



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
POLIMERŲ CHEMIJOS IR TECHNOLOGIJOS KATEDRA

Audrius Volungevičius TMT6

DIFENILSULFONILFRAGMENTŲ TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ
IR SAVYBĖS

Magistro baigiamasis projektas

Vadovas: dr. Dalius Gudeika

KAUNAS, 2018

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**DIFENILSULFONILFRAGMENTŲ TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ
IR SAVYBĖS**

Magistro darbas

Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

Vadovas

Dr. D. Gudeika

2018-06-04

Recenzentas

Dr. J. Ardaravičienė

2018-06-04

Darbą atliko

Studentas Audrius Volungevičius

2018-06-04

Kaunas, 2018



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Audrius Volungevičius

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„DIFENILSULFONILFRAGMENTĄ TURINČIŲ JUNGINIŲ SINTEZĖ
IR SAVYBĖS“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2018 m. birželio mėn. 4 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Audrius Volungevičius** Baigiamasis projektas tema „difenilsulfonilfragmentą 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)

TURINYS

SANTRAUKA.....	5
SUMMARY.....	6
SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI.....	6
ĮVADAS.....	9
1. LITERATŪROS APŽVALGA.....	10
1.1. Organiniai mažamolekuliniai šviestukai.....	10
1.2. Organinių šviestukų charakteristikos.....	11
1.3. Akridanilfragmentą turintys junginiai.....	12
1.4. Difenilsulfonilfragmentą turintys dariniai.....	17
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas.....	23
2. EKSPERIMENTINĖ DALIS.....	26
2.1. Aparatūra ir metodai.....	26
2.2. Naudotos medžiagos.....	27
2.3. Eksperimentų aprašymas.....	28
3. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS.....	34
3.1.1 Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių sintezė ir savybės.....	34
3.1.1.1 Teorinis junginių modeliavimas.....	39
3.1.2 Terminės savybės.....	37
3.1.3 Optinės ir fotofizikinės savybės.....	39
3.1.4 Elektrocheminės savybės.....	42
PAGRINDINIAI DARBO REZULTATAI IR IŠVADOS.....	46
MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS.....	47
PADĖKA.....	48
NAUDOTA LITERATŪRA.....	49
PRIEDAI.....	54

Volungevičius, Audrius. Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių sintezė ir savybės. *Magistro* Baigiamasis projektas / vadovas dr. Dalius Gudeika; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, polimerų chemijos ir technologijos katedra.

Mokslo kryptis ir sritis: Fiziniai mokslai, chemija

Reikšminiai žodžiai: *difenilsulfonas, puslaidininkiai, savybės, sintezė.*

Kaunas, 2018. 57 p.

SANTRAUKA

Buchvaldo – Hartvigo kryžminio kopuliavimo metodu susintetinti ir ištirti nauji difenilsulfonilfragmentą turintys junginiai: 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fentiazinas, 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridanas, 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fenoksazinas, 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-3,7-ditretbutil-10*H*-fentiazinas, o 9-(3-(fenilsulfonil)fenil)-9*H*-karbazolas gautas Ulmano kryžminio kopuliavimo metodu. Junginiai įdentifikuoti FT-IR, ¹H ir ¹³C BMR spektroskopijos ir rentgeno struktūrinės analizės metodais.

Ištirtos junginių terminės savybės. Nustatyta, kad junginiai praranda 5 % savo masės 205 – 333 °C intervale, jų lydymosi temperatūros išsidėsto intervale 113 – 196 °C, o stiklėjimo temperatūros - 37 – 75 °C intervale. Aukščiausia stiklėjimo pasižymėjo 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-3,7-ditretbutil-10*H*-fentiazinas. Ištirtos naujų junginių, fotofizikinės ir elektrocheminės savybės. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyti jonizacijos potencialai išsidėsto 5,21 – 5,84 eV intervale. Junginiai fotoluminescijos spektrai užfiksuoti violetinėje – žaliajoje spektro srityse. Junginių kietų bandinių fluorescencijos kvantinės išeigos (2,2 – 15,5 %) šiek tiek didesnės negu praskiestų tirpalų toluene analogiškos charakteristikos (2,0 – 13,7 %).

Volungevičius, Audrius. Synthesis and properties of organic compounds containing diphenylsulfone moieties. *Master thesis* / supervisor dr. Dalius Gudeika. The Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology, Department of Polymer Chemistry and Technology .

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *diphenylsulfone, semiconductors, properties, synthesis.*

Kaunas, 2018. 57 p.

SUMMARY

New derivatives containig diphenylsulfonyl moiety were designed, synthesized and characterized. 10-(3-(Phenylsulfonyl)phenyl)-10*H*-phenotiazine, 10-(3-(phenylsulfonyl)phenyl)-9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridane, 10-(3-(phenylsulfonyl)phenyl)-10*H*-phenoxazine, 10-(3-(phenylsulfonyl)phenyl)-3,7-di-tertbutyl-10*H*-fentiazine were synthesized by Buchwald – Hartwig method. 9-(3-(Phenylsulfonyl)phenyl)-9*H*-carbazole was prepared by Ullmann coupling. Compounds were identified by FT-IR, ¹H and ¹³C BMR spectroscopy and X-ray diffraction analysis.

Thermal properties of new derivatives were investigated. The compounds exhibited 5 % weight loss temperatures in the range of 205 – 333 °C. Melting points were recorded in the temperature range from 113 to 196 °C, glass transition temperatures ranged from 37 to 75 °C. 10-(3-(Phenylsulfonyl)phenyl)-3,7-di-tertbutyl-10*H*-fentiazine exhibited highest glass transition temperature. Optical, photophysical and electrochemical properties were investigated. Cyclic voltammetry method revealed ionisation potentials of 5,21 – 5,84 eV. Photoluminescence spectra of the compounds apeared in blue – green spectral region. Solid samples of diphenylsulfonyl- containing derivatives exhibited slightly higher fluorescence quantum yields (2,2 – 15,5 %) than filute solutions in toluene (2,0 – 13,7 %).

SCHEMŲ SAŖAŠAS

1.3.1 schema. 2,6-bis(9,9,10-trifenil-9,10-dihidroakridin-3-il) piridino sintezė.....	12
1.3.2 schema. Junginiai 2, 3	13
1.3.3 schema. Junginiai 4, 5	13
1.3.4 schema. Junginio 6 sintezė.....	15
1.4.1 schema. Junginių 7 ir 8 sintezė.....	17
1.4.2 schema. Junginių 9-13 struktūrinės formulės.....	18
1.4.3 schema. Junginio 14 ir 15 sintezė.....	20
1.4.4 schema. Junginys 16	21
1.4.5 schema. Junginys 17	21
3.1.1.1 schema. Difenilsulfonio brominimo NBS reakcijos mechanizmas.....	36
3.1.1.2 schema. Junginio 1 sintezė.....	37
3.1.1.3 schema. Buchvaldo – Hartvigo kryžminio kopuliavimo reakcijos mechanizmas.....	38
3.1.1.4 schema. Junginių 3, 4, 5, 7 sintezė.....	39
3.1.1.5 schema. Junginio 6 sintezė.....	41

LENTELIŲ SĄRAŠAS

1.4.1 lentelė. Junginių 9-13 terminės destrukcijos temperatūros.....	23
3.1.2.1 lentelė. Junginių 3-7 terminės savybės.....	41
3.1.3.1 lentelė. Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių optines savybes.....	44
3.1.3.2 lentelė. Junginių 3 – 7 fluorescencijos kvantinės išėigos.....	45
3.1.4.1 lentelė. Junginių 3 – 7 elektrocheminės savybės.....	47

PAVEIKSLŲ SĄRAŠAS

1.3.1 pav. OLED prietaisų energetinių lygmenų schema.....	19
1.4.2 pav. OLED prietaiso energetinių lygmenų diagrama.....	22
3.1.1.1 pav. Junginys 4 nustatytas rentgeno struktūrinės analizės metodu.....	39
3.1.1.2 pav. Molekulių erdvinė struktūra ir HOMO/LUMO molekulinės orbitalės apskaičiuotos (B3LYP/6-31G (d, p)) junginiams dujų agregatinėje būsenoje.....	40
3.1.2.1 pav. Junginių 3 ir 7 DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min.....	42
3.1.3.1 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių kieto sluoksnio UV absorbcijos spektras	43
3.1.3.2 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių fotoluminescencijos spektrai.	43
3.1.3.3 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių kietų sluoksnių fotoluminescencijos spektrai.....	44
3.1.4.1 pav. Junginio 5 voltamperograma.....	46
3.1.4.2 pav. 3 – 7 junginių sluoksnių fotoelektronų emisijos spektrai.....	47

SANTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI

^{13}C BMR – anglies ^{13}C izotopo branduolių magnetinis rezonansas

^1H BMR – protonų magnetinis rezonansas

IR – infraraudonoji spektroskopija

UV – ultravioletinė ir regimoji spektroskopija

s – singletas

d – dubletas

dd – dvigubas dubletas

t – tripletas

q – kvadrupletas

p – pentetas

m – multiplotas

T_{lyd} – lydymosi temperatūra

$T_{\text{dest-5\%}}$ – temperatūra, kai medžiaga praranda 5% savo masės

T_s – stiklėjimo temperatūra

δ – cheminis poslinkis milijoninėmis dalimis (m.d.)

ν – bangų skaičius atvirkštiniais centimetrais (cm^{-1})

Φ_F – fluorescencijos našumas, %

$E_{g(\text{opt})}$ – draustinės juostos plotis

THF – tetrahidrofuranas

EtOAc – etilacetatas

CDCl_3 – deuterintas chloroformas

I_p – jonizacijos potencialas

HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitale

LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitale

MS – masių spektroskopija

FL – fluorescencija

OLED – organiniai šviesos diodai

CV – ciklinė voltamperometrija

λ – bangos ilgis

λ_{abs} – absorbcijos bangos ilgio maksimumas

λ_{em} – fluorescencijos bangos ilgio maksimumas

λ_{max} – bangos ilgio maksimumas

$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ – Absorbcijos maksimumas

$\lambda_{\text{F}}^{\text{max}}$ – Fotoluminescencijos maksimumas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

TGA – termogravimetrinė analizė

TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija

PhOLED – fosforescuojantis organinis šviesos diodas

PVK – polivinilkarbazolas

ST – skyles pernešantis

NPB – N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difenilbenzidinas

ITO – indžio-alavo oksidas

PEDOT – poli(3,4-etilendioksitiofenas)

IVADAS

Per pastaruosius tris dešimtmečius suintensyvėjo organinių (opto)elektroninių medžiagų moksliniai tyrimai. Ypatingas dėmesys skiriamas organiniams puslaidininkiams, dėl jų plataus panaudojimo optoelektroniniuose prietaisuose.

Svarbiausios organinių puslaidininkų panaudojimo sritys yra: saulės elementai organiniai lauko tranzistoriai, organiniai šviestukai (OLED). OLED perspektyvūs dėl ryškios šviesos, mažo energijos suvartojimo. Šiuo metu organinių šviestukų technologijos sudaro didžiulę rinką. Jų panaudojimas labai platus: lankstūs ir plokšti monitoriai, galintys spinduliuoti visas gamos spalvas (vaizdo kameros, mobiliųjų telefonų ekranuose, laikrodžių ekranuose), apšvietimo prietaisai.

OLED gamybai naudojami mažamolekuliai junginiai arba polimerinės medžiagos. Mažamolekuliai junginiai savo sudėtyje gali turėti elektrondonorines, elektronakceptorines grupes arba abiejų tipų fragmentus. Literatūroje mažai duomenų apie difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių sintezę ir savybes, jų tinkamumą panaudoti kaip organinius puslaidininkius. Dėl to nuspręsta susintetinti naujus difenilsulfonilfragmentą turinčius junginius ir ištirti jų savybes.

Darbo tikslas: naujų organinių junginių turinčių difenilsulfonilfragmentą sintezė ir savybių tyrimas.

Darbo uždaviniai:

- Susintetinti difenilsulfonilfragmentą turinčius junginius;
- Ištirti susintetintų junginių termines, optines, fotofizikines bei elektrochemines savybes.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Organiniai mažamolekuliniai šviestukai

1907m. mokslininkas Roundas [1] pirmasis pastebėjo elektroliuminescenciją naudojant silicio karbido kristalą, o rusų mokslininkas Losevas 1927m. pirmasis sukūrė LED (šviesą emituojantį diodą), tačiau šie atradimai nebuvo praktiškai pritaikomi. 1962m. N. Holonyakas [2] sukūrė pirmąjį praktinį panaudojimą turintį prietaisą iš neorganinio puslaidininkio skleidžiantį matomąją šviesą, kuris vadinamas šviestuku, arba šviesos diodu. Šviestukas tai prietaisas, kuriame ploname elektroliuminescenciniame medžiagos sluoksnyje, susiduriant iš katodo ir anodo tiekiamiems teigiamiems ir neigiamiems krūvininkams (skylėms ir elektronams), generuojama šviesa. Rekombinacijos metu elektronas pereina į žemesnį energijos lygmenį ir išskiria energiją fotono pavidalu. Skleidžiamos šviesos bangos ilgis, t. y. spalva, priklauso nuo medžiagos draustinės juostos pločio. Dažnai medžiagos sluoksnio skleidžiamos šviesos ir (elektroliuminescencijos) spektras sutampa su jos fluorescencijos spektru.

Organinės medžiagos sluoksnio elektroliuminescencija 1963m. metais pirmasis nustatė M. Pope [2] su kolegomis. Naudojant sidabro elektrodus, pastebėta emisija iš pavienių, plono sluoksnio antraceno kristalų, esant 400V jungimo įtampai. Vėliau pastebėta, kad elektroliuminescencijai tyrinėti geriau tinka ploni, kelių dešimčių nanometrų storio sluoksniai. 1982m. P.S. Vincettas [2] su kolegomis sublimavo antraceną ant oksiduoto aliuminio, kuris naudotas kaip katodą, o pusiau skaidrų aukso sluoksnį terminio garinimo metu suformavo ir naudojo kaip anodą. Prietaisas veikė esant 12V įtampai.

Ilgą laiką organinės medžiagos šviestukų kūrimui nebuvo naudojamos dėl trumpo prietaisų veikimo ir mažo jų efektyvumo. Didelio efektyvumo organiniai šviesą emituojantys diodai pirmą kartą buvo pagaminti 1987 metais [3]. Nuo tada didžiulis dėmesys skiriamas organinių šviesą emituojančių diodų vystymui dėl jų potencialo pakeisti tradicinius šviesos šaltinius ir ekranus [4, 5, 6, 7, 8].

Jeigu organinis šviestukas pagamintas naudojant tik elektroliuminescencinę medžiagą (emiterį), galinčią pernešti skyles ir elektronus, tai pagalbinių medžiagų sluoksniai nereikalingi, ir gaminamas viensluoksnis šviestukas. Organinių viensluoksnių šviestukų efektyvumas nedidelis, nes yra naudojami emiteriai: p-tipo (skyliniai puslaidininkiai) arba n-tipo (elektroniniai puslaidininkiai), todėl naudojami pagalbinių medžiagų sluoksniai. Papildomas elektronus pernešantis sluoksnis (ETS) naudojamas, kai emiteris transportuoja tik skyles. Prie n-tipo emiterio sluoksnio derinimas papildomas skyles pernešantis sluoksnis. Didžiausio kvantinio

našumo šviestukai gaunami formuojant daugiasluoksnes struktūras. Be skyles ir elektronus pernešančių sluoksnių, kartais naudojami ir krūvininkus blokuojantys sluoksniai [2].

Gaminant optimizuotus organinius šviestukus, prietaisai formuojami iš kelių sluoksnių. Organiniuose šviestukuose elektros energija naudojama šviesai gauti. Šviesa gaunama dėl polimere arba mažos molekulinės masės junginyje vykstančios elektroliuminescencijos. Paprasčiausias organinis šviestukas būtų sudarytas iš trijų sluoksnių: 2 elektrodų ir tarp jų suformuoto organinės medžiagos sluoksnio. Vienas elektrodas (dažniausiai ITO) naudojamas teigiamiems krūvininkams (skylėms), kitas elektrodas (aliuminis, kalcis arba magnis) naudojamas elektronams. Injektavus krūvininkus, elektronai ir skylės rekombinuoja, suformuodami eksitonus, kurie išspinduliuoja energiją, t.y. elektroliuminescuoja. Geresnio efektyvumo prietaisai gaunami, kai suformuojama daugiasluoksnė struktūra, kurioje yra papildomi sluoksniai skylėms ir elektronams pernešti.

