BI–BIII** optinės ir fotofizikinės savybės.

Junginys*	^a UV, λ_{\max} , nm	^b UV, λ_{\max} , nm	^c FL, λ_{\max} , nm	^d FL, λ_{\max} , nm	Stokso poslinkis nm	Φ_{fl} , %
FI	255, 304	252, 309	375, 395	402	71	25
FII	226, 304	245, 297	373, 393	379, 399	69	22
FIII	250, 300	250, 297	374, 394	373, 396	74	26
FIV	244, 275, 303, 345	243, 278, 308, 332	382	415	37	85
FV	240, 293	244, 294	363, 381	391	70	23
BI	245, 300	–	367, 383	–	67	–
BII	237, 298	–	367, 383	–	69	–
BIII	240, 294	–	367, 383	–	73	–

* ^a λ_{\max} – tirpalų THF UV absorbcijos maksimumai, ^b λ_{\max} – sluoksnių UV absorbcijos maksimumai, ^c λ_{\max} – tirpalų THF fluorescencijos maksimumai, ^d λ_{\max} – sluoksnių fluorescencijos maksimumai, Φ_{fl} – tirpalų THF kvantinės išieigos.

Nustatyta, kad visų susintetintų junginių tirpalai tetrahidrofurane ir sluoksniai elektromagnetinę spinduliuotę absorbuoja 226–345 nm bangų srityje. Pasižymi artimosios ultravioletinės spinduliuotės absorbcija, kuri apima 200–380 nm bangų intervalą.

Junginių **FI**, **FII** ir **FIII**, savo struktūroje turinčių du triazolo jungiamuosius fragmentus, absorbcijos maksimumai nežymiai batochromiškai pasislinkę junginių **BI**, **BII** ir **BIII** atžvilgiu, kurie struktūroje turi vieną triazolo žiedą, poslinkių skirtumas svyruoja 4–10 nm. Junginio **FV** tirpalo ir sluoksnio absorbcijos spektrų profiliai panašūs kaip ir kitų 1,2,3-triazolo junginių, fiksuojami du maksimumai 240–294 nm bangų srityje. Karbazolo–1,2,3-triazolo junginių intramolekulinė krūvio pernaša nuo karbazolo chromoforo iki ariltriazolo fragmento fiksuojama 300–350 nm bangų intervale [14].

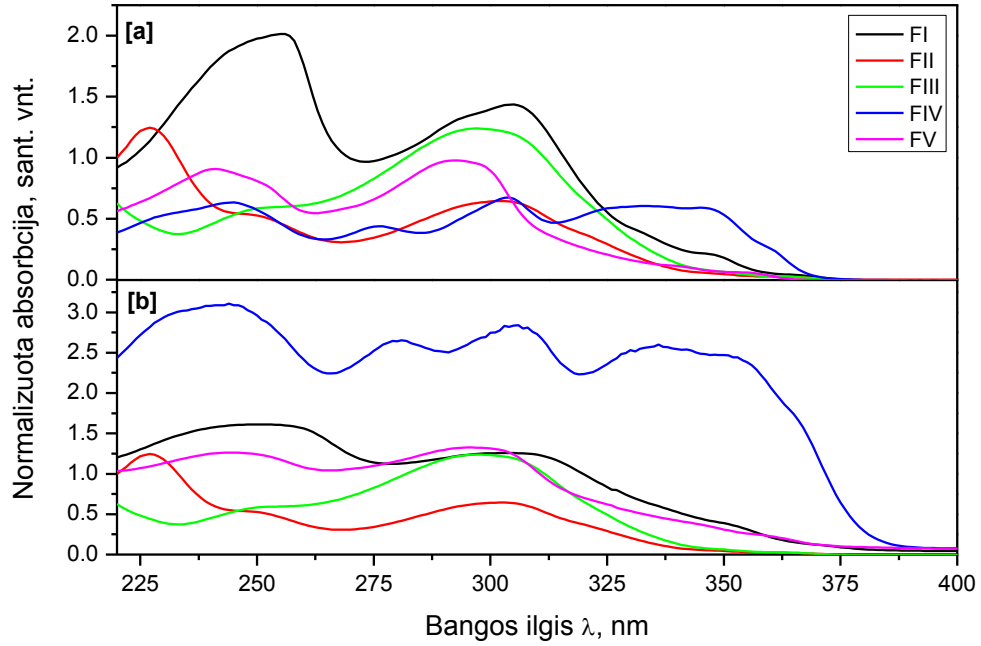
Junginio **FIV**, kurio struktūroje yra etinilgrupės jungiamasis fragmentas, absorbcijos spektras išsiskiria tuo, kad tirpale ir sluoksnyje registruojami keturi panašaus intensyvumo maksimumai. Dėl trigubojo ryšio įtakos konjuguotai ir geometrinei junginio **FIV** sistemai, šio junginio absorbcijos juostos kraštas yra labiausiai pasislinkęs į ilgesnių bangų pusę, todėl elektronų šuoliui į sužadintąją būseną reikės mažiausiai energijos.

Visų junginių, turinčių 1,2,3-triazolo jungiamąjį fragmentą, tirpalų fluorescencijos spektruose fiksuojami du maksimumai, pasiskirstę 373–402 nm bangų intervale. Susintetintų junginių **FI–FIII** tirpalų fluorescencijos maksimumai yra pasislinkę į ilgesnių bangų pusę 6–12 nm junginių **BI–BIII** spektrų atžvilgiu. Užrašyti tiriamojo projekto metu susintetintų junginių **FI–FV** sluoksnių fluorescencijos spektrai. 1,2,3-Triazolo darinių sluoksnių fluorescencijos spektų maksimumai yra registruojami 373–402 nm bangų srityje.