Skyles pernešantiems sluoksniams OLED prietaisuose formuoti naudojamos tokios medžiagos: PVK, PEDOT:PSS, TAPC, NPB, TPD (N,N'-bis(3-metilfenil)-N,N'-difenilbenzidinas) [9, 10, 11]. Prietaisuose ST sluoksniai turi pernešti skyles ir blokuoti elektronus iš emisijos sluoksnio. TAPC turi tinkamą $I_p=5,6$ eV, gerą skylių jaudrį ($\sim 10^{-2} \text{cm}^2/(\text{V}\cdot\text{s})$) sluoksnyje ir aukštą tripletinės būsenos energiją (3 eV) [12]. Deja, prietaisų su TAPC ST sluoksniu gyvavimo trukmė trumpesnė nei prietaisų su komerciniu ST NPB sluoksniu. Kondakovas ištyrė, kad TAPC ST sluoksnis degraduoja greičiau nei NPB ST sluoksnis ir šį nusidėvėjimą priskyrė C-N ryšių suirimui [13]. Jungas su bendraautoriais raudonos ir mėlynos spalvos PhOLED prietaisuose panaudojo PVK ($E_{tr}=2,6$ eV), TDP ($E_{tr}=2,53$ eV), CBP ($E_{tr}=2,9$ eV) ST sluoksnius [14].

1.2. Organinių šviestukų charakteristikos

Naujų medžiagų organiniams šviestukams kūrimas reikalauja atsižvelgti į tokias savybes kaip: HOMO ir LUMO energijos lygmenys, aukštas liuminescencinis našumas, subalansuotas krūvininkų judris ir tinkama morfologija [15]. Organiniams junginiams esant kietoje fazėje jų struktūra turi didelę įtaką šių medžiagų savybėms. Kietos fazės morfologija turi didelę įtaką prietaiso veikimui pagamintam iš tų medžiagų [16].

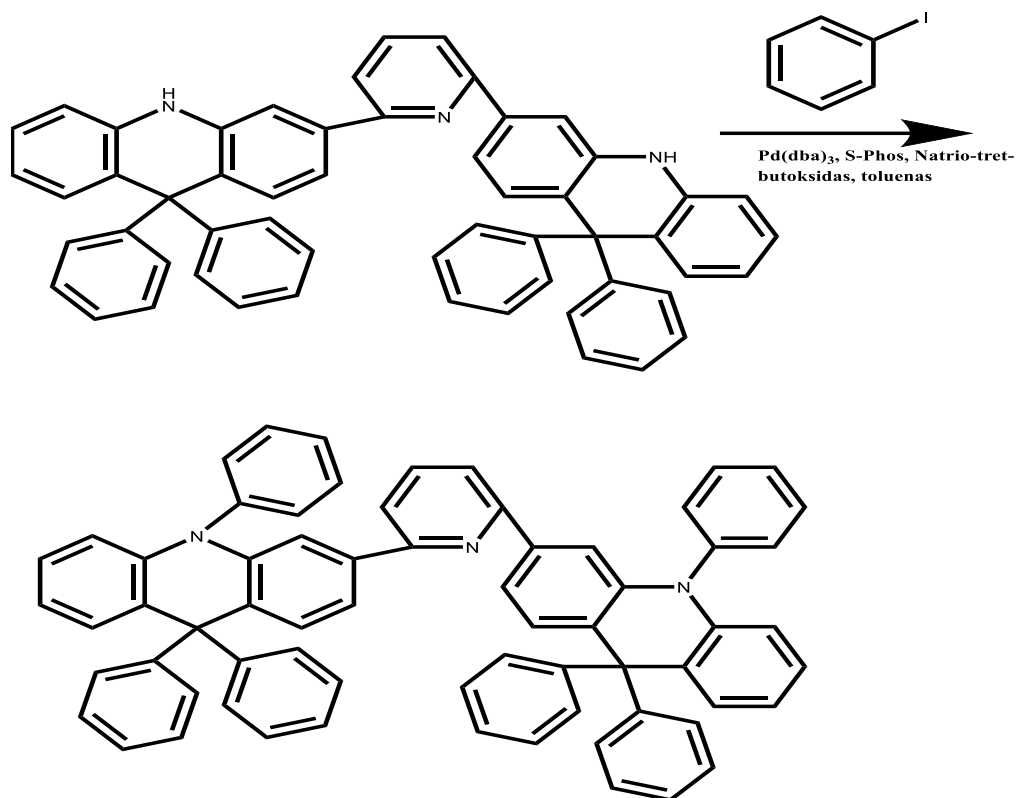
Jungimo įtampa yra svarbus OLED parametras, kuris nurodo kokiam įtampai esant pradeda veikti OLED. Maža jungimo įtampa lemia mažesnę energijos sunaudojimą ir ilgesnį organinio šviestuko tarnavimo laiką. Karbazolo junginiai pasižymi savybėmis, kurios padeda sumažinti

prietaiso jungimo įtampą [17]. Triazino junginiai taip pat padeda sumažinti prietaiso jungimo įtampą ir pagerinti energijos sunaudojimo efektyvumą [18].

Linijinės struktūros pakeitimas į žvaigždės tipo struktūrą yra vienas iš svarbiausių būdų pakeičiant junginio savybes [19]. Priklausomai nuo „rankų“ ir centro žvaigždės tipo sandaros architektūra gali lemti reikšmingą medžiagos savybių pokytį [20, 21]. Be to, kiti svarbūs OLED parametrai: įjungimo įtampa, išorinis kvantinis našumas ir gyvavimo trukmė gali būti pagerinami [22]. Daugybė būdų buvo pasiūlyta pagerinti OLED charakteristikas, įskaitant naujų prietaisų projektavimą ir naujų medžiagų sintezę [23]. Norint pasiekti didesnę išorinę kvantinę našumą reikia, kad emiteriai pasižymėtų fosforescencija arba termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija [24, 25]. Termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija gali būti skirstoma į du tipus: p-tipo, kur tripletinis susijungimas per tripletinį - tripletinį anihiliacijos mechanizmą konvertuoja neemisines tripletines sužadintas būsenas į emisines singletines būsenas [26, 27]; e-tipo, kur termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija (TADF) našiai verčia tripletus į singletus [28, 29, 30]. Daug pastangų buvo įdėta siekiant sukurti mėlynai šviečiančius organinius šviestukus, kurie pasižymėtų ryškia monochromine spalva [31]. Siekiant gauti tinkamą mėlyną emiterį, kuris taip pat galėtų būti matrica fosforescenciniam organiniam šviestukui, donoriniai ir akceptoriniai fragmentai gali būti naudojami [32]. Elektronų akceptoriais buvo naudoti antracenas, spirofluorenas, piridinas, triazinas ir nitrilas gaminant efektyvius mėlyną šviesą spinduliuojančias medžiagas, tačiau dažniausiai elektrodonorinėmis grupėmis naudojama karbazolas ir akridas [33].

1.3. Akridanilfragmentą turintys junginiai

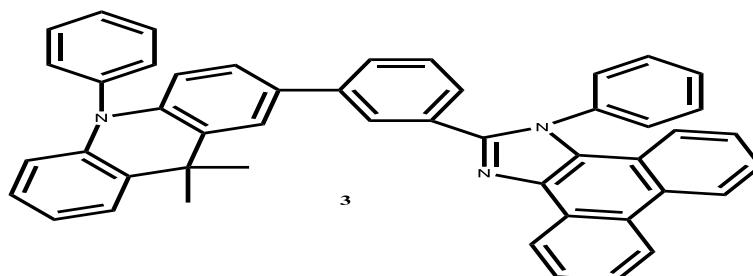
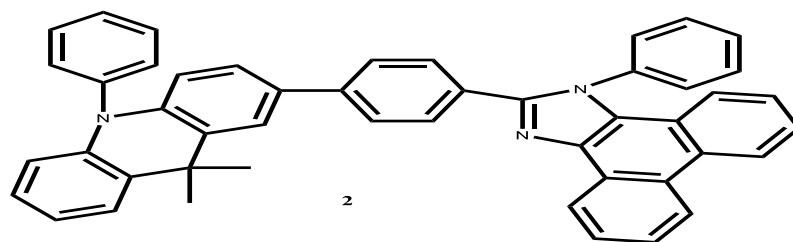
9,9-dihidroakridanas, redukuotas akridanas, kuris turi elektronų perteklių, gaunamas iš elektronų deficitą turinčio akridano. Tokia savybė gali būti panaudojama skylių transportinių medžiagų gamybai, matricoms gaminti ir kaip emiteris organiniams šviestukams. Adachi ir kt. [34] panaudojo vieną iš akridano junginių, 9,9-dimetil-10-fenil-9,10-dihidroakridaną, gaminti naujus emiterius, pasižyminčius termiškai aktyvuota uždelstą fluorescencija.



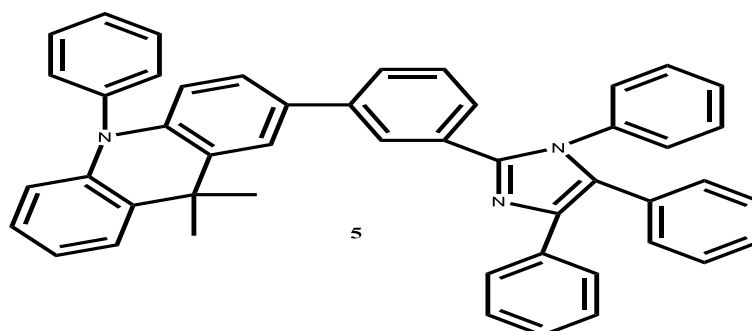
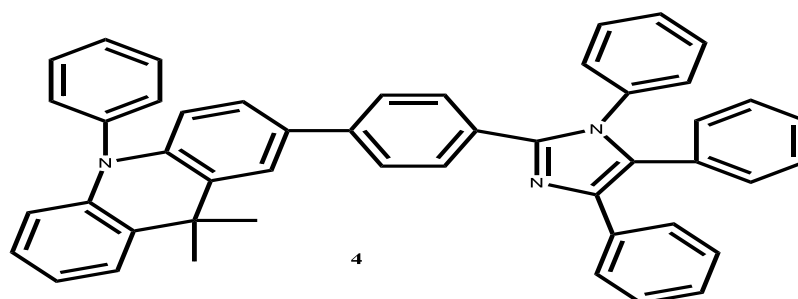
1.3.1 schema. 2,6-bis(9,9,10-trifenil-9,10-dihidroakridin-3-il) piridino sintezė

Buvo susintetintas 2,6-bis(9,9,10-trifenil-9,10-dihidroakridin-3-il) piridinas ir naudojamas kaip matrica arba raudonas, arba mėlynas fosforescencinis organinis šviestukas. Mėlynai šviečiantis organinis šviestukas pasiekė 10,4 % išorinį kvantinį našumą, o raudonai šviečiantis organinis šviestukas pasiekė 10,5 % išorinį kvantinį našumą. 2,6-Bis(9,9,10-trifenil-9,10-dihidroakridin-3-il)piridinas (junginys **1**) pasižymi puikiais terminėmis savybėmis. Jo stiklėjimo temperatūra yra 173 °C, o T_{dest} kai junginys praranda 5 % savo masės yra 470 °C. Absorbcijos maksimumas pastebimas ties 309 nm, o fluorescencijos ties 419 nm. HOMO energija yra -5,54 eV, o LUMO energija -2,39 eV.

Reddis ir bendraautoriai [34] susintetino naujus bipolinius junginius, savo sudėtyje turinčius 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridano ir fenilfenantroimidazolo/trifenilimidazolo fragmentus, prijungtus skirtingose pozicijose. Junginiai (**2**, **3**, **4**, **5**) buvo naudojami kaip emiteriai nelegiruotų organinių šviestukų gamybai. Naudojant N-fenilakridano-1,4-fenilena prijungtą prie trifenilimidazolo analogo, gautas junginys, kuris buvo naudojamas kaip matrica organiniam fosforescenciniam šviestukui.



1.3.2 schema. Junginiai 2, 3

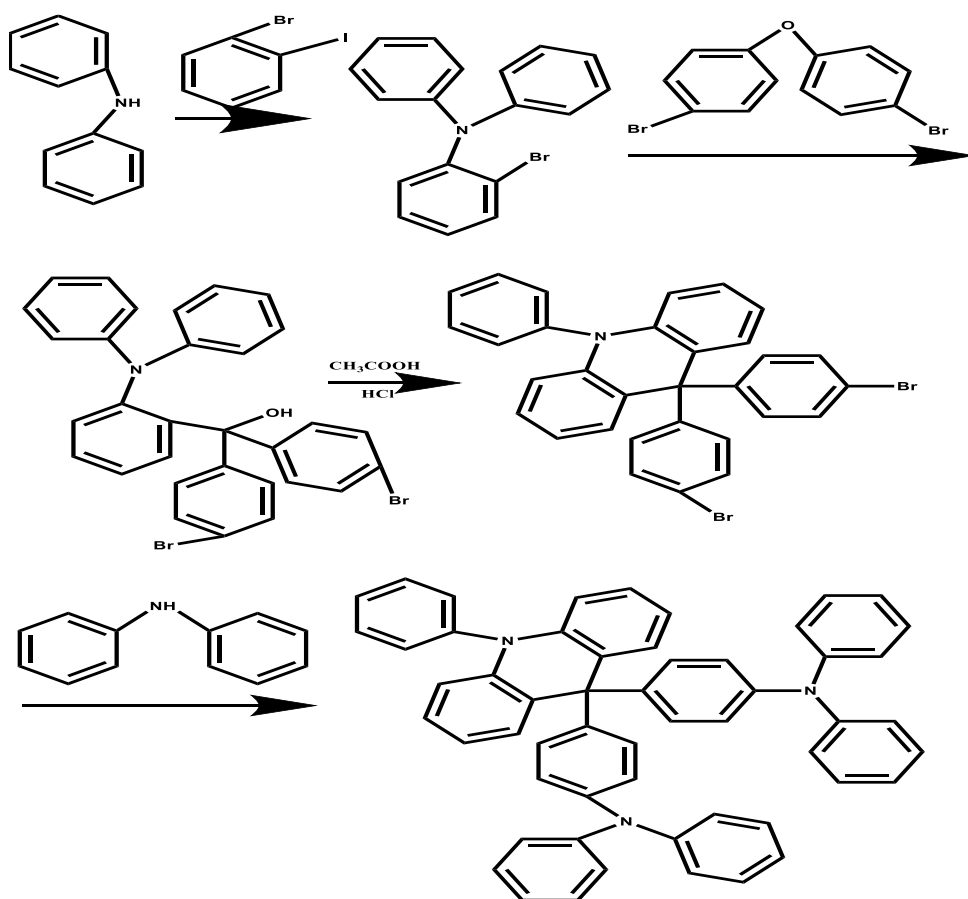


1.3.3 schema. Junginiai 4, 5

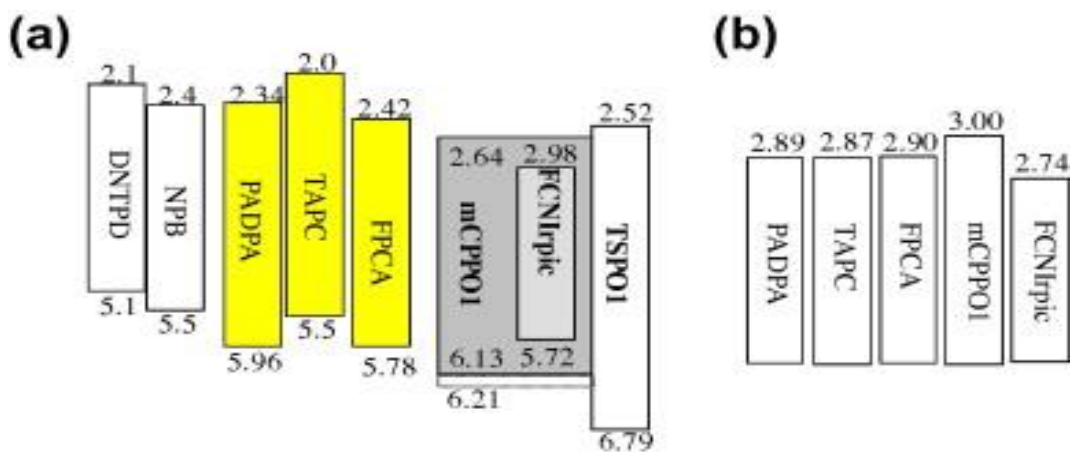
Junginiai buvo susintetinti daugiapakopės sintezės metodu. Terminės junginių **2-5** savybės buvo ištirtos termogravimetrinės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kolorimetrijos (DSK) metodais azoto atmosferoje temperatūrą keliant $10^{\circ}\text{C min}^{-1}$ greičiu. Buvo pastebėtas puikus terminis stabilumas, nes T_{dest} , kai junginys praranda 5% savo masės buvo $423 - 428^{\circ}\text{C}$, o stiklėjimo temperatūros T_g $123 - 148^{\circ}\text{C}$. Temperatūros buvo aukštesnės negu tuos pačius fragmentus turinčių karbazolo darinių [35]. Junginių HOMO energijos svyravo nuo $-5,30$ iki -

5,32 eV, o LUMO energijos nuo -1,92 iki -2,31 eV. HOMO ir LUMO energijos leidžia spręsti, kad junginiai gali pasižymėti geromis skylių ir elektronų transportinėmis savybėmis. Junginiams krūvininkų judriai nustatyti beveik identiški; prietaisas pasižymėjo labai aukštu išoriniu kvantiniu našumu 18,9 %.