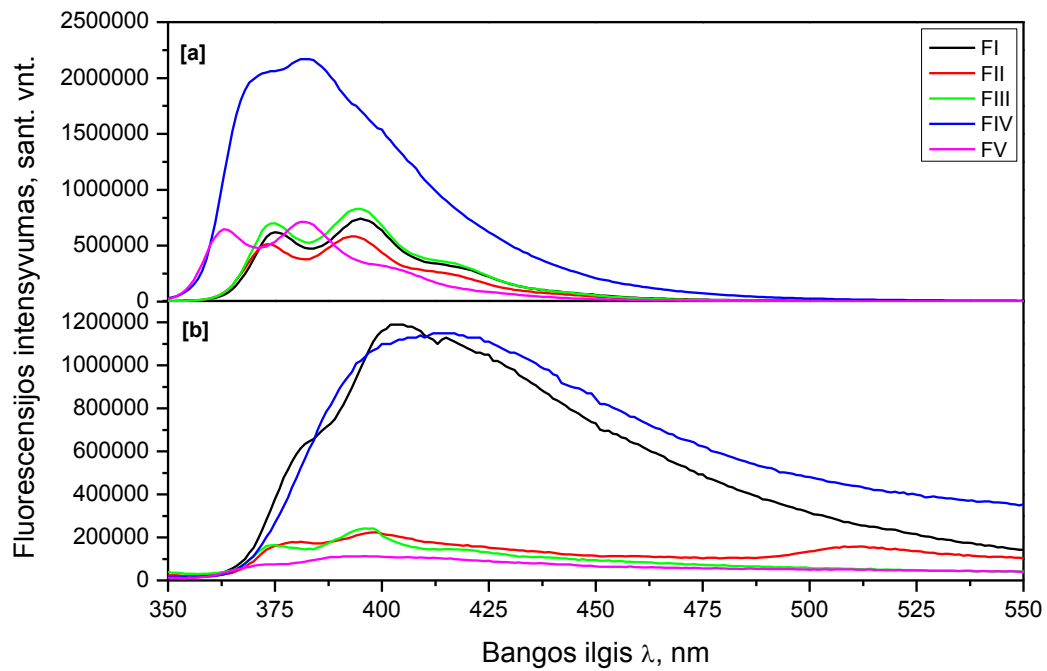
Intensyviausia fluorescencija tirpale ir sluoksnyje stebima junginio **FIV** spekre, trigubojo ryšio tiltelis efektyviai prapečia junginio konjugaciją ir užtikrina plokščią molekulės struktūrą. Junginio **FIV** sluoksnių fluorescencijos spektre registruojamas vienas maksimumas ties 415 nm bangų sritimi. Visų junginių sluoksniai pasižymi violetinės spalvos emisija, kuri apima 380–430 nm bangų diapazoną. Junginių **FI–FV** tirpalų ir sluoksnių absorbcijos ir fluorescencijos spektrai pateikiami paveikslėliuose (žr. **Pav. 3.2** ir **Pav. 3.3**).

Viena iš svarbiausių fluoroforo savybių yra jo fluorescencijos kvantinė išeiga, kuri nusako santykį tarp emituotų ir absorbuotų fotonų. Kuo didesnė kvantinė išeiga, tuo didesnė dalis absorbuotų fotonų gali sukelti fluorescenciją [31]. Išmatuotos junginių **FI–FV** tirpalų THF kvantinės išeigos. 1,2,3-Triazolo fragmentą turinčių karbazolo darinių kvantinių išeigų vertės yra nuo 22 iki 26%, ypač aukšta kvantinė išeiga (85%) pasižymi junginys **FIV**.

Stokso poslinkiai (atstumas tarp absorbcijos ir fluorescencijos spektrų smailių) apskaičiuoti, o skaitinės vertės pateikiamos lentelėje (žr. **Lentelė 3.1**). Šis atstumas parodo, kad išspinduliuotos šviesos energija yra mažesnė (bangos ilgis didesnis) negu absorbuotos šviesos.



Pav. 3.2. Susintetintų junginių **FI–FV** tirpalų THF [a] ir sluoksnių [b] absorbcijos spektrai.



Pav. 3.3. Susintetintų junginių **FI–FV** tirpalų THF [a] ir sluoksnių [b] fluorescencijos spektrai, $\lambda_{\text{suž}}=330$ nm.

3.2.2 Terminės junginių charakteristikos

Susintetintų junginių terminė analizė buvo atlikta termogravimetrinės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) analizės metodais. TGA metodu nustatytos junginių skilimo temperatūros, DSK metodu tiriami medžiagų faziniai virsmai (kaitinant–šaldant–kaitinant).

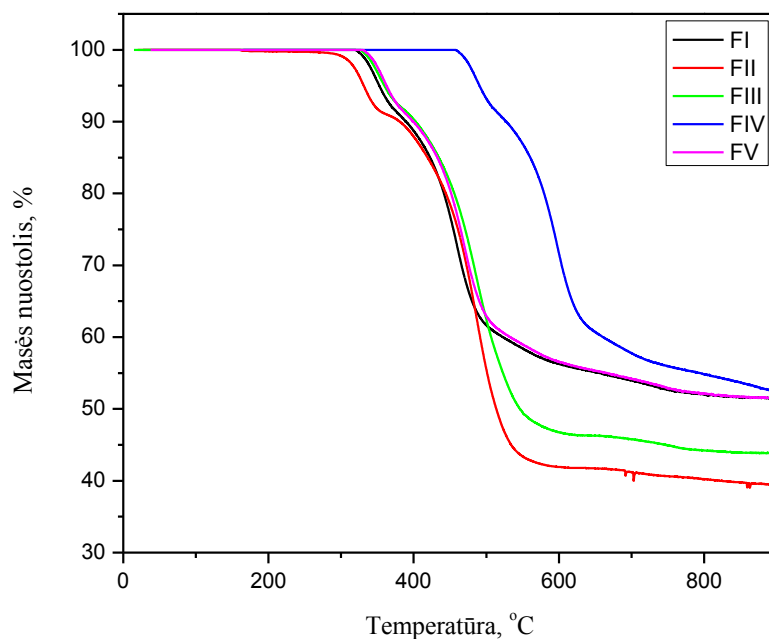
Tiriamąjį darbu metu susintetintų junginių **FI–FV** bei bakalauro studijų metu gautų junginių **BI–BIII** terminės analizės rezultatai susisteminti ir pateikti lentelėje (žr. **Lentelė 3.2**). T_{lyd} , T_{kr} , T_s nustatytos DSK metodu (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ aplinkoje). $T_{des-5\%}$ – skilimo temperatūra, prie kurios fiksuojami 5 % masės nuostolis, nustatyta TGA metodu (kaitinimo greitis 20 °C/min, N₂ aplinkoje).