Kimas [36] su kolegomis susintetino didelio efektyvumo mėlynus fosforescencinius organinius šviestukus naudodami akridano fragmentą turinčias skyles transportuojančias medžiagas. Junginys pasižymėjo aukšta tripletine energija -2,89 eV, kuri tinkama efektyviam tripletinių eksitonų blokavimui. Aukščiausios okupuotos molekulinės orbitalės energija nustatyta -5,96 eV. Ji tinkama gerai skylių injekcijai mėlynos spalvos fosforescenciniuose organiniuose šviestukuose. Akridano fragmentą turinčios skylių transportinės medžiagos pasižymėjo žema įjungimo įtampa ir žemo energijos sunaudojimu.



1.3.4 schema. Junginio 6 sintezė

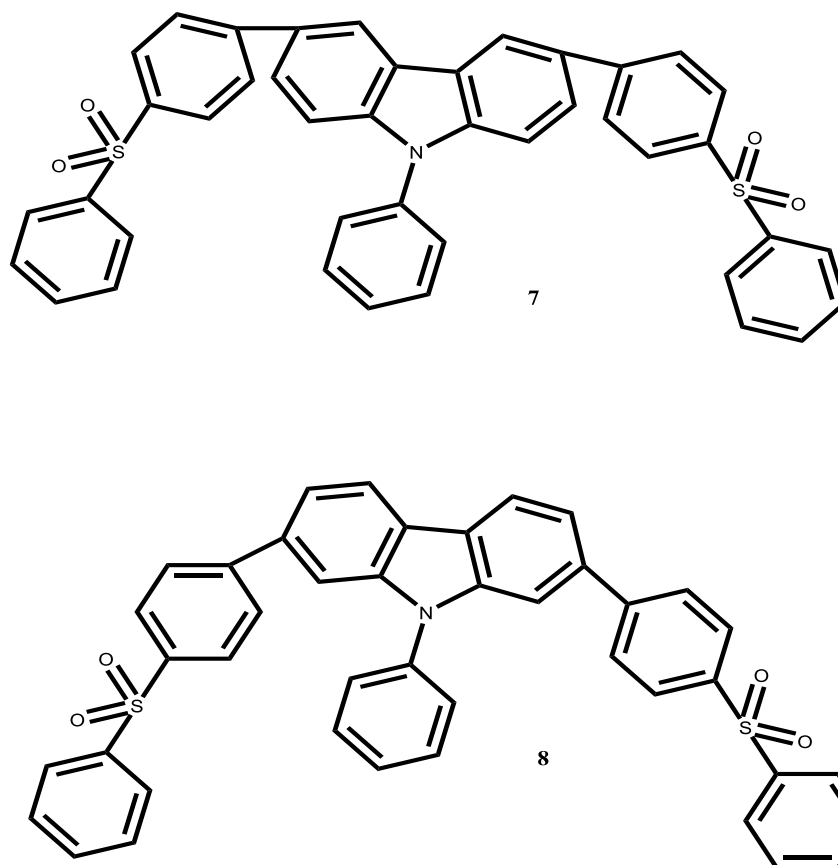


1.3.1 pav. OLED prietaisų energetinių lygmenų schema

Siekiant nustatyti junginio **6** savybes buvo pagamintas organinis šviestukas. Jo sandara: indžio-alavo oksidas (ITO, 150 nm)/ N,N'-difetil-N,N'-bis-[4-(fenil-m-toluil-amino)-fenil]-bifetil-4,4'-diaminas (DNTPD, 60 nm)/N,N'-di(1-naftil)-N,N'-difetilbenzidas (NPB, 5 nm)/PADPA arba 1,1-bis[di-4-toluilamino)fenil]cikloheksanas (TAPC) arba 4,4'-(8*H*-indolo[3,2,1-*d*]akridino-8,8-diil)bis(N,N'-difetilnilinas) (FPCA, 10 nm)/ 9-(3(9*H*-karbazol-9-il)fenil-3-(dibromfenilfosforil)-9*H*-karbazolas (mCPPO1):bis((3,5-difluor-4-cianofenil)piridinas) iridžio pikolinatas (FCNIrpic, 30 nm, 3 %)/difenisfosfino oksi-4-(trifenilsilil)fenil (TSPO1, 25 nm)/LiF (1 nm)/Al/Al (200 nm). Visos organinės medžiagos buvo uždėtos taikant vakuuminį terminį garinimą. Mėlyno fosforescencinio organinio šviestuko veikimas buvo matuojamas *Keithley 2400* šaltinio matavimo prietaisu ir *CS 1000* spektrometru. Prietaisas pasiekė maksimalų išorinį kvantinį našumą 17,3 %. Esant 1000cd/m² skaisčiui pasiektas 15,3 % išorinis kvantinis našumas.

1.4. Difenilsulfonilfragmentą turintys dariniai

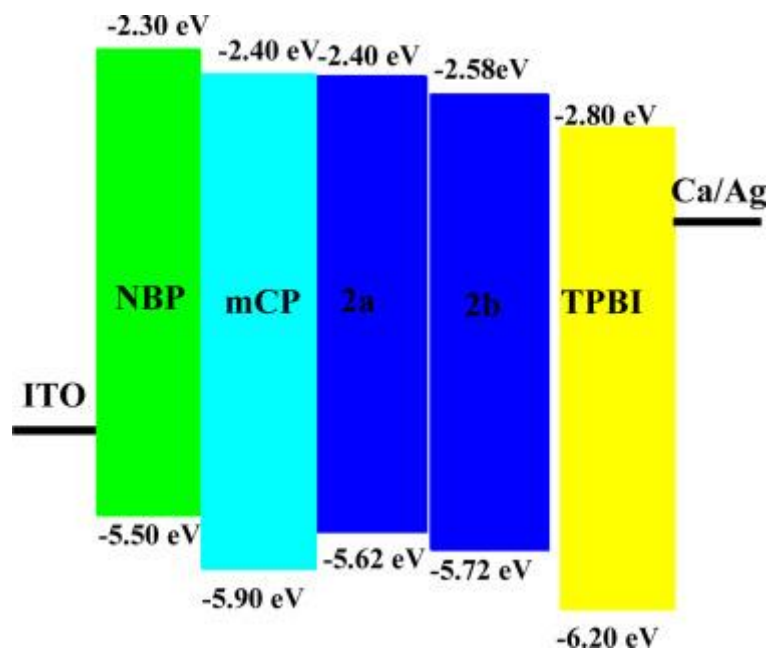
Paskutiniaisiais metais ištyrus difenilsulfonilfragmentą turinčias medžiagas nustatyta, kad jos gali būti tinkamos kaip fluorescenciniai ir termiškai aktyvuotos uždelstos fluorescencijos emiteriai (TADF) [37]. Suzuki kopuliavimo reakcijos metodu buvo gauta difenilsulfonilfragmentą turintys junginiai pasižymintys mėlynos šviesos emisija OLED prietaisuose.



1.4.1 schema. Junginiai 7 ir 8

Junginiai **7** ir **8** pasižymi aukšta T_{dest} , junginiai 5% savo masės praranda esant 430 °C ir 427 °C atitinkamai. Taip pat nustatytos aukštos stiklėjimo temperatūros 96 °C ir 95 °C. Junginiai pasižymi puikiomis terminėmis savybėmis.

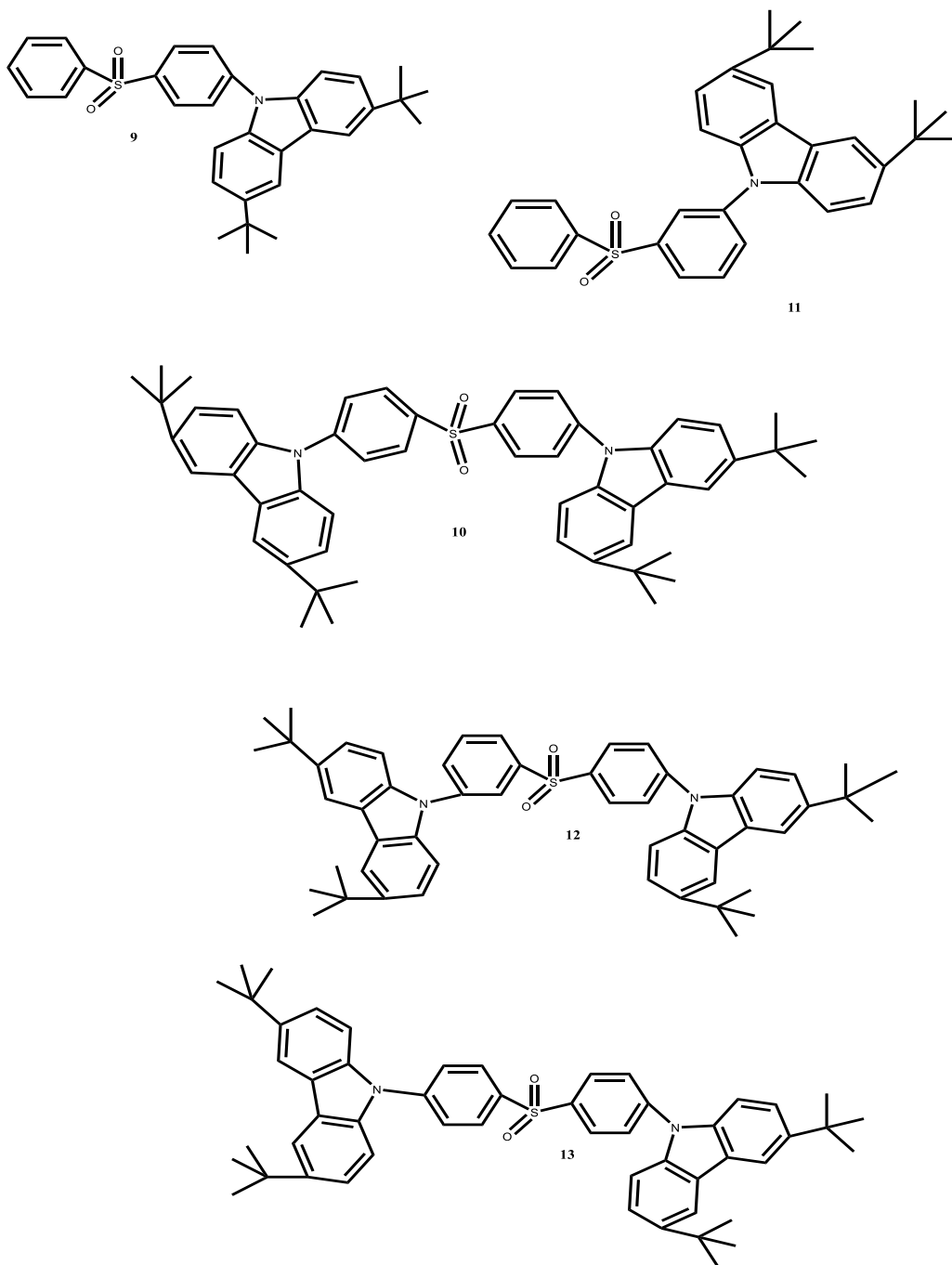
Junginiai **7** ir **8** buvo panaudoti, nelegiruoto OLED prietaiso gamyboje, siekiant ištirti jų savybes. Jo paruošimui naudota indžio alavo oksidas (ITO) anodas ir kalcio/sidabro katodas. Organinio šviesos diodo sandara: ITO/NPB/mCP/(**2a/2b**)/TPBi. Laidus 4,4'-bis(1-naftilfenilamino)bifenilo (NPB) sluoksnis naudojamas krūvininkų pernašai, **2a(7)** arba **2b(8)** tarnauja kaip elektrofosforescuojantis sluoksnis. 1,3-di(9*H*-karbazol-9-il)benzenas tarnavo kaip eksitonų blokuojantis sluoksnis. 1,3,5-tri(1-fenil-1*H*-benzo[d]imidazole-2-il)benzenas (TPBi) naudojamas elektronų transportui ir skylių blokavimui.



1.4.2 pav. OLED prietaiso energetinių lygmenų diagrama

Prietaiso įjungimo įtampa 5,6 V ir 6,3 V. Dėl aukštos HOMO energijos prietaisas pasižymi žema įjungimo įtampa. Junginio **7** maksimalus skaitis siekia 2684 cd/m², o **8** 3703 cd/m².

Mažos molekulinės masės elektroaktyvūs karbazolo dariniai nuolatos tyrinėjami atsižvelgiant į naujos struktūros junginių sintezę, fizikines savybes ir panaudojimą OLED prietaisuose. Karbazolo fragmentus turinčios medžiagos gali būti panaudojamos kaip skyles pernešančios medžiagos, spinduliuojančios medžiagos termiškai aktyvuotiems uždelstosios fosforescencijos emitteriams formuoti ir kaip matricos fosforescuojantiems prietaisams [38]. Huangas ir kiti [39] aprašė termiškai aktyvuotai uždelstajai fluorescencijai naudojamas medžiagas, savo sudėtyje turinčias difenilsulfonilfragmentą ir 3, 6-di-*tert*-butilkarbazolo fragmentą.



1.4.2 schema. Junginių 9-13 struktūrinės formulės

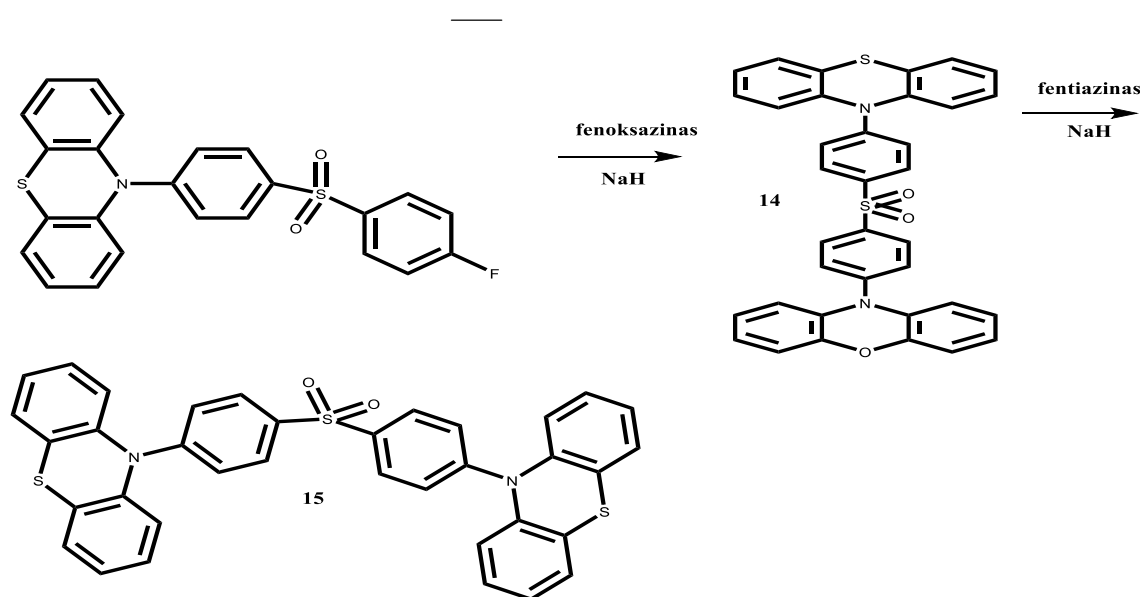
Junginiai 9-13 gauti daugiapakopės sintezės metu, kurios eiga parodyta 3 schemeje. Paskutinėje stadijoje junginiai susintetinti naudojant Ullmanno kryžminio kopuliavimo reakciją, esant fazių perdavimo katalizatoriui.

1.4.1 lentelė. 9-13 terminės destrukcijos temperatūros

Junginys	$T_{\text{dest-5\%}}$
9	297
10	332
11	427
12	421
13	371

Pastebime, kad prie difenilsulfonio prijungus dvi 3, 6-di-*tret*-butilkarbazolo molekules, žymiai pagerėja terminis savybės lyginant su junginiais prie kurių buvo prijungta viena 3, 6-di-*tret*-butilkarbazolo molekulė. Dėl karbazolo fragmento, kuriam būdinga didelis terminis stabilumas, šios medžiagos pasižymėjo išskirtiniu terminiu stabilumu. Tiriamų junginių absorbcijos spektrai buvo užrašyti naudojant bandinius ištirpintis toluene. Absorbcijos smailių maksimumai pastebėti ties 295 – 298 nm ir 340 – 345 nm. Junginių HOMO energijos svyruoja nuo -5,35 eV iki - 5,42 eV. LUMO energijos svyruoja nuo -1,91 eV iki -2,21 eV. Galima pastebėti didelį skirtumą tarp HOMO ir LUMO energijos lygmenų. Molekulėse esantis elektrodonorinių grupių skaičius nežymiai įtakoja HOMO energetinio lygmens vertę [40].

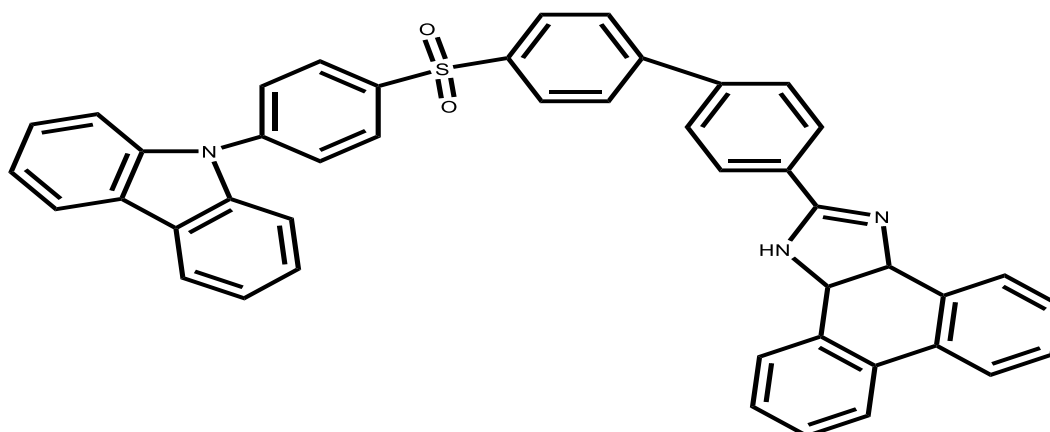
Lee ir kolegos [41] susintetino agregacijos indukuotos emisijos tipo termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos medžiagas aukšto našumo organiniams šviestukams. Junginys **14** gautas prie bis(4-fluorofenil) sulfono prijungus fentiazino molekulę, vėliau fenoksazino molekulę ir fenoksazino fragmentą redukavus iki fentiazino.



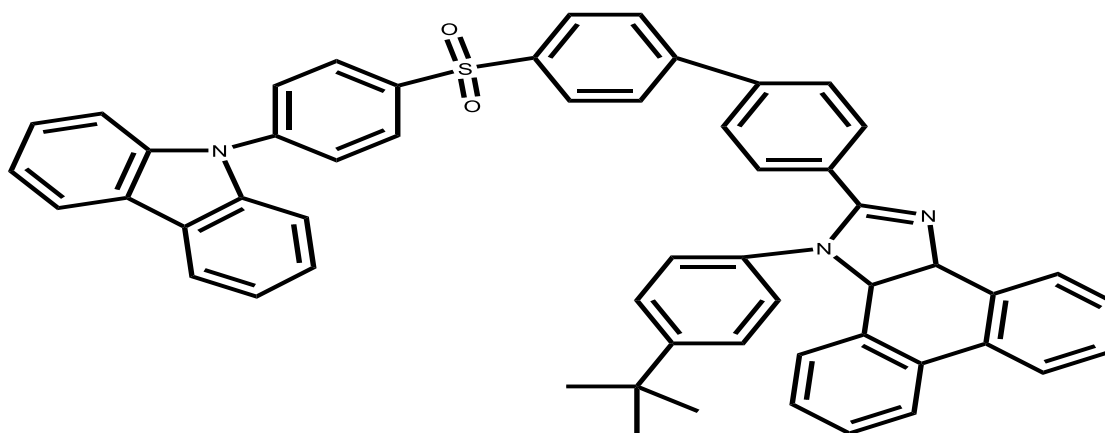
1.4.3 schema. Junginių **14** ir **15** sintezė

Junginys **15** pasižymi aukšta T_{dest} , junginys 5% savo masės praranda esant 406 °C, o junginys **14** 381 °C. Be to, stiklėjimo temperatūra 117 °C ir 116 °C. Junginio **15** absorbcijos maksimumo smailė pastebėta ties 209 nm, 255 nm ir 319 nm, o fotoluminescencijos ties 418 nm. Junginio HOMO energija -6,11 eV, o LUMO energija -3,34 eV. Junginio **14** absorbcijos maksimumo smailės pastebėta ties 209 nm, 241 nm, 314 nm ir 379 nm, o fotoluminescencijos ties 431 nm. Junginio HOMO energija -5,78 eV, o LUMO energija -3,06 eV. Iš junginio **14** sukonstruotas nelegiruotas organinis šviestukas pasižymėjo 17 % išoriniu kvantiniu našumu.

Li ir kiti [42] susintetino asimetrinius difenilsulfonio junginius naudojamus mėlyniems organiniams šviestukams gaminti. Neseniai nustatyta, kad agregacijos indukuotos emisijos tipo termiškai aktyvuotos uždelstosios fluorescencijos medžiagas galima gauti iš difenilsulfonio junginių. Difenilsulfonio grupė naudojama kaip elektroakceptorinė grupė [43-49] junginių **16** ir **17** sintezėje.



1.4.4 schema. Junginys 16



1.4.5 schema. Junginys 17

Junginiai **16** ir **17** pasižymi labai aukštomis destrukcijos temperatūromis, jie 5 % savo masės praranda esant 488 °C ir 495 °C atitinkamai. Taip pat jie pasižymi labai aukšta stiklėjimo temperatūra T_g 171 °C ir 187 °C. Lyginant su anksčiau aptartais junginiais, junginiai **16** ir **17** pasižymi aukštesnėmis terminės destrukcijos ir stiklėjimo temperatūromis, tai galima paaiškinti jų daug didesne molekuline mase. Lyginant tarpusavyje junginius, pastebime, kad didesnė molekulinė masė lemia geresnes termines savybes. Aptariamiems junginiams buvo nustatytos -5,87 eV ir -5,89 eV HOMO energija bei -2,71 eV ir -2,81 eV LUMO energija atitinkamai. Nors junginiai pasižymėjo puikiais fotofizikinėmis savybėmis, tačiau pagaminus prietaisus buvo pastebėtas tik 3 – 5,5 % išorinis kvantinis našumas [50].

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje aptarta difenilsulfonio ir akridano fragmentą turintys mažamolekuliniai junginiai. Junginiai buvo susintetinti Buchvaldo – Hartvigo ir Ulmanno kryžminio kopuliavimo reakcijų metodais.

Geriausiomis terminėmis savybėmis pasižymėjo junginiai **16** ir **17**. Jie 5 % savo masės praranda esant 488 °C ir 495 °C atitinkamai, o jų stiklėjimo temperatūra T_g yra 171 °C ir 181 °C atitinkamai. Kita vertus, juos naudojant organinio šviestuko gamybai buvo pasiektas žemas išorinis kvantinis našumas 3 – 5,5 %.

Naudojant N-fenilakridano-1,4-fenileną prijungtą prie trifenilimidazolo analogo, gautas junginys buvo naudojamas kaip matrica organiniam fosforescenciniam šviestukui; prietaisas pasižymėjo labai aukštu išoriniu kvantiniu našumu 18,9 %. Iš junginio **14** sukonstruotas nelegiruotas organinis šviestukas pasižymėjo aukštu išoriniu kvantiniu našumu 17 %. Naudojant junginį **6** organinio šviestuko gamybai gautas prietaisas pasiekė geriausią išorinį kvantinį našumą 17,3 %. Esant 1000cd/m² skaisčiui pasiektas 15,3 % išorinis kvantinis našumas. Literatūros apžvalgos metu nustatyta kokiomis reakcijomis būtų galima susintetinti difenilsulfonilfragmentą turinčius junginius ir kokie parametrai turi būti ištirti norint nustatyti junginių tinkamumą organinių šviestukų gamybai.

2. EKSPERIMENTINĖ DALIS

2.1. Aparatūra ir metodai

Magnetinis branduolių rezonansas.

Protonų ^1H ir anglies ^{13}C magnetinio branduolių rezonanso spektrai buvo užrašyti *Varian unity Inova* 400 MHz (^1H), 101 MHz (^{13}C). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m. d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuterinto chloroformo (CDCl_3) arba deuterinto acetono (acetone-d_6) tirpaluose.

Diferencinė skanuojamoji kalorimetrija (DSK).

Junginių DSK kreivės užrašytos *Q100 TA DSC* aparatu, medžiagas kaitinant $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ greičiu. Vėliau šaldomas bandinys ir atliekamas antrasis kaitinimas.

Termogravimetrija (TGA).

Junginių TGA kreivės buvo registruojamos *Mettler Toledo TGA/SDTA 851^e* aparatu, azoto atmosferoje, kaitinimo greitis $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$.

FT-IR(Furjė transformacinė infraraudonoji spektroskopija)

Junginių spektrai buvo užrašyti naudojant *Bruker Tensor 27* spektrometru. Naudojant KBr ir tiriamą junginį. Ir supresuojant juos į tabletes.

Fluorescencinė spektroskopija(FL)

Junginiai ištirpinti toluene ir fluorescencijos spektrai užrašyti *Edinburgh instruments FLS 980* fluorescencijos spektrometru. Spektro registracijos greitis $1\text{mm}/\text{s}$. Tirpalo sluoksnio storis 1cm . Kietas sluoksnis buvo paruoštas taikant vakuuminį terminį garinimą.

Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija(UV)

Junginiai ištirpinti toluene, jų sugerties spektrai užrašyti regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse naudojantis *Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS* spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis $1\text{mm}/\text{s}$. Tiriamo tirpalo sluoksnis 1mm . Kietas sluoksnis buvo paruoštas taikant vakuuminį terminį garinimą.

Ciklinė voltamperetrija(CV)

Medžiagų CV voltamperogramos užrašytos naudojant *micro-AUTOLAB III* aparatūrą. Bandymai atlikti trijų elektrodų celėje, naudojant anglies darbinį, standartinį platinos ir lyginamąjį Ag/AgNO_3 elektrodus. Eksperimentams elektrolitu naudotas tetrabutilamonio

perchlorate tirpalas bevandeniame dichlormetane (0,1M), skenavimo greitis 150mV/s. Kalibracija atlikta naudojant standartinę ferocenas/ferocenas⁺ (Fc/Fc⁺) redokso sistemą. Jonizacijos potencialas $I_p (CV)$ apskaičiuojamas pagal formulę $I_p (CV) = 4,8 + E_{pr.}$ vs Fc naudojantis [52] šaltinyje pateikta metodika.

Rentgeno struktūrinė analizė

Junginių monokristalai buvo gauti iš dichlorometano ir etanolio mišinio. Bespalviai kristalai buvo uždėti ant stiklo plokštelės. Kristalografinė analizė buvo atlikta *Xta LAB mini* difraktometru (Rigaku) su grafito monochrominiu Mo K α ($\lambda=0,71075 \cdot 10^{-10}$ m) rentgeno spindulių šaltiniu. Matavimai atlikti 293 K temperatūroje. Kristalografinė informacija struktūros nustatymui buvo paimta iš *Cambridge Crystallographic Data Centre*. Visi skaičiavimai buvo atlikti naudojant *OLEX* kristalografinę skaičiavimo programą [53]. Anizotropiniai terminiai parametrai buvo priskirti visiems nevandenilio atomams. Vandenilio atomai buvo priskirti struktūrinės formulės skaičiavimui numanomose pozicijoje naudojant *Raidingo* modelį ir nustatyti izotropiškai. OPTER struktūros buvo vizualizuotos *Mercury 3.5.1* programine įranga [54].

Lydimosi taško temperatūros nustatymas

Junginių bandiniai ištirti prietaisu *Melt point 1302D 200W* (Thermo Scientific) buvo įberti į stiklinį kapiliarą. Temperatūra buvo keliama tol, kol buvo pastebėta agregatinės būsenos virtimas iš kietos į skystą.

2.2. Naudotos medžiagos

2-Chlor-2-metilpropanas (Fluka), C₄H₉Cl, 99%.

Aluminio chloridas (bevandenis) (Eurochemicals), AlCl₃, 98%.

Natrio acetatas (bevandenis) (Eurochemicals), CH₃COONa, 98%.

Kalio karbonatas (Eurochemicals), K₂CO₃, 99%.

Natrio sulfatas (bevandenis) (Eurochemicals), Na₂SO₄, 99,5%.

Fentiazinas (Acros), C₁₂H₉NS, 99%.

9H-Karbazolas (Aldrich), C₁₂H₉N, 99%.

Tri-tert-butilfosfino tirpalas toluene (1M), (Bu₃P), (Aldrich), [CH₃(CH₂)₃]₃P.

Paladžio(II) acetatas (Aldrich), C₄H₈O₄Pd, 99,9%.

Difenilsulfonas (Aldrich), (C₆H₅)₂SO₂, 97%.

N-bromosukcinimidas (Alfa Aesar), C₄H₄BrNO₂, 99%.

Fenoksazinas (Aldrich), C₁₂H₉NO, 97%.

Sieros rūgštis (Eurochemicals), H₂SO₄, 96%.

Natrio *tert*-butoksidas (Aldrich), C₄H₉NaO, 97%.

Kalio *tert*-butoksidas (Aldrich), C₄H₉KO, 97%.

9,9-dimetil-9,10-dihidroakridanas (CENTER), C₁₅H₁₅N, 99%.

1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1*H*)-pirimidinonas (Aldrich), C₆H₁₂N₇O, 98%.

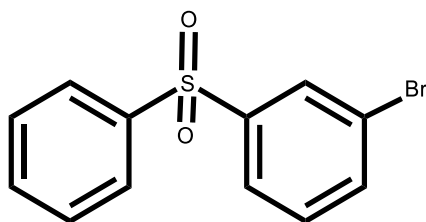
Vario(I) jodidas (Sigma-Aldrich), CuI, 99,5%.

18-Kraunas-6 (Aldrich), C₁₂H₂₄O₆, 99%.

Magnio sulfatas (Eurochemicals), MgSO₄, 98%.

Naudotos medžiagos buvo naudotos be papildomo gryninimo. Organiniai tirpikliai buvo valyti ir džiovinti standartiniais metodais.