Lentelė 3.2. Terminės karbazolo ir 1,2,3-triazolo darinių charakteristikos.

Junginys	Terminės charakteristikos			
	T_{lyd} , °C	T_{kr} , °C	T_s , °C	$T_{des-5\%}$, °C
FI	226	196	104	355
FII	161, 173	–	87	331
FIII	281	170	110	360
FIV	248	176	–	492
FV	–	–	172	362
BI	143	–	43	332
BII	153	–	32	314
BIII	168	118	38	308

Visi susintetinti (**FI–FV**) ir palyginami (**BI–BIII**) junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Aukščiausiu terminiu stabilumu pasižymi junginys **FIV**, kurio molekuliniai fragmentai sujungti trigubuoju ryšiu. Šio junginio terminis stabilumas didesnis už junginio **1a**, kuris buvo aptartas literatūros apžvalgoje, jo molekuliniai fragmentai tarpusavyje sujungti dvigubuoju ryšiu, o destrukcijos temperatūra 400 °C. Junginių, su jungiamaisiais 1,2,3-triazolilfragmentais, 5 % masės nuostoliai fiksuojami 308–362 °C temperatūrų intervale. 1,3,5-Tris[3-(9-etilkarbazolil-3)etiril]benzeno 5 % masės nuostolis fiksuojamas 492 °C temperatūroje. Pakeitus 1,2,3-

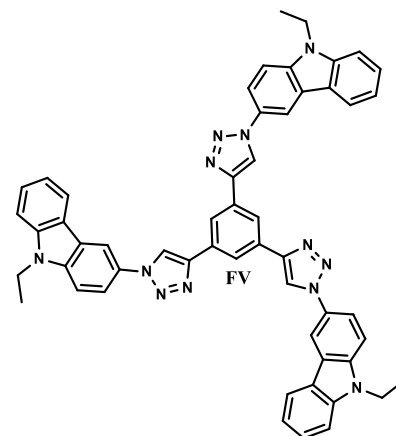
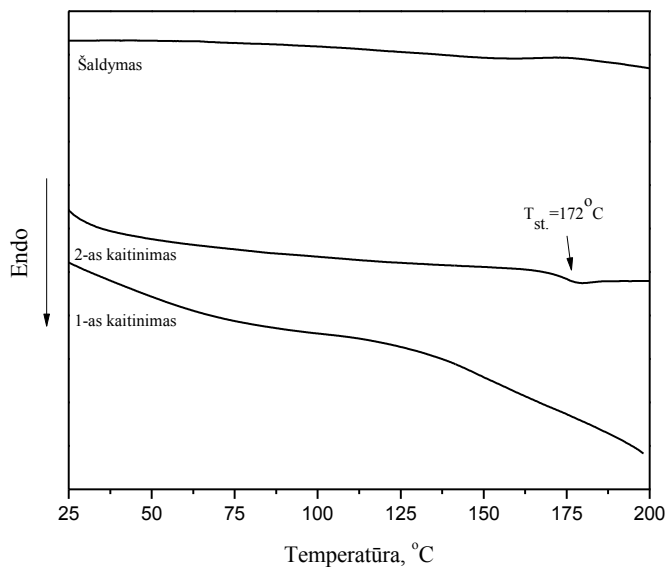
triazoliljungiamąjį fragmentą etinilfragmentu, stebimas ženklus terminio stabilumo padidėjimas. Junginių **FI–FV** termogravimetrinės analizės kreivės pateikiamos apačioje (žr. **Pav. 3.4**).



Pav. 3.4. Junginių **FI–FV** TGA kreivės (kaitinimo greitis 20°C/min).

Tiriant pakaitų įtaką junginių stiklėjimo temperatūroms, lyginami junginiai **FI–FIII** ir **BI–BIII**. Didėjant pakaitų skaičiui molekulėje, ženkliai didėja ir stiklėjimo temperatūra, junginių **BI–BIII** T_s aptinkamos temperatūrų intervale (32–43 °C), o junginių **FI–FIII** (87–110 °C). Įvedant antrą aromatinės struktūros 1,2,3-triazolo pakaitą šeštojoje karbazolo padėtyje, stiklėjimo temperatūros padidėja daugiau nei dvigubai. Terminės savybės įtakoja ne tik pakatai, bet ir funkcinės grupės. Lyginant junginius **FI** ir **FII**, metoksi grupę turintis junginys turi aukštesnę stiklėjimo temperatūrą. Nors junginys **FIV** termiškai yra stabilesnis nei junginys **FV**, tačiau junginio **FV** stiklėjimo temperatūra net 54 °C aukštesnė.

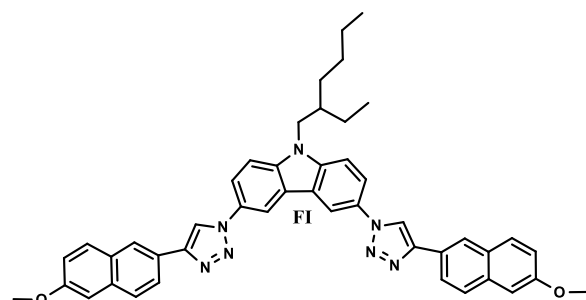
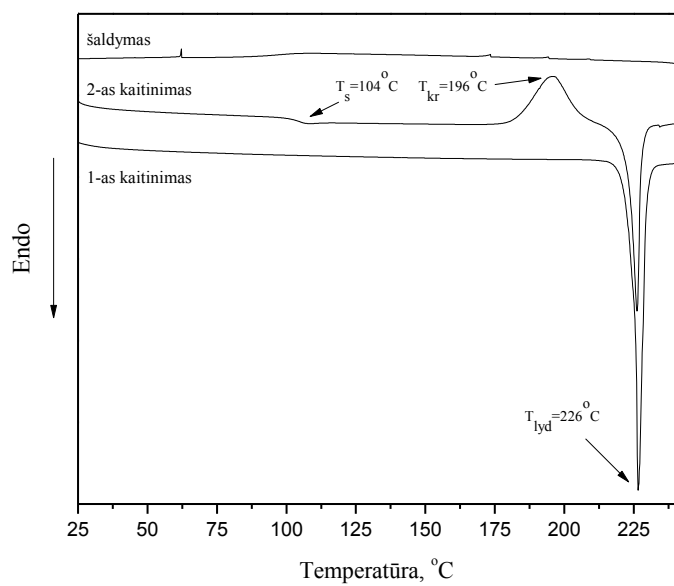
Junginys **FV**, turintis tris triazolo jungiamuosius fragmentus, iš kitų junginių išsiskiria, nes yra tik amorfinė medžiaga. Pirmojo kaitinimo metu nefiksuoja endoterminė lydymosi smailė, o šaldant bandinį nefiksuoja kristalizacijos signalas, junginio termograma pateikta (žr. **Pav. 3.5**). Gautos terminės junginio charakteristikos rodo kad junginys, gali formuoti patvarius, tolygios struktūros amorfinius sluoksnius.



Pav. 3.5. Junginio **FV** DSK termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min).

Junginio **FI** termogramoje pirmojo kaitinimo metu fiksuojamas lydymosi signalas, šaldant bandinį fiksuojama T_s temperatūra, o antrojo kaitinimo metu vėl registruojama T_s , tačiau toliau kaitinant, pastebimas egzoterminis kristalizacijos ir endoterminis lydymosi signalai. Remiantis gautomis fazinių virsmų temperatūromis, junginio **FI** amorfinis sluoksnis nebus morfologiškai stabilus. **FI** DSK termograma pateikiama (žr. **Pav. 3.6.**). Junginio **FII** DSK termogramoje pirmojo kaitinimo metu fiksuojama T_{lyd} , šaldymo ir antrojo kaitinimo metu užfiksuotos tik T_s , nėra kristalizacijos ir lydymosi signalų, todėl šis junginys gali formuoti stabilius amorfinius sluoksnius. Junginių **FIII**, **FIV** ir **BIII** termogramose bandinių šaldymo metu pastebimi kristalizacijos signalai, fiksuojamos kristalizacijos temperatūros. Įdomu, kad abu junginiai **FIII** ir **BIII**, turintys bifenilo pakaitus molekulėje, šaldymo metu kristalizuojasi.

Gauti rezultatai įrodo pakaitų, jungiamųjų fragmentų ir funkcinių grupių įtaką terminėms junginių savybėms. Didėjant pakaitų skaičiui ar funkcinių grupių kiekiui molekulėje didėja stiklėjimo temperatūra. Skirtingi jungiamieji fragmentai, kaip šiuo atveju trigubasis ryšys ar triazolo heterociklas, keičia junginio geometrinę struktūrą, todėl stebimi skirtingi junginių faziniai virsmai. Trigubosio ryšio fragmentas užtikrina plokščią molekulės struktūrą, o triazolo jungiamasis fragmentas suardo plokščią molekulės struktūrą. 1,2,3-Triazolo heterociklą turintis junginys **FV** išskirtas kaip amorfinė medžiaga, o etinil- grupės fragmentą turintis junginys **FIV** išskirtas kaip kristalinė.

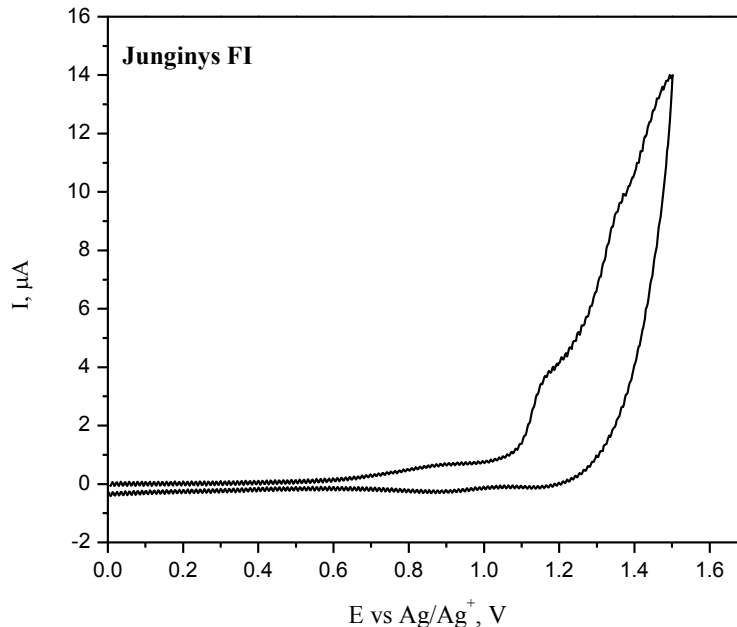


Pav. 3.6. Junginio FI DSK termogramos (kaitinimo greitis $10^{\circ}\text{C}/\text{min}$).