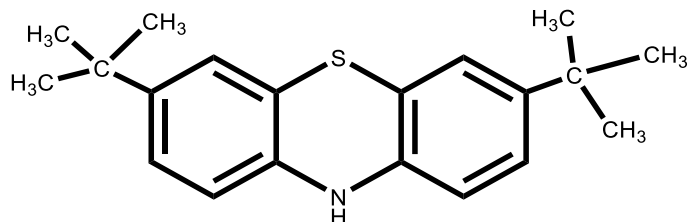
2.3. Eksperimentų aprašymas



3-Bromdifenilsulfonas (1)

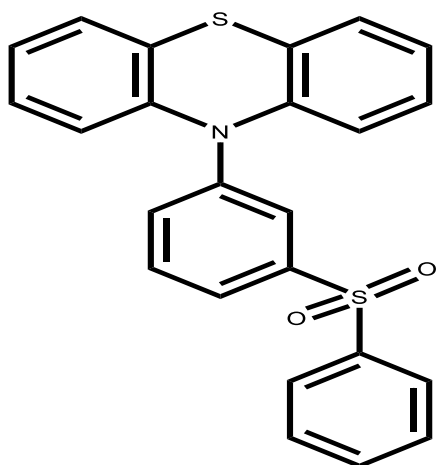
Junginys **1** buvo susintetintas remiantis straipsnyje aprašyta metodika [33]. Difenilsulfonas (10,9 g 50 mmol) ištirpinamas 50ml 96 % sieros rūgšties tirpale. Ištirpinus difenilsulfoną dalimis įberiamo N-bromosukcinimidą 8,9 g (50 mmol). Reakcijos mišinys maišomas 2 valandas 70 °C temperatūroje. Praėjus 2 val. Reakcijos mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros ir supilamas į ledinį vandenį (100 ml). Gautas mišinys ekstrahuojamas

dichlorometanu, džiovinamas bevandene natrio sulfato druska, nufiltruojamos neorganinės druskos. Tirpiklis nudistilijuojamas, gautas produktas perkristalintas metanolyje. Gauti baltos spalvos kristalai. Išeiga: 86,59 % (12,85 g). ($C_{12}H_{10}SO_2Br$, $M=297$ g/mol).



3,7-Di-*tert*-butil-10*H*-fentiazinas (2)

Junginys buvo susintetintas remiantis straipsnyje aprašyta metodika [3]. 5 g (25,1 mmol) fentiazino ir 7,05 g (25,7 mmol) bevandenio $AlCl_3$ ištirpinama 50 ml dichlorometano. Į reakcijos mišinį įlašiname 13,65 ml (125,5 mmol) 2-chlor-2-metilpropano, reakcija vykdoma inertinėje azoto dujų atmosferoje. Reakcijos trukmė 5 min. 0 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys supilamas į 600 ml vandens. Į mišinį įpilame 13,75 g (167,5 mmol) bevandenio natrio acetato. Ekstrahuojame dichlorometanu, ekstraktas džiovinamas Na_2SO_4 , tirpiklis nudistilijuojamas. Perkristalinama iš heksano. Gauti baltos spalvos kristalai. Išeiga: 6,785 g. (85 %). ($C_{20}H_{25}NS$, $M = 311,49$ g/mol).



10-(3-(Fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fentiazinas (3)

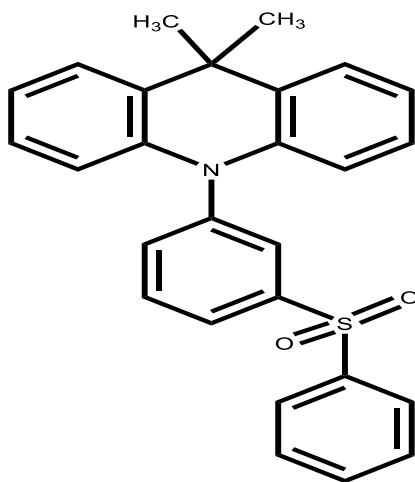
1 g (3,36 mmol) 3-bromdifenilsulfono ir 0,74 g (3,7 mmol) fentiazino ištirpinama 12 ml tolueno. Į reakcijos mišinį sulašinamas 0,268 ml (0,134 mmol) tri-*tert*-butilfosfinas ištirpintas toluene. Po 10 min. suberiame 0,94 g (8,4 mmol) kalio *tert*-butoksido. Po 10 min. suberiame 0,015 g (0,066 mmol) paladžio(II) acetato. Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje

maišant 22 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama ant silikagelio ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas – toluenas). Perkristalinama iš metanolio. Gauname žalios spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 149 – 150 °C. Išeiąa: 26,5 % 0,35 g. $M(C_{24}H_{17}NO_2S_2)=415,59$ g/mol.

1H BMR (400MHz, $CDCl_3$), δ (m.d.): 6,37 (d, **2H**, Ar), 6,89 (s, **4H**, Ar), 7,09 (d, **2H**, Ar), 7,39-7,47 (m, **3H**, Ar), 7,52 (t, **2H**, Ar), 7,81 (d, **2H**, Ar), 7,86 (d, **2H**, Ar).

^{13}C BMR (101 MHz, $CDCl_3$), δ (m.d.): 144, 141,2, 133,4, 131,2, 129,4, 127,8, 127,1, 124,9, 119,3, 31.

IR (KBr) ν , (cm-1): 3059, 3061 (CH, Ar), 1578, 1463, 1445 (C=C, Ar), 1307,1257,42 (C-N, Ar), 1151,33 (S=O), 786,66, 744,22, 717,94 (C-H, Ar).

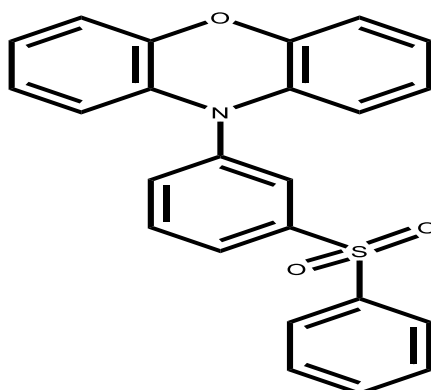


10-(3-(Fenilsulfonil)fenil)-9,9-dimetil-9,10-dihidroakridanas (4)

1 g (3,36 mmol) 3-bromdifenilsulfono ir 0,774 g (3,7 mmol) 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridano ištirpinama 15ml tolueno. Į reakcijos mišinį įdedama 0,268 ml (0,134 mmol) tri-*tret*-butilfosfinas ištirpintas toluene. Po 10 min įdedama 0,94 g (8,4 mmol) kalio *tret*-butoksido. Po 10 min. įdedame 0,015 g (0,066 mmol) paladžio(II) acetato. Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje intensyviai maišant 48 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: toluenas). Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama silikageliu ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas – toluenas). Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti geltoni monokristalai. Lyd. temp. kapiliare: 169 – 170 °C. Išeiąa: 11,9 % (0,17 g). $M(C_{27}H_{23}NO_2S)=425,55$ g/mol.

1H BMR (400MHz, $CDCl_3$), δ (m.d.): 1,61 (s, **6H**, - CH_3), 6,01 (d, **2H**, Ar), 6,83-6,89 (m, **4H**, Ar), 7,39-7,55 (m, **6H**, Ar), 7,69 (t, **1H**, Ar), 7,91 (t, **3H**, Ar), 7,99 (d, **1H**, Ar).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3), δ (m.d.): 144,2, 142,7, 140,3, 137,1, 132,2, 131,1, 130,4, 131,1, 130,4, 127,4, 126,5, 125,5, 121,3, 113,7, 36, 31,2.



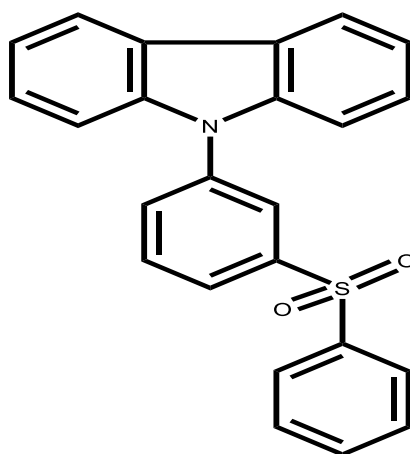
10-(3-(Fenilsulfonyl)fenil)-10H-fenoksazinas (5)

1 g (3,36 mmol) 3-bromdifenilsulfono ir 0,68 g (3,7 mmol) fentiazino ištirpinama 12 ml tolueno. Į reakcijos mišinį įdedama 0,268 ml (0,134 mmol) tri-*tret*-butilfosfinas ištirpintas toluene. Po 10 min. suberiame 0,94 g (8,4 mmol) kalio *tret*-butoksido. Po 10 min. įdedame 0,015 g (0,066 mmol) paladžio(II) acetato. Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje intensyviai maišant 24 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuntas: toluenas). Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama silikageliu ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuntas – toluenas). Perkristalinama iš metanolio. Gauname žalsvai geltonos spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 119 – 120 °C. Išeiga: 25,33 % (0,34 g). $M(\text{C}_{24}\text{H}_{17}\text{NO}_3\text{S})=399,46$ g/mol.

^1H BMR (400MHz, CDCl_3), δ (m.d.): 5,71 (d, **2H**, Ar), 6,49 (t, **2H**, Ar), 6,59-6,65 (m, **4H**, Ar), 7,45-7,56 (m, **4H**, Ar), 7,66 (d, **1H**, Ar), 7,90 (d, **3H**, Ar), 7,96 (d, **1H**, Ar).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl_3), δ (m.d.): 144,8, 144, 141,1, 140, 136,1, 133,6, 132,2, 130,5, 129,5, 127,8, 127,5, 123,3, 122,1, 115,8, 113,8.

IR (KBr) ν , (cm $^{-1}$): 3064 (CH, Ar), 1625, 1589, 1489 (C=C, Ar), 1325, 1293, 1273 (C-N, Ar), 1154 (S=O), 1099 (C-O-C), 738 (C-H, Ar).



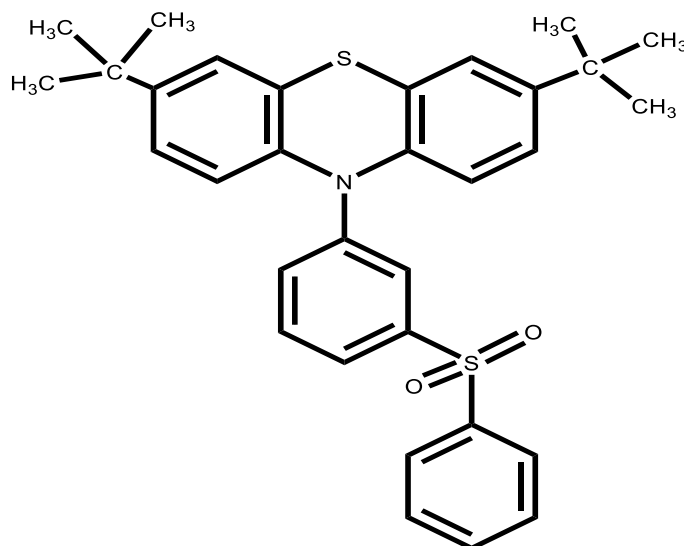
9-(3-(Fenilsulfonil)fenil)-9H-karbazolas (6)

1 g (3,36 mmol) 3-bromdifenilsulfono ir 0,56 g (3,36 mmol) 9H-karbazolo ištirpinama 3,5 ml 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidro-2(1*H*)-pirimidinono, 0,044g (0,168 mmol) 18-krauno-6, 0,927 g (6,75 mmol) bevandenio K₂CO₃. Reakcijos mišinio temperatūra keliami iki 120 °C, tada įdedame 0,032 g CuI. Reakcija vyksta 175 °C 24 val. Reakcijos eiga sekama plonasluoksne chromatografija (eliuentas: toluenas). Produktas gryninamas per silikagelio kolonėlę (eliuentas: heksanas/etilacetatas santykis 3:1). Produktas iškristalintas iš metanolio, gauti balti kristalai. Lyd. temp. kapiliare: 191 – 192 °C. Išeiga: 28,84 % (0,32 g). M(C₂₄H₁₇NO₂S)=383,47 g/mol.

¹H BMR (400MHz, CDCl₃), δ (m.d.): 7,22-7,27 (m, **4H, Ar**), 7,33 (t, **2H, Ar**), 7,45-7,56 (m, **3H, Ar**), 7,65-7,73 (m, **2H, Ar**), 7,94 (t, **3H, Ar**), 8,07 (t, **3H, Ar**).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃), δ (m.d.): 143,8, 141,1, 140,2, 139, 133,6, 131,3, 131, 129,5, 129,3, 127,9, 126,3, 125,9, 123,8, 120,8, 120,5 109,4.

IR (KBr) ν, (cm⁻¹): 3064 (CH, Ar), 1591, 1491, 1477, 1447 (C=C, Ar), 1338, 1321, 1222, 1183 (C-N, Ar), 1153 (S=O), 759, 742, 722 (C-H, Ar).



10-(3-(Fenilsulfonil)fenil)-3,7-di-*tret*-butil-10*H*-fentiazinas (7)

2 g (6,72 mmol) 3-bromdifenilsulfono ir 2,3 g (7,4 mmol) 3,7-ditret-butilfentiazino ištirpinama 20 ml tolueno. Į reakcijos mišinį įdedama 0,536 ml (0,268 mmol) tri-tretbutilfosfino tirpalas toluene (1M). Po 10 min. įdedame 1,88 g (8,4 mmol) kalio *tret*-butoksido. Po 10 min. įdedame 0,03 g (0,132mmol) paladžio(II) acetato. Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje intensyviai maišant 24 val. 120 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama silikageliu ir valoma chromatografiškai silikagelio kolonėle (eliuentas – toluenas). Perkristalinama iš metanolio. Gauname rudos spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 193 – 194 °C. Išeiga: 18,3 % (0,65 g). $M(C_{32}H_{33}NO_2S_2)=527,74$ g/mol).

1H BMR (400MHz, d6-acetonas), δ (m.d.): 1,15 (s, **18H**, -**CH₃**), 6,46 (d, **2H**, **Ar**), 7,02 (d, **2H**, **Ar**), 7,16 (s, **2H**, **Ar**), 7,40 (d, **2H**, **Ar**), 7,51 (t, **2H**, **Ar**), 7,58 (t, **2H**, **Ar**), 7,72 (t, **2H**, **Ar**), 7.87 (d, **2H**, **Ar**).

^{13}C BMR (101 MHz, d6-acetonas), δ (m.d.): 147,5, 144,3, 141,7, 133,6, 131,4, 129,6, 129,3, 127,7, 125,8, 124,6, 124,3, 123,8, 123, 120,2, 34, 30,6.

IR (KBr) ν , (cm⁻¹): 3067 (CH, Ar), 2959 (CH, Alif), 1590, 1479 (C=C, Ar), 1310, 1323, 1267 (C-N, Ar), 1154 (S=O), 813, 745 (C-H, Ar).

3. TYRIMŲ REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

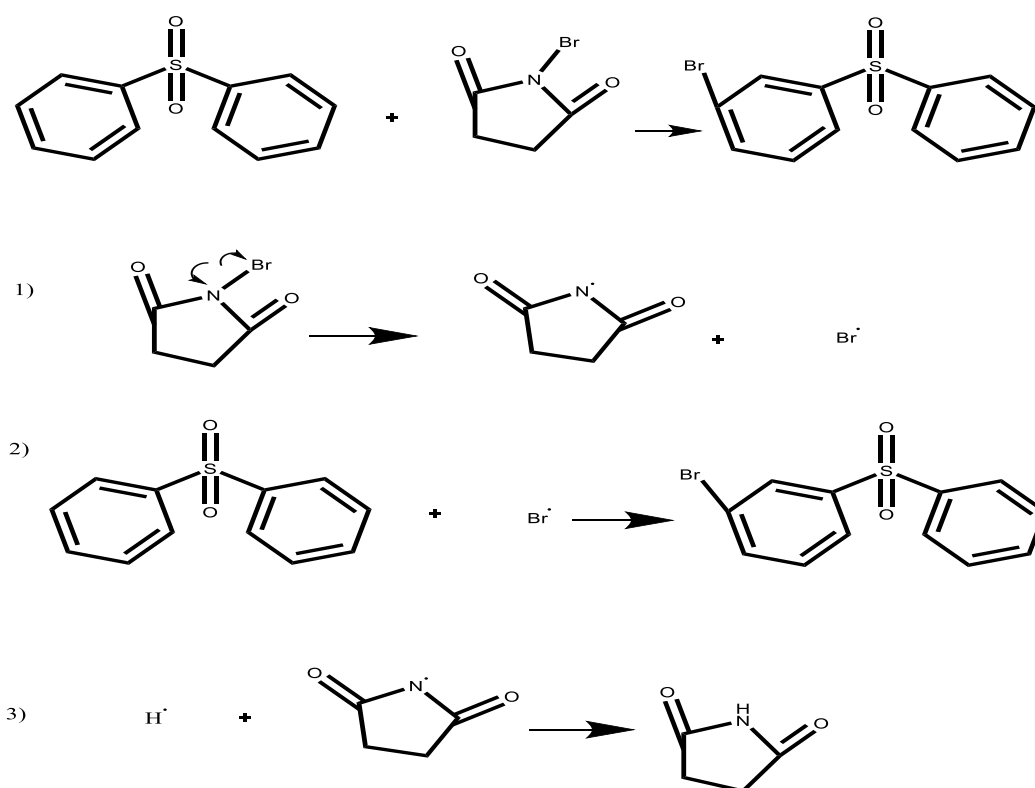
3.1. Difenilsulfonylfragmentą turinčių junginių sintezė ir savybės

3.1.1. Sintezė

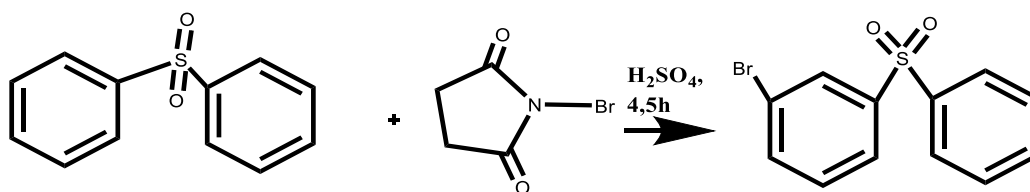
Nagrinėjant literatūros šaltinius apie difenilsulfonylfragmentą turinčių junginių sintezę buvo nuspręsta naujų junginių sintezę vykdyti Buchvaldo – Hartvigo ir Ulmanno kryžminių kopuliavimo reakcijų metodais. Gauti reakcijos produktai atskirti buvo naudota kolonėlinė chromatografija ir gautos medžiagos perkristalintos iš tirpiklių.