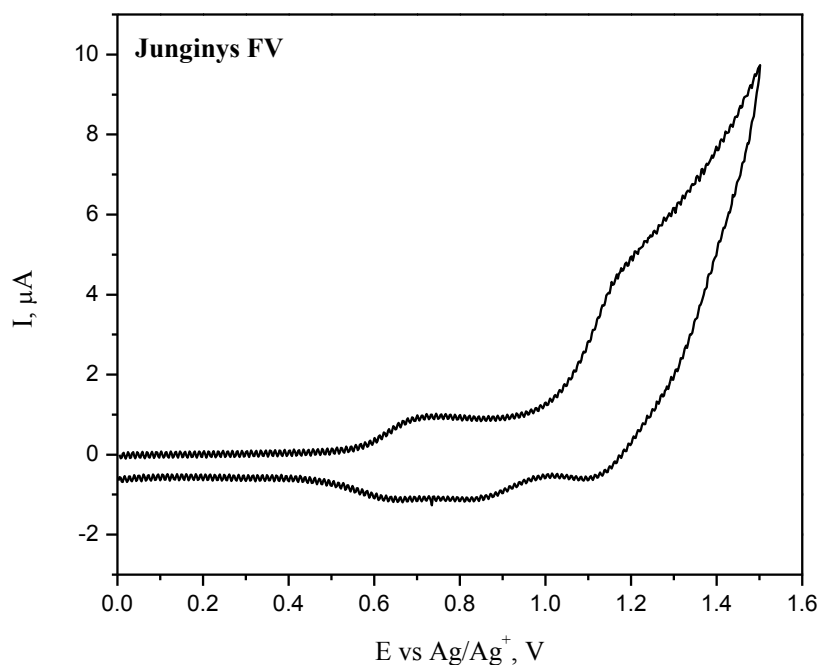
3.2.3 Elektrocheminiai junginių parametrai.

Susintetintų junginių **FI–FV** elektrocheminės savybės buvo tiriamos ciklinės voltamperometrijos (CV) metodu. Šie matavimai atliekami elektrolito tirpale, kuriam naudojamas tetrabutlamonio heksafluorofosfato tirpalas (0,1 M) dichrometane. Kalibravimui naudota standartinė ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistema. CV metodas naudojamas elektroaktyvių junginių sistemų oksidacijos ir redukcijos reakcijų procesams fiksuoti bei energetinių verčių (I_p ir E_g) apskaičiavimui.

Susintetintų 3,6-pakeistų karbazolo junginių ciklinių voltamperogramų profiliai panašūs, junginiai pasižymi negrįžtamais oksidacijos–redukcijos procesais. Junginio **FI** pirmojo skenavimo voltamperograma pateikiama žemiau (žr. **Pav. 3.7.**). 1,3,5-Tripakeisti benzeno dariniai, kuriuose karbazol-3-il-pakaitai prijungti etinil (**FIV**) ar 1,2,3-triazolil (**FV**) jungimaisiais fragmentais yra elektrochemiškai stabilūs, fiksuojami grįžtami oksidacijos–redukcijos procesai. Abiejų junginių voltamperogramų profiliai panašūs, junginio **FV** voltamperograma pateikta (žr. **Pav. 3.8.**).



Pav. 3.7. Junginio **FI** ciklinė voltamperograma.



Pav. 3.8. Junginio **FV** ciklinė voltamperograma.

Iš gautų voltamperogramų nustačius junginių oksidacijos pradžios potencialų vertes $E_{\text{oks.pr.}}$, buvo apskaičiuoti jonizacijos potencialai ir giminingumo elektronui vertės, rezultatai pateikiami lentelėje (žr. **3.3 lentelė**). Junginių **FI–FIII** I_p vertės yra apie 5,7 eV, o E_g^{cv} yra apie 2,3 eV. Lyginant junginius **FI** ir **FII**, pastebėta metoksi funkcinės grupės įtaka jonizacijos potencialui, šios grupės mažina I_p energiją. Didžiausio energijos kiekio išmušti elektronui iš molekulinės orbitalės reikės junginiui **FII**, nes šio junginio jonizacijos energija didžiausia.

Junginių **FIV** ir **FV** jonizacijos energijos yra apie 5,1 eV, giminingumas elektronui apie 1,7 eV. Mažiausia jonizacijos ir giminingumo elektronui energija pasižymi junginys **FV**, vadinasi išmušti elektronui iš šio junginio aukščiausios užimtos orbitalės reikės mažiausio energijos kiekio.

Lentelė 3.3. Susintetintų junginių **FI–FV** elektrocheminiai parametrai.

Junginys	E_{oks.pr.vs Fc}	^aI_p^{cv}, eV	^bE_g^{cv}, eV	^cE_g^{opt}, eV
FI	1,10	5,61	2,25	3,36
FII	1,22	5,73	2,27	3,46
FIII	1,19	5,70	2,33	3,37
FIV	0,60	5,11	1,76	3,35
FV	0,58	5,09	1,70	3,39

^a $I_p^{cv} = 4,8 + E_{oks.pr. vs Fc}$

^b $E_g^{cv} = I_p^{cv} - E_g^{opt}$

^c Draustinės juostos plotis E_g^{opt} , nustatytas iš absorbcijos juostos krašto $E_g^{opt} = 1240/\lambda_{abs. kr.}$

Viensluoksniai optoelektroniniai prietaisai (anodas/organinis sluoksnis/katodas) dažniausiai pasižymi mažu efektyvumu arba yra neilgaamžiai, todėl prietaisai yra optimizuojami. Keičiant elektrodus, kurių darbinių funkcijų energetinės vertės artimesnės susintetintos elektroaktyvios medžiagos vertėms, ar pridėdant pagalbinių medžiagų sluoksnius (elektronus pernešantis sluoksnis (ETS), skyles pernešantis sluoksnis (STS)). Gaunami daugiasluoksniai prietaisai (anodas/STS/organinis sluoksnis/ETS/katodas), kuriuose krūvių injekcijos energetiniai barjerai mažesni, todėl prietaisai pasižymi didesniu efektyvumu.