Tiriamąjį darbą buvo gautas pradinis junginys 3-bromdifenilsulfonas (**1**). Junginys **1** susintetintas brominant difenilsulfoną, ištirpintą koncentruotoje sieros rūgštyje, naudojant N-bromosukcinimidą (NBS).

Pirmiausia NBS skyla į radikalus. Tada bromo radikalas prisijungia prie difenilsulfonylio *meta* padėtyje. Vėliausiai prie sukcinimido radikalo prisijungia vandenilio radikalas (**3.1.1.1 schema, 3.1.1.2 schema**).



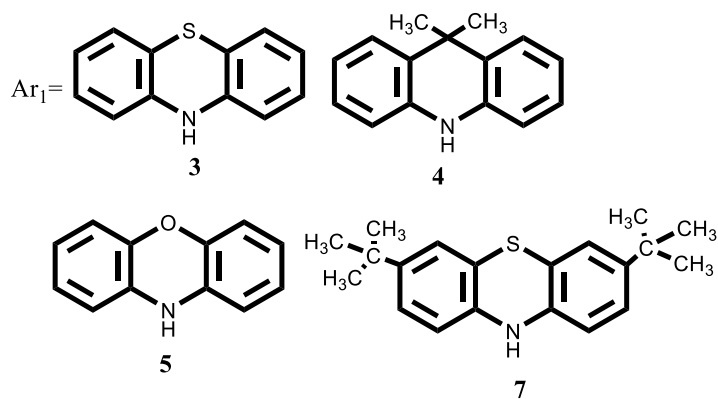
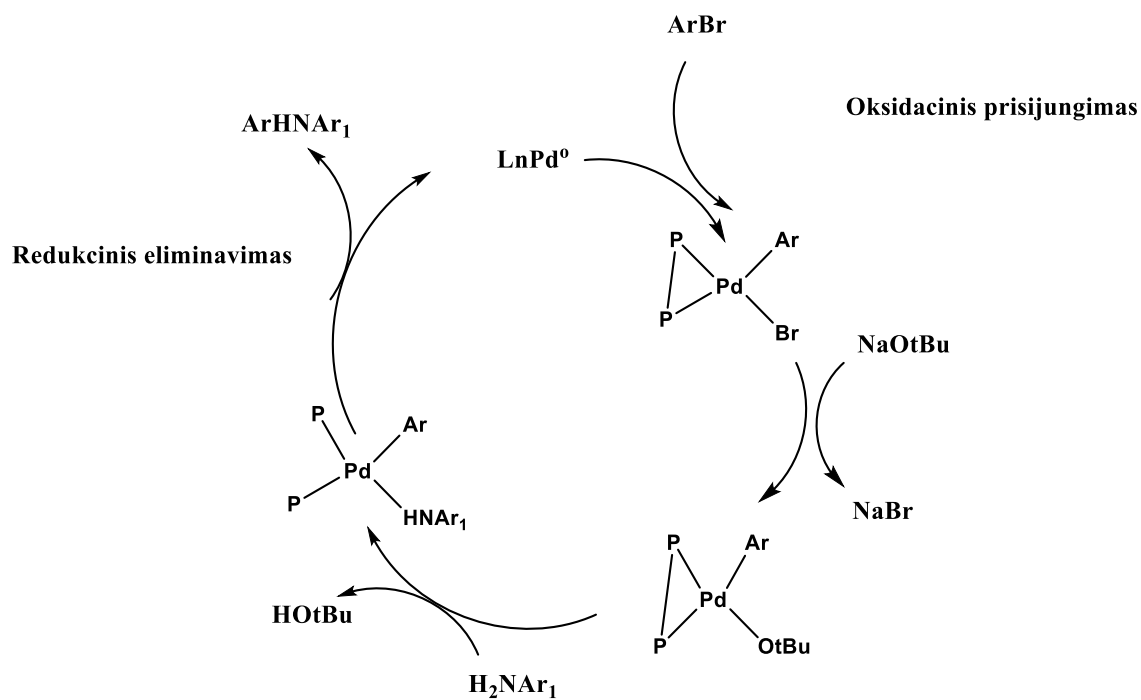
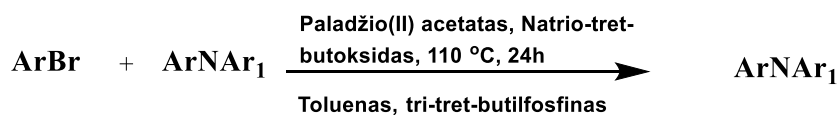
3.1.1.1 schema. Difenilsulfonylio brominimas NBS reakcijos mechanizmas



3.1.1.2 schema. Junginio 1 sintezė

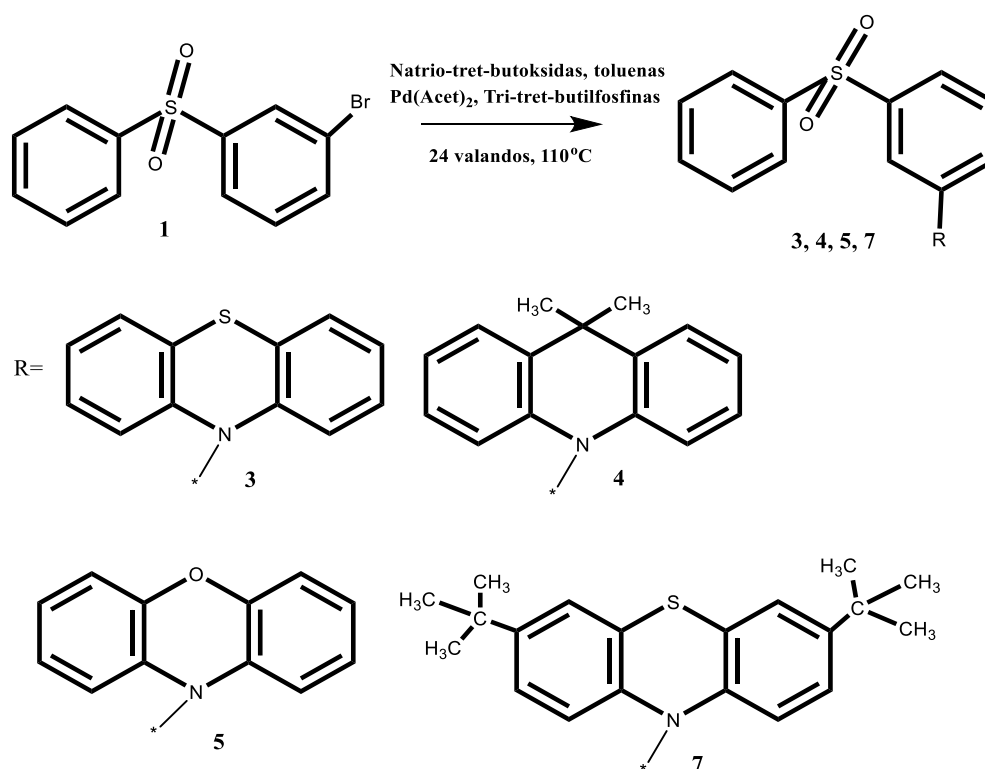
Naudojant 3-bromdifenilsulfoną buvo gauta nauji junginiai **3 – 7** (**3.1.1.5 schema**). Junginiai **3, 4, 5, 7** buvo susintetinti Buchvaldo – Hartvigo kryžminio kopuliavimo metodu. Reakcijose buvo naudotas paladžio(II) acetatas, sausas toluenas, 110 °C temperatūra, *tret*-butilfosfinas, reakcijos vyko azoto atmosferoje 20 – 24 valandas. Junginys **3** gautas prie 3-bromdifenilsulfonio prijungus 10*H*-fentiaziną. Junginys **4** gautas prie 3-bromdifenilsulfonio prijungus 9,9-dimetil-9,10-dihidroakridaną. Junginys **5** gautas prie 3-bromdifenilsulfono prijungus 10*H*-fenoksaziną. Junginys **7** gautas prie 3-bromdifenilsulfono prijungus 3,7-ditretbutil-10*H*-fentiaziną.

Reakcijos prasideda oksidaciniu prijungimu, kurio metu prie paladžio(II) acetato prisijungia tri-*tret*-butilfosfino ligandas ir 3-bromdifenilsulfonas. Vėliau natrio-*tret*-butoksidas reaguoja su susidariusiu kompleksu, *tret*-butoksidinė grupė komplekse pakeičia bromo atomą ir susidaro šalutinis produktas NaBr. Vėliau aromatinis aminas paladžio komplekse pakeičia *tret*-butoksidinę grupę. Po to vyksta redukcinis eliminavimas. Redukcinio eliminavimo metu nuo paladžio komplekso atskyla difenilsulfonilfragmentas ir aromatinis aminas, kurie susijungia per C-N ryšį sudarydami naują junginį. Galiausiai regeneruojasi paladžio(II) acetato katalizatorius (**3.1.1.4 schema**).



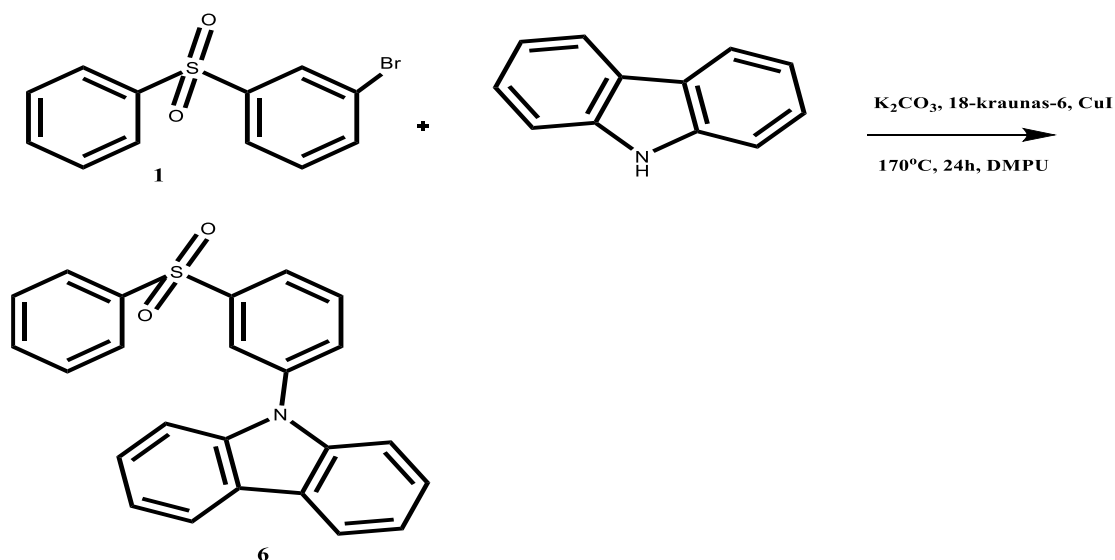
3.1.1.3 schema. Buchvaldo – Hartvigo kryžminio kopuliavimo reakcijos mechanizmas

Ar- difenilsulfonilfragmentas; P – tri-*tret*-butilfosfinas; NaOtBU – natrio-*tret*-butoksidas.



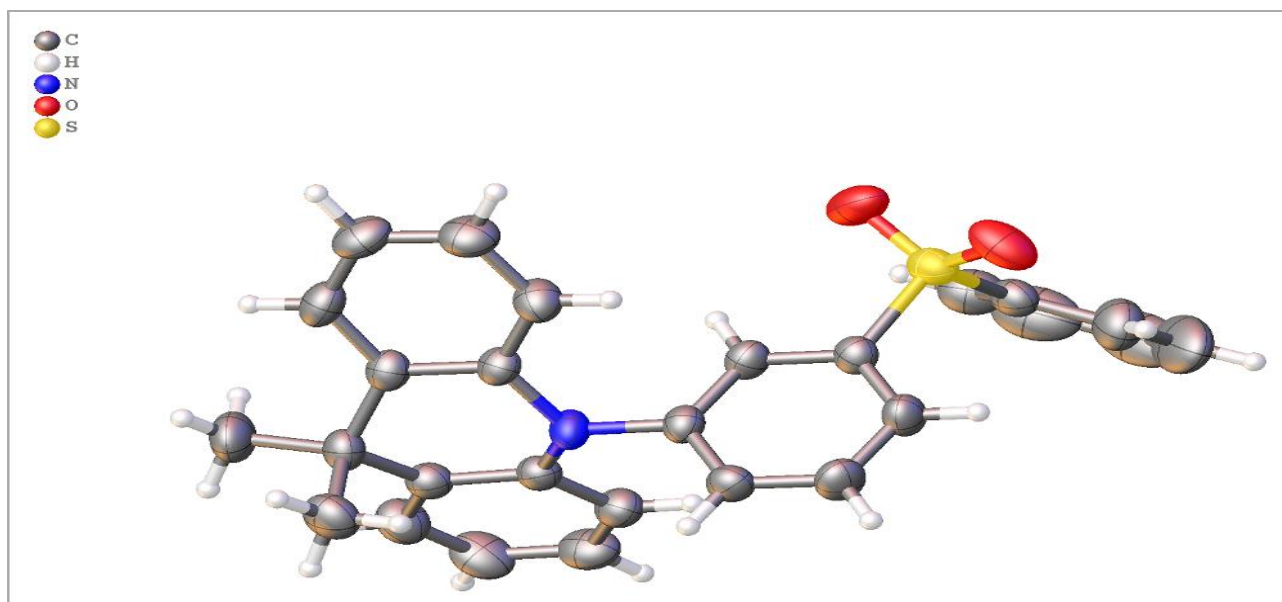
3.1.1.4 schema. Junginių 3, 4, 5, 7 sintezė.

Junginys **6** gautas Ulmanno kryžminio kopuliavimo būdu prie 3-bromdifenilsulfono prijungus 9*H*-karbazolą (**3.1.1.5 schema**). Reakcija vyko 24 valandas azoto atmosferoje 170 °C temperatūroje.



3.1.1.5 schema. Junginio 6 sintezė.