Apskaičiuotos susintetintų junginių I_p ir E_g^{cv} vertės yra artimos, dažniausiai naudojamų elektrodų krūvininkų išlaisvinimo energetinėmis vertėmis. Kaip anodą naudojant technologiškai patogiausią indžio ir alavo oksido (ITO) elektrodą, kurio skylių išlaisvinimo darbo vertė yra 4,7–4,8 eV, skylių injekcijos procesas į organinį sluoksnį būtų įmanomas, nes susintetintų junginių I_p vertės yra artimos ITO elektrodo vertei.

REZULTATAI IR IŠVADOS

Sumodeliuoti ir susintetinti nauji karbazolo ir/ar 1,2,3-triazolo fragmentus turintys dariniai. Ištirtos susintetintų junginių optinės, fotofizikinės, terminės ir elektrocheminės savybės ir nustatyta, kad:

- visi susintetinti junginiai pasižymi aukštu terminiu stabilumu. Junginių, su jungiamaisiais 1,2,3-triazolilfragmentais 5 % masės nuostoliai fiksuojami 308–362 °C temperatūrų intervale. 1,3,5-Tris[3-(9-etilkarbazolil-3)etiril]benzeno 5 % masės nuostolis fiksuojamas 492 °C temperatūroje. Pakeitus 1,2,3-triazoliljungiamąjį fragmentą etirilfragmentu, stebimas ženklus terminio stabilumo padidėjimas.

- susintetinti junginiai su jungiamaisiais 1,2,3-triazolilfragmentais gali sudaryti molekulinis stiklus, stiklėjimo temperatūros yra 87–172 °C temperatūrų intervale. 1,3,5-tris{4-[(9-etilkarbazolil)-3-il]-1,2,3-triazol-1-il}benzenas pasižymi aukščiausia stiklėjimo temperatūra.

- junginių tirpalai ir sluoksniai elektromagnetinę spinduliuotę absorbuoja 226–345 nm bangų intervale. Fluorescencijos maksimumai yra 363–415 nm bangų intervale, kurie apima violetinės spalvos spektro dalį. Susintetintų junginių su jungiamaisiais 1,2,3-triazolilfragmentais tirpalų fluorescencijos kvantinės išeigos yra apie 25 %, o 1,3,5-tris[3-(9-etilkarbazolil-3)etiril]benzeno siekia 85 %.

- 3,6- pakeisti karbazolo dariniai pasižymi negrįžtama oksidacija–redukcija, junginių jonizacijos potencialų vertės yra nuo 5,61 iki 5,70 eV. 1,3,5-Tripakeisti benzeno dariniai, kuriuose karbazol-3-il-pakaitai prijungti jungiamaisiais etiril- ar 1,2,3-triazolilfragmentais, yra elektrochemiškai stabilūs, jų jonizacijos potencialų vertės yra 5,09 eV ir 5,11 eV. Pagal apskaičiuotas jonizacijos potencialų vertes, susintetinti junginiai yra tinkami optoelektroniniams prietaisams, kuriose naudojamas ITO anodas.

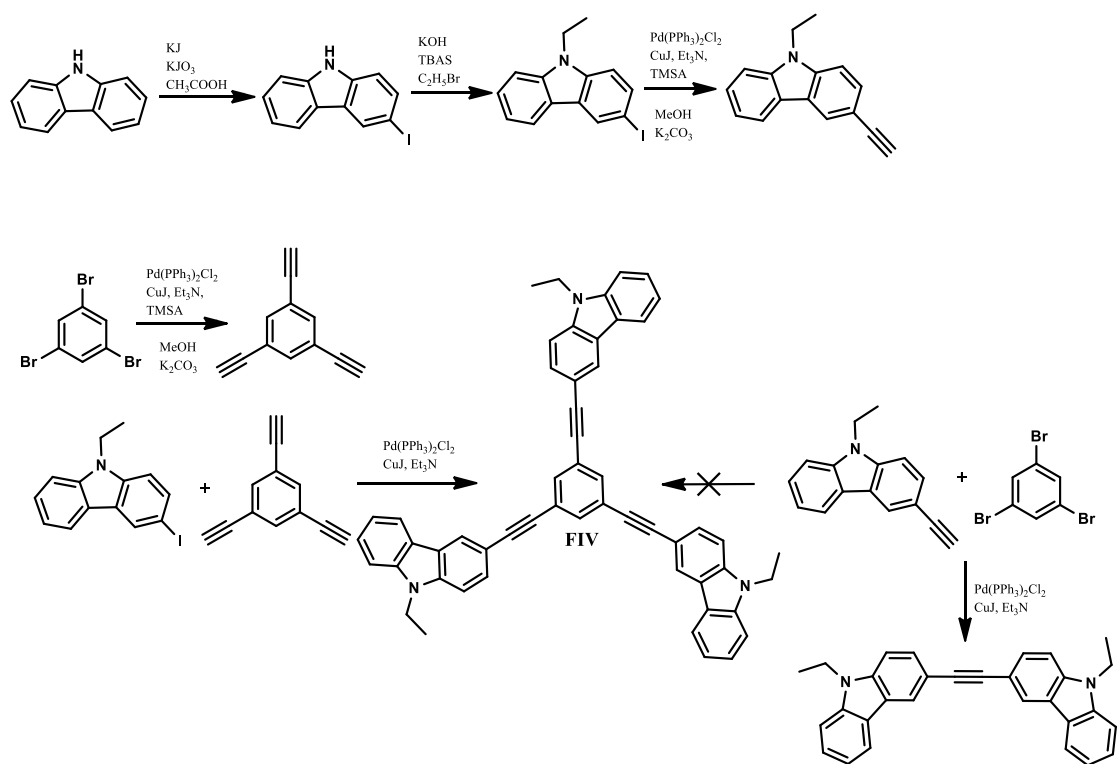
PRIEDAS
ERASMUS+ PRACTISE SUMMARY

- *Erasmus+ programme details*

Details of the student
<p>Name of the student: Gintarė Samulionytė</p> <p>Subject area: Chemistry</p> <p>Academic year: 2014–2016</p> <p>Degree: Master</p> <p>Sending Institution: Kaunas University of Technology</p>
Proposed mobility programme
<p>Receiving Organisation: University of Barcelona</p> <p>Period of mobility: from 06.2015 till 08.2015, that is 2 months.</p> <p>Detailed programme of the traineeship period: design of new organic semiconductor molecules, containing different molecular moieties. Synthesis of new derivatives, identification and characterization of new electroactive compounds for optoelectronic devices.</p> <p>Knowledge, skills and competences to be acquired: Expertise in the analysis of scientific literature and information processing. New skills in laboratory techniques, knowledge on the mechanisms of organic reactions. Ability to perform independent work, analyzing research problems and understanding research methodologies.</p> <p>Monitoring and evaluation plan: monitoring of the research progress by meeting and discussing every day with supervisor or mentor. Trainee evaluated on a mark of traineeship report and power point presentation.</p>

- *Synthesis*

Final carbazole product was obtained by versatile convergent synthetic strategy which involved Sonogashira cross coupling reaction. The studied compound contains 3-ethynyl-9-ethylcarbazole fragments in 1,3,5-tri substituted benzene core. Synthesis scheme is below.



Synthesized compounds were identified by NMR and mass spectroscopies. Because of complicated synthesis and lack of time, properties of compound **FIV** were investigated in Lithuania.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

[1] GRIGALEVIČIUS, Saulius. *Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos: mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9955-20-305-6.

[2] LIN–SONG, C. A rational molecular design on choosing suitable spacer for better host materials in highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes. *Science Direct* [interaktyvus]. 2014, 15(7), 1368-1377 [žiūrėta 2016-02-15]. Prieiga per doi:[10.1016/j.orgel.2014.03.028](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.03.028).

[3] LI, J. A High Tg Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 2005, 17(5), 1208-1212 [žiūrėta 2016-13-10]. Prieiga per doi: [10.1021/cm034731k](https://doi.org/10.1021/cm034731k).

[4] REIG M. New solution-processable carbazole derivatives as deep blue emitters for Organic Light-Emitting Diodes. *The Royal Society of Chemistry* [interaktyvus]. 2016, 6, 9247-9253 [žiūrėta 2016-04-28]. Prieiga per doi: [10.1039/C5RA21959K](https://doi.org/10.1039/C5RA21959K).

[5] LIN. T. J. Light-emitting carbazole derivatives for electroluminescent materials. *Proceedings of SPIE* [interaktyvus]. 2002, 4464, 307-316 [žiūrėta 2016-04-29]. Prieiga per doi:[10.1117/12.457490](https://doi.org/10.1117/12.457490).

[6] KUKHTA N. The Effect of the Nature of the Core on the Properties of the Star-Shaped Compounds Containing Bicarbazolyl Moieties. *The Journal of Physical Chemistry* [interaktyvus]. 2015, 120(2), 1208-1217 [žiūrėta 2016-04-14]. Prieiga per doi: [10.1021/acs.jpcc.5b10570](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10570).

[7] GRUŠKIENĖ R. Katijonizuoti ir polietilenglikoliu modifikuoti chitozano dariniai bei nanodalelės. *Daktaro disertacija*. Vilnius. 2010.

[8] PORTRATZ S. Thiophene-based donor-acceptor co-oligomers by copper-catalyzed 1,3-dipolar cycloaddition. *Beilstein Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2012, 8, 683-692 [žiūrėtas 2015-04-12]. Prieiga per doi: [10.3762/bjoc.8.76](https://doi.org/10.3762/bjoc.8.76).

[9] BELTRAN E. Tris(triazolyl)triazine via Click-Chemistry: A C₃ Electron-Deficient Core with Liquid Crystalline and Luminescent Properties. *Organic Letters* [interaktyvus]. 2010, 12(7), 1404-1407 [žiūrėta 2016-04-25]. Prieiga per doi:[10.1021/ol902900y](https://doi.org/10.1021/ol902900y).

[10] GOLAS P. L. and K. MATYJASZEWSKI. Marrying click chemistry with polymerization: expanding the scope of polymeric materials. *Chemical Society Reviews* [interaktyvus]. 2009, 39, 1338-1354 [žiūrėta 2016-04-17]. Prieiga per doi:[10.1039/b901978m](https://doi.org/10.1039/b901978m).

[11] LEE J. W. and B. K. KIM. A Facile Route to Triazole Dendrimers via Click Chemistry Linking Tripodal Acetylene and Dendrons. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [interaktyvus]. 2005, 26(4), 658-660 [žiūrėta 2016-04-21]. Prieiga per doi: [10.5012/bkcs.2005.26.4.658](https://doi.org/10.5012/bkcs.2005.26.4.658).

[12] PASINI D. The Click Reaction as an Efficient Tool for the Construction of Macrocyclic Structures. *Molecules*. 2013, 18, 9512-9530. ISSN 1420-3049.

[13] KIM M. K. A bipolar host containing 1,2,3,-triazole for realizing highly efficient phosphorescent organic light-emitting diodes. *New Journal of Chemistry* [interaktyvus]. 2010, 34, 1317-1322 [žiūrėta 2016-05-02]. Prieiga per doi: [10.1039/c0nj00091d](https://doi.org/10.1039/c0nj00091d).