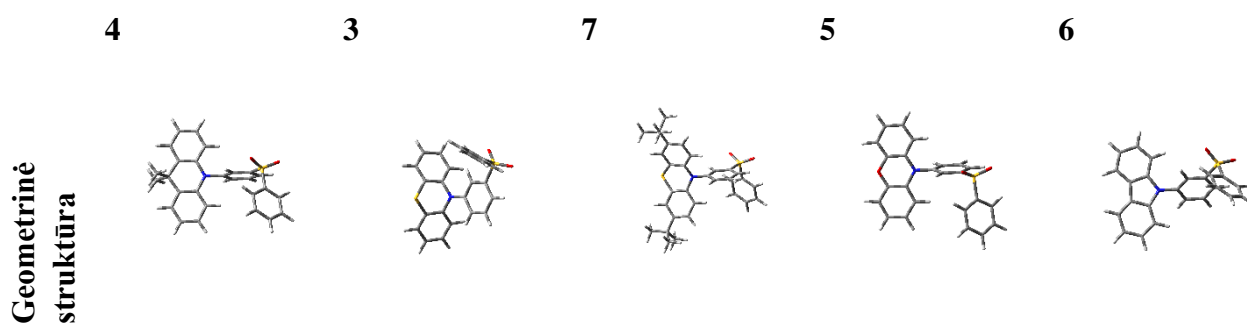
Galutinių junginių struktūros buvo patvirtintos ¹³C ir ¹H BMR, FT-IR spektroskopijos tyrimais, o junginių 3 – 6 rentgeno struktūrinės analizės metodu.

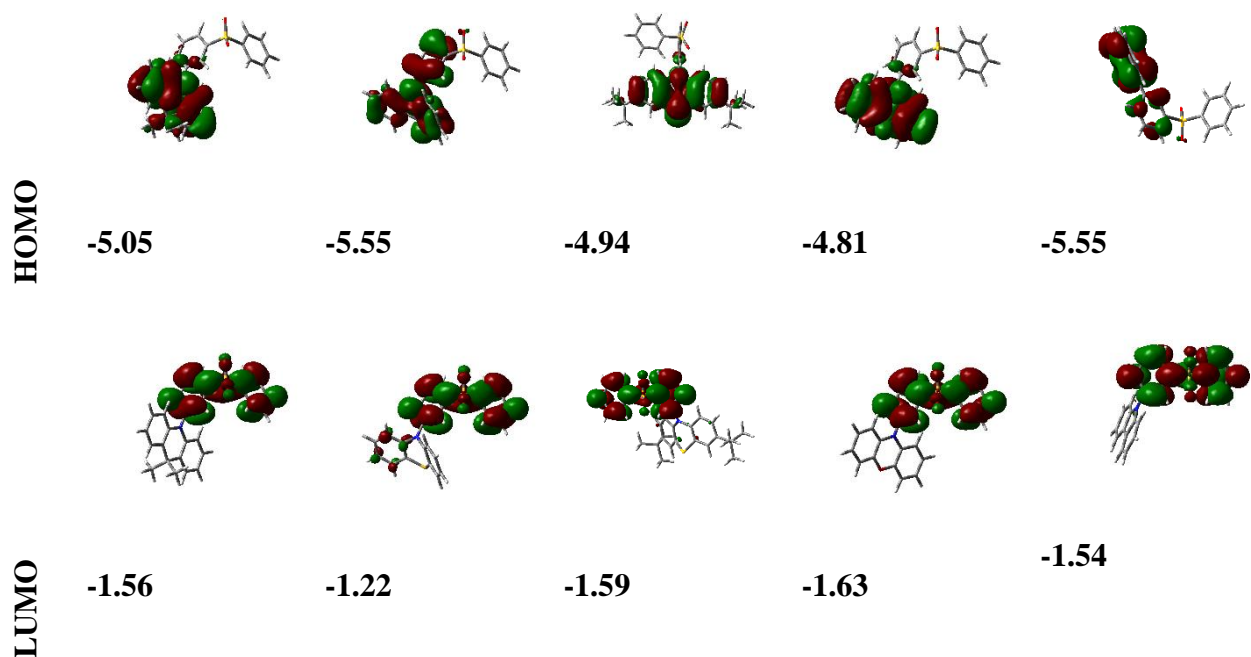


3.1.1.1 pav. Junginio 4 kristalinė struktūra

3.1.1.1 Teorinis junginių modeliavimas

Teorinės difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių HOMO (aukščiausios neužimtos molekulinės orbitalės) ir LUMO (žemiausios užimtos molekulinės orbitalės) energijos buvo apskaičiuotos *Gaussian 16* kompiuterine programa (3.1.1.2 pav.). Iš šio paveikslėlio matyti, kad elektronų tankis HOMO orbitalėse yra pasiskirstęs ant elektrondonorinių grupių, o LUMO orbitalėse ant elektronakceptorinių grupių. HOMO energijos vertės svyravo nuo -4,94 iki -5,55 eV, o LUMO energijos vertės svyravo nuo -1,22 eV iki -1,63 eV. Galime pastebėti didelį draustinės juostos plotį tarp HOMO ir LUMO energijos verčių. Didžiausias HOMO – LUMO verčių skirtumas nustatytas junginyje **3** 4,33 eV, o mažiausias junginyje **5** 3,18 eV.





3.1.1.2 pav. Molekulių erdvinė struktūra ir HOMO/LUMO molekulinės orbitalės apskaičiuotos (B3LYP/6-31G (d, p)) junginiams dujų agregatinėje būsenoje.

3.1.2. Terminės savybės

Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių **3** – **7** savybės buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) ir termogravimetrinės analizės (TGA) metodais. Nustatytos junginių terminės savybės surašytos **3.1.2.1 lentelė**.. Gauti junginiai buvo kristalinės medžiagos. Po pirmojo kaitinimo junginiai **3**, **4**, **5**, **7** virto amorfiniais stiklais.

3.1.2.1 lentelė. Junginių **3** - **7** terminės savybės

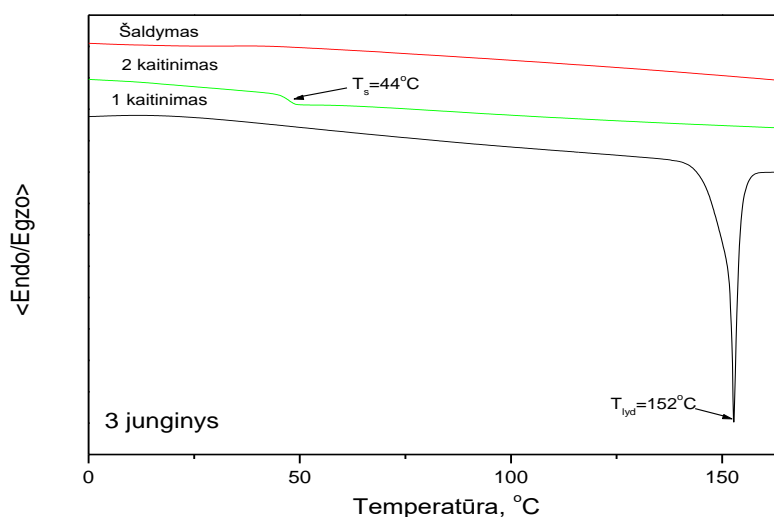
Junginys	T _s , °C	T _{lyd} , °C	T _{dest-5%} , °C
3	44	152	309
4	37	172	249
5	nenustatyta	113/118	205
6	50	188	280
7	75	196	333

T_s – stiklėjimo temperatūra (gauta iš DSK kreivės)

T_{lyd} – lydymosi temperatūra (gauta iš DSK kreivės)

$T_{\text{dest-5\%}}$ - 5 % masės praradimo temperatūra (gauta iš TGA) kreivės

Junginiai pasižymi blogesnėmis terminėmis savybėmis negu literatūroje aptarti junginiai [33]. Tai galima paaiškinti maža susintetintų junginių molekuline mase. Stiklėjimo temperatūros išsidėsto 37 – 75 °C intervale, o lydymosi temperatūros 113 – 196 °C intervale. Palyginus DSK kreives įdomu pastebėti, kad junginiai **3** ir **7** skiriasi vienas nuo kito *tret*-butilinėmis grupėmis, tuo pačiu skiriasi jų terminės savybės. Junginio **3**, neturinčio *tret*-butilinių grupių, stiklėjimo temperatūra 44 °C, o lydymosi temperatūra 152 °C. Junginio **7** besiskiriančio nuo junginio **3** papildomomis *tret*-butilinėmis grupėmis stiklėjimo temperatūra 75 °C, o lydymosi temperatūra 196 °C. Taigi, papildomos *tret*-butilinės grupės padidina junginio molekulinę masę ir pagerina terminės savybes.

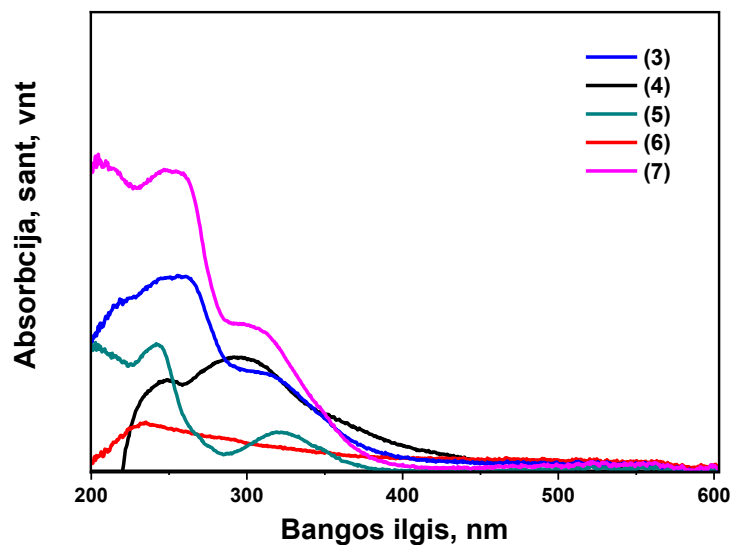


3.1.2.1 pav. Junginių **3** ir **7** DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min.

Junginio **3** stiklėjimo temperatūros signalas pastebėtas antro kaitinimo metu ties 44 °C, o lydymosi temperatūros signalas pirmo kaitinimo metu ties 152 °C. Junginio **7** atitinkami signalai pastebėti ties 75 °C ir 196 °C.

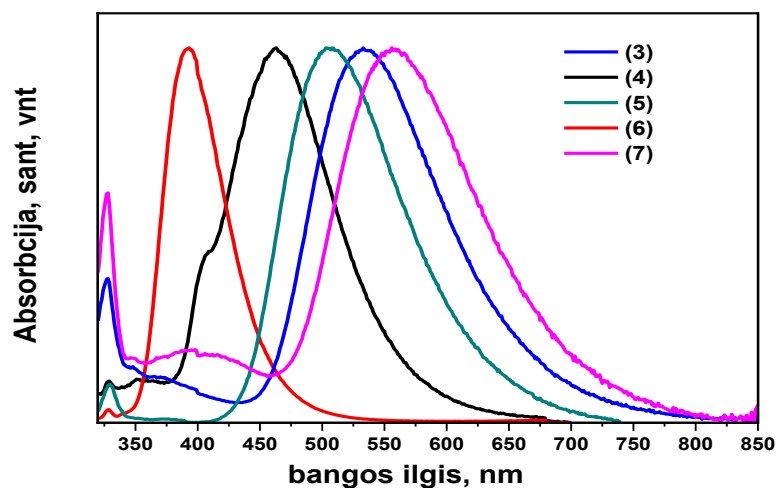
3.1.3. Optinės ir fotofizikinės savybės

Siekiant ištirti gautų naujų junginių **3** – **7** savybes, buvo paruošti bandiniai kietame sluoksnyje. Gauti sugerties spektrai užrašyti regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse.

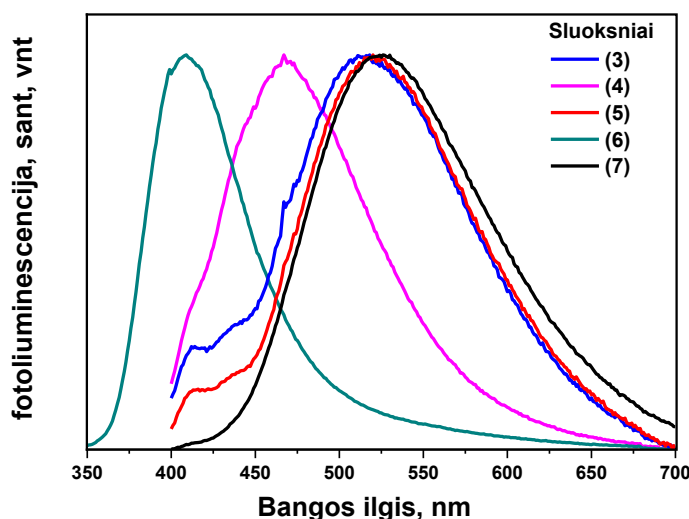


3.1.3.1 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių kieto sluoksnio UV absorbcijos spektras

Junginių absorbcijos maksimumai išsidėsto 234 – 321 nm intervale. UV absorbcijos maksimumus λ_{abs}^{max} ties 234 nm, 242 nm, 253 nm galima priskirti difenilsulfonilfragmento $\pi-\pi^*$ elektronų perėjimui [36, 37], o 304 – 321 nm C-N ryšio elektronų perėjimui.



3.1.3.2 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių praskiestų toluene tirpalų fotoluminescencijos spektras



3.1.3.3 pav. Difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių kieto sluoksnio fotoluminescencijos spektras

Fotoluminescencijos tyrimams buvo paruošti bandiniai toluene, o bandinių koncentracija buvo 10^{-5} M. Be to, buvo paruošti bandiniai kietame sluoksnyje. Galime pastebėti, kad sluoksnyje ir toluene ištirpintos medžiagos fotoluminescavo panašaus ilgio bangas. Palyginus junginio **6** ir kitų difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių fotoluminescencijos spektrus toluene galima pastebėti, kad junginio **6** fotoluminescencija užfiksuota 350 – 550 nm bangų ilgio dalyse. Junginiai **3, 4, 5, 7** fotoluminescuoja 380 – 780 nm bangų ilgio ribose. Junginių **3, 5, 7** fotoluminescencijos maksimumai yra panašaus bangos ilgio srityse, o junginių **4** ir **6** trumpesnio bangos ilgio srityse. Junginių **3, 4, 5, 7** fotoluminescencijos bangų maksimumai batochromiškai pasislinkę junginio **6** bangos atžvilgiu. Remiantis fotoluminescencijos spektru nustatyta: junginys **6** skleidžia violetinės spalvos šviesą, junginys **4** mėlyną šviesą, junginys **5** skleidžia dangaus mėlynumo šviesą, o junginiai **3** ir **7** žalią šviesą.

3.1.3.1 lentelė. Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių absorbcijos ir fotoluminescencijos maksimumų bangų ilgiai ir Stokso poslinkiai.

Junginys	λ_{abs}^{max} , nm	λ_F^{max} , nm	Stokso poslinkis, nm
3	260, 316	533	217
4	295	461	166
5	242, 321	505	184
6	234	392	158
7	253, 304	559	255

λ_{abs}^{max} – Absorbcijos maksimumas

λ_F^{max} – Fotoluminescencijos maksimumas

Stokso poslinkis – skirtumas tarp fotoluminescencijos ir UV absorbcijos maksimumų

3.1.3.2 lentelė. Junginių **3** – **7** fluorescencijos išeigos

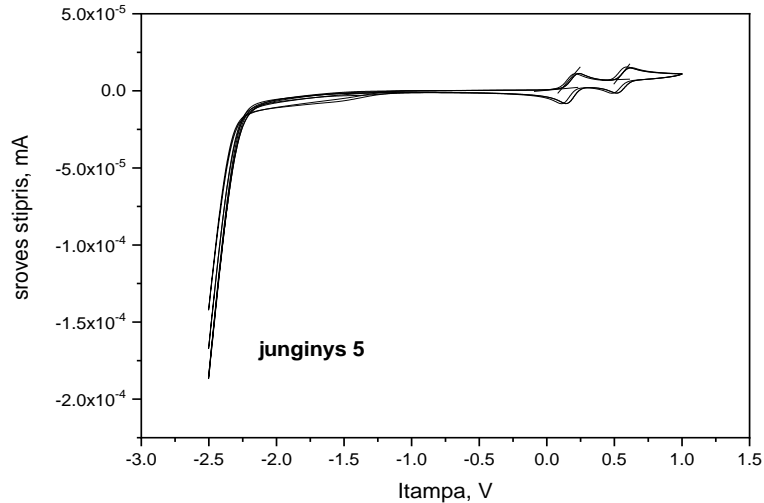
Junginys	Φ_F , % toluene	Φ_F , % sluoksnyje
3	2,0	2,2
4	7,9	3,5
5	7,9	2,2
6	13,7	15,5
7	2,0	3

Φ_F – fluorescencijos kvantinė išeiga

Stokso poslinkis gaunamas iš fotoluminescencijos maksimumo bangos ilgio atėmus absorbcijos maksimumo bangos ilgį. Junginiai **3** ir **7** pasižymėjo didžiausiu Stokso poslinkiu. Didžiausiu kvantiniu efektyvumu tiek tirpale, tiek sluoksnyje pasižymėjo junginys savo sudėtyje turintis karbazolilfragmentą. Visų kitų junginių fluorescencinės išeigos svyravo 2,2 – 3,5 % sluoksnyje ir 2,0 – 7,9 % toluene. Karbazolilfragmentas lėmė didžiausią fluorescencinę išeigą.