[14] HORNER A. Switchable fluorescence by click reaction of a novel azidocarbazole dye. *The Royal Society of Chemistry* [interaktyvus]. 2014, 4, 11528-11534 [žiūrėta 2016-04-26]. Prieiga per doi: [10.1039/c3ra47964a](https://doi.org/10.1039/c3ra47964a).

[15] ZHANG Q. "Click" synthesis of starburst triphenylamine as potencial emitting material. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2009, 81, 80-84 [žiūrėta 2016-04-15]. Prieiga per doi:[10.2016/j.dyepig.2008.09.005](https://doi.org/10.2016/j.dyepig.2008.09.005).

[16] DUAN T. Triphenylamine-based organic dyes containing a 1,2,3-triazole bridge for dye-sensitized solar cells via "Click" reaction. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 2012, 94, 28-33 [žiūrėta 2016-04-16]. Prieiga per doi: [10.1016/j.dyepig.2011.11.008](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2011.11.008).

[17] USLUER O. White organic light emitting diodes based on fluorene-carbazole dendrimers. *Journal of luminescence* [interaktyvus]. 2014, 146, 6-10 [žiūrėta 2016-04-16]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jlumin.2013.09.044](https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2013.09.044).

[18] TUCKER S. H. Iodination in the carbazole series. *Journal of the Chemical Society* [interaktyvus]. 1926, 129, 546-553 [žiūrėta 2016-04-28]. Prieiga per doi: [10.1039/JR9262900546](https://doi.org/10.1039/JR9262900546).

[19] LI Y.J. Amidetriazole: A Versatile Building Block for Construction of Oxyanion Receptors. *Chemistry a European Journal* [interaktyvus]. 2012, 18, 4782-4790 [žiūrėta 2016-05-11]. Prieiga per doi: [10.1002/chem.201102760](https://doi.org/10.1002/chem.201102760)

[20] INUKAI N. Reversible modulation of π -association between 3,6-disubstituted carbazoleligands in a multistep assembling process. *Chemical Communication* [interaktyvus]. 2010, 46, 3929-3931 [žiūrėta 2016-05-13]. Prieiga per doi: [10.1039/C001287D](https://doi.org/10.1039/C001287D).

[21] JIANG W. High-triplet-energy tri-carbazole derivatives as host materials for efficient solution-processed blue phosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2011, 21, 4918-4926 [žiūrėta 2016-05-12]. Prieiga per doi: [10.1039/C0JM03365K](https://doi.org/10.1039/C0JM03365K)

[22] GERALD F. Tetranuclear Copper(I) Iodide Complexes of Chelating Bis(1-benzyl-1H-1,2,3-triazole) Ligands: Structural Characterization and Solid State Photoluminescence. *Inorganic Chemistry* [interaktyvus]. 2010, 49, 2834-2843 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1021/ic902236n](https://doi.org/10.1021/ic902236n).

[23] SCRAFTON K. D. “Click-fluors”: Modular Fluorescent Saccharide Sensors Based on a 1,2,3-Triazole Ring. *Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2008, 73(7), 2871-2874 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1021/jo702584u](https://doi.org/10.1021/jo702584u).

[24] ROSTOVTSEV V. V. A Stepwise Huisgen Cycloaddition Process: Copper(I)-Catalyzed Regioselective “Ligation” of Azides and Terminal Alkynes. *Angewandte Chemie* [interaktyvus]. 2002, 114(14), 2708-2711 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1002/1521-3757\(20020715\)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/1521-3757(20020715)114:14<2708::AID-ANGE2708>3.0.CO;2-0).

[25] TSAI M. H. 3-(9-Carbazolyl)carbazoles and 3,6-Di(9-carbazolyl)carbazoles as Effective Host Materials for Efficient Blue Organic Electrophosphorescence. *Advanced Materials* [interaktyvus]. 2007, 19(6), 862-866 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.200600822](https://doi.org/10.1002/adma.200600822).

[26] KATO S. Bicarbazoles: Systematic Structure–Property Investigations on a Series of Conjugated Carbazole Dimers. *The Journal of Organic Chemistry* [interaktyvus]. 2012, 77(20), 9120-9133 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1021/jo3016538](https://doi.org/10.1021/jo3016538).

[27] CUI L. S. A rational molecular design on choosing suitable spacer for better host materials in highly efficient blue and white phosphorescent organic light-emitting diodes. *Organic electronics* [interaktyvus]. 2014, 15(7), 1368-1377 [žiūrėta 2016-05-14]. Prieiga per doi: [10.1016/j.orgel.2014.03.028](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2014.03.028).

[28] GUPTA K. S. V. Carbazole based A-p-D-p-A dyes with double electron acceptor for dye-sensitized solar cell. *Organic electronics* [interaktyvus]. 2014, 15(1), 266-275 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per doi: [10.1016/j.orgel.2013.11.020](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2013.11.020).

[29] ZHUANG J. Configuration effect of novel bipolar triazole/carbazole-based host materials on the performance of phosphorescent OLED devices. *Organic electronics* [interaktyvus]. 2012, 13(10), 2210-2219 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per doi: [10.1016/j.orgel.2012.06.025](https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.06.025).

[30] VYPRACHTICKY D. Efficient synthesis of N-alkyl-2,7-dihalocarbazoles by simultaneous carbazole ring closure and N-alkylation. *Tetrahedron* [interaktyvus]. 2012, 68(25), 5075-5080 [žiūrėta 2016-05-10]. Prieiga per doi: [10.1016/j.tet.2012.04.044](https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.04.044).

[31] MATULIS D. *Baltymų fizikinė chemija: mokomoji knyga* [interaktyvus]. Kaunas Technologija, 2008 [žiūrėta 2015-05-16]. ISBN 978-9955-25-428-7. Prieiga per www.ibt.lt.