3.1.4 Elektrocheminės savybės

Difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių **3** – **7** elektrocheminės savybės nustatytos naudojantis ciklinės voltampermetrijos metodu (CV). Tiriant junginį **6** CV metodu gauta voltamperograma pavaizduotos **3.1.4.1 pav.**



3.1.4.1 pav. Junginio 5 voltamperograma

3.1.4.1 lentelė. Junginių 3 – 7 elektrocheminės savybės

Junginys	I_{oks} , V	$E_{g(\text{opt})}$, eV	I_p (CV), eV	E_A (CV), eV	I_p (PE), eV
3	0,53	3,54	5,24	1,7	5,83
4	0,70	3,78	5,45	1,58	6,17
5	0,53	3,51	5,21	1,7	5,85
6	1,15	3,56	5,84	2,28	>6,2
7	nenustatyta	3,33	nenustatyta	nenustatyta	5,74

IP_{PE} – Jonizacijos potencialas gautas iš fotoelektronų emisijos ore spektrų

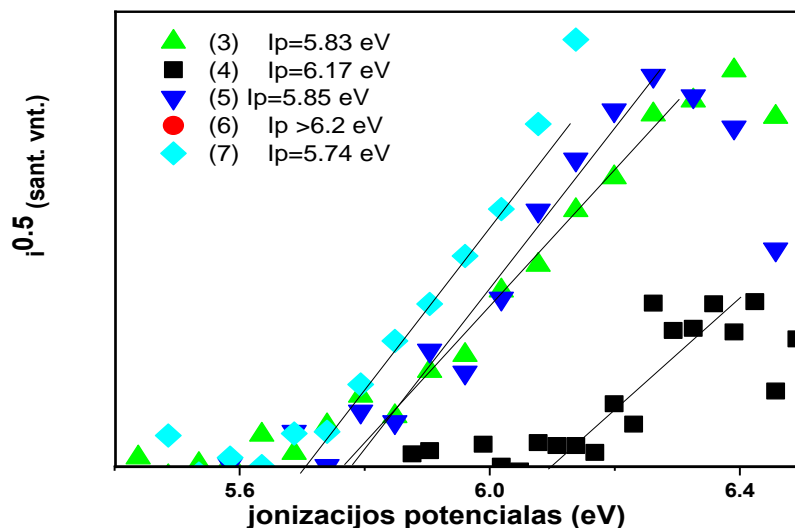
E_A (CV) – giminingumo elektronui energija

I_p (CV) – jonizacijos potencialas (gautas iš ciklinės voltamperogramos)

$E_{g(\text{opt})}$ – draustinės juostos plotis

I_{oks} – oksidacijos potencialas (gautas iš ciklinės voltamperogramos)

(I_{oks}) – apskaičiuojama iš voltamperogramos; $I_p(\text{CV}) = I_{\text{oks}} + 4,8$; E_A (CV) apskaičiuojama naudojantis formulėmis iš šaltinio [52]: $E_A(\text{CV}) = I_p(\text{CV}) - E_{g(\text{opt})}$; $E_{g(\text{opt})} = 1240/\lambda_{\text{onset}}$. $E_{g(\text{opt})}$ gavome naudojantis difenilsulfonilfragmentą turinčių darinių praskiestų toluene UV absorbcijos spektru. Mažiausia $E_A(\text{CV})$ reikšmė pasižymėjo junginys **4**, o didžiausia junginys **6**. Galime pastebėti, kad teoriniais skaičiavimais gautos jonizacijos potencialo vertės yra panašios lyginant su jonizacijos potencialo vertėmis nustatytomos naudojant ciklinės voltamperometrijos metodą.



3.1.4.2 pav. Junginių 3 – 7 sluoksnių fotoelektronų emisija ore

Naudojantis difenilsulfonilfragmentą turinčių junginių fotoelektronų emisijos ore spektru buvo nustatyti junginių jonizacijos potencialai (I_p (PE)). Pagal tiesę, gautą ekstrapoliuojant tiesinę taškų dalį į abscisių ašį, nustatoma jonizacijos potencialas. Šiuo metodu gauti jonizacijos potencialai yra didesni negu ciklinės voltamperometrijos metodu gautos vertės. Didžiausiu I_p pasižymėjo junginys **6**, o mažiausiu junginys **3** ir junginys **5**. Gautas skirtingas I_p reikšmes galima paaiškinti skirtinga tarpmolekuline sąveika ir nevienodu molekulių išsidėstymu tirpaluose ir plonuose amorfiniuose sluoksniuose.

PAGRINDINIAI DARBO REZULTATAI IR IŠVADOS

Susintetinti difenilsulfonilfragmentą turintys junginiai, kurių struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C branduolių magnetinio rezonanso metodais, FT-IR, rentgeno struktūrinės analizės metodu. Ištirtos jų fotofizikinės, terminės ir elektrocheminės savybės. Nustatyta:

Junginiai 5 % savo masės praranda esant 205 – 333 °C temperatūrai. Lydymosi temperatūros išsidėsto 113 – 196 °C intervale. Junginių stiklėjimo temperatūra 37 – 75 °C, o 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fenoksazinas nesudaro stiklo.

Junginių fotoluminescencijos spektrai pasireiškė 392 – 559 nm bangos ilgių intervale. Didžiausiu fotoluminescencijos kvantiniu efektyvumu tiek tirpale, tiek sluoksnyje pasižymėjo 9-(3-(fenilsulfonil)fenil)-9*H*-karbazolas.

Elektronų tankis HOMO orbitalėse yra pasiskirstęs ant elektrondonorinių grupių, o LUMO orbitalėse ant elektronakceptorinių grupių.

Susintetintų junginių jonizacijos potencialai išsidėsto intervale nuo 5,21 iki 5,84 eV. Didžiausiu jonizacijos potencialu pasižymėjo junginys 9-(3-(fenilsulfonil)fenil)-9*H*-karbazolas, o mažiausiu junginiai: 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fentiazinas ir 10-(3-(fenilsulfonil)fenil)-10*H*-fenoksazinas.

MOKSLINIŲ PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS KONFERENCIJŲ PRANEŠIMŲ MEDŽIAGOJE

Konferencijų medžiagoje

1) A. Volungevičius, D. Gudeika. Naujų difenilsulfonio darinių, turinčių įvairius donorinius pakaitus meta padėtyje, sintezė ir tyrimai. *Chemija ir cheminė technologija*. 2018.

PADĖKA

Prof. Habil. Dr. J. V. Gražulevičiui už galimybę dirbti Polimerų chemijos ir technologijos katedroje.

Dr. Aušrai Tomkevičienei už naudingus patarimus ir įtikinimą, kad esu chemikas.

Dr. Daliui Gudeikai už pagalbą, kantrybę, nuoširdumą pasidalintą patirtį ir nuostabų vadovavimą.

Dr. Jūratei Simokaitienei už DSK ir TGA tyrimus.

Dokt. Eigirdui Skuodžiui už naudingus patarimus ir konsultacinę veiklą.

Dr. Dmytro Volyniuk už fotofizikinių tyrimų atlikimą.

Dr. Audriui Bučinskui už rentgeno kristalografinės analizės tyrimus

Visiems Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojams už pagalbą ir naudingus patarimus.

Visiems KTU cheminės technologijos fakulteto darbuotojams padėjusiems atlikti medžiagų savybių tyrimus.

NAUDOTA LITERATŪRA

- 1) KRISTO P., RANG G., RANG T. Life-time characterization of LEDs. *Estonian Journal of Engineering*. 2011, vol. 17, psl. 241-251. ISSN 1736-7522. DOI: 10.3176/eng.2011.3.05.
- 2) GRIGALEVIČIUS Saulius. Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos, Vilnius, 2008, 369. ISBN 978-9955-20-305-6. DOI: 10.5755/e01.9786090203446.
- 3) TANG C. W., VAN SLYKE S. A.. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*, 1987, vol. 51, psl. 931. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.98799>.
- 4) BALDO M. A., O' BRIEN D.F., ir kt. Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*, 1998, vol. 395, psl. 151-154. DOI: 10.1038/25954.
- 5) REINEKE S., LINDNER F., SCHWARTZ G., ir kt. White organic light-emitting diodes with fluorescent tube efficiency. *Nature*, 2009, vol. 459, psl. 234-238. DOI: 10.1038/nature08003.
- 6) UOYAMA H., GOUSHI K., SHIZU K., ir kt. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, vol. 492, psl. 234-238. DOI: 10.1038/nature11687.
- 7) XIAO L., CHEN Z., QU B., ir kt. Recent Progresses on Materials for Electrophosphorescent Organic Light-Emitting Devices. *Advanced Materials*, 2010, vol. 23, psl. 926-952. DOI: 10.1002/adma.201003128.
- 8) TAO Y., YANG C., QIN J. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, psl. 2943-2970. DOI: 10.1039/C0CS00160K.
- 9) ZHANG Q., LI J., SHIZU Ka., ir kt. Design of Efficient Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials for Pure Blue Organic Light Emitting Diodes. *Journal of the American Chemical Society*. 2012, vol. 134(36), psl. 14706-14709. DOI: 10.1021/ja306538w.
- 10) GROENEDAAL L. ir kt. Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and Its Derivatives: Past, Present, and Future. *Advanced Materials*, 2000, vol. 12, psl. 418-494. ISSN 1521-4095.
- 11) GNYANESHWAR D., ASOKAN K., THANGARAJU K. Functionality and versatility of aggregation-induced emission luminogens. *Applied Physics and Materials Science and Processing*, 2017, vol. 123, psl. 170-179. ISSN 0947-8396. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.4984020>.
- 12) ANGELO, P.D., ir kt. Electrical transport properties characterization of PVK (poly N-vinylcarbazole) for electroluminescent devices applications. *Solid State Electronics*, 2017, vol. 51, psl. 123-129. ISSN 0038-1101.
- 13) KONDAKOV D.Y. Role of chemical reactions of arylamine hole transport materials in operational degradation of organic light-emitting diodes. *Journal or Applied Physics*, 2008, vol. 104, 084520. ISSN 0021-8979. DOI: <https://doi.org/10.1063/1.3006890>.

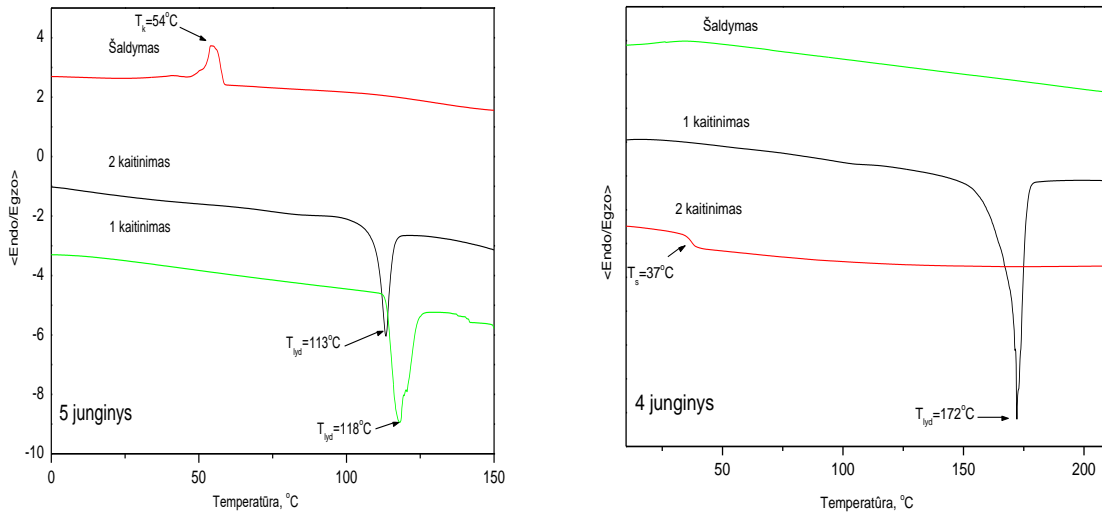
- 14) JUNG J. H. ir kt. Effect of hole transporting materials on the emission characteristics of soluble processed organic light-emitting devices on the plastic substrate. *Crystals and Liquid Crystals*, 2017, vol. 644, psl. 214-220. ISSN 1542-1406.
- 15) BUJAK P., IRENA K., MALGORZATA Z. ir kt. This journal iscThe Royal Society of Chemistry 2013 Chem. Soc. Rev., 2013, 42, 8895--8999 8895Cite this: Chem. Soc. Rev., 2013,42, 8895Polymers for electronics and spintronics. *Chemical Society Reviews*, 2013, vol. 42, 8895-8999. DOI: 10.1039/C3CS60257E.
- 16) ZASSOWSKI P., PRZEMYSŁAW L., ALEKSANDRA K. ir kt. 1,3,5-Triazine and carbazole derivatives for OLED applications. *Dyes and Pigments*, 2018, vol. 149, psl. 804-811. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2017.11.040>.
- 17) HISAHIRO S., NAOKI T., HIROMI N. ir kt. 3,3'-Bicarbazole-Based Host Materials for High-Efficiency Blue Phosphorescent OLEDs with Extremely Low Driving Voltage. *Advanced Materials*, 2012, vol. 24, psl. 3212-3217. DOI: 10.1002/adma.201200848.
- 18) KLENKLER A. R., HANY A., AN T. ir kt. High electron mobility triazine for lower driving voltage and higher efficiency organic light emitting devices. *Organic Electronics*, 2008, vol. 9, psl. 285-290. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2007.11.004>.
- 19) JAROSZ T., MIECZYSLAW L., PRZEMYSŁAW L. Advances in Star-Shaped π -Conjugated Systems: Properties and Applications. *Macromolecular Rapid Communications*, 2014, vol. 35, pls. 1006-1032. DOI: 10.1002/marc.201400061.
- 20) HERRERA H., DE ECHEGARAY P., M. Urdanpilleta ir kt. Linear and star-shaped naphthalimide-fused pyrazinacenes. *Chemical Communications*, 2013, vol. 49, psl. 713-715. DOI: 10.1039/C2CC36791B.
- 21) SKABARA P.J., ARLIN J.-B., GEERTS Y.H. ir kt. Close Encounters of the 3D Kind – Exploiting High Dimensionality in Molecular Semiconductors. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, psl. 1948-1954. DOI: 10.1002/adma.201200862.
- 22) IM Y., BYUN S. Y., KIM, J. H. Ir kt. Recent Progress in High-Efficiency Blue-Light-Emitting Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Functional Materials* 2017, vol. 27, 1603007. DOI: 10.1002/adfm.201603007.
- 23) JOU J. H., KUMAR S., AGRAWAL A. ir kt. Approaches for fabricating high efficiency organic light emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 2015, vol. 3, psl. 2974-3002. DOI: 10.1039/C4TC02495H.
- 24) UOYAMA H., GOUSHI K., SHIZU, K. ir kt. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*, 2012, vol. 492, psl. 234-238. DOI: 10.1038/nature11687.

- 25) CHERPAK V., STAKHIRA P., MINAEV, B. ir kt. Efficient “Warm-White” OLEDs Based on the Phosphorescent bis-Cyclometalated iridium(III) Complex. *Journal of Physical Chemistry*, 2014, vol. 118, psl: 11271-11278. DOI: 10.1021/jp503437b.
- 26) PARTEE J., FRANKEVICH, E. L., UHLHORN, B. ir kt. Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in π -Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*, 19991 vol. 82, psl. 3673-3676. DOI: 10.1103/PhysRevLett.82.3673.
- 27) SINGH-RACHFORD T. N., CASTELLANO F. N. Photon upconversion based on sensitized triplet-triplet annihilation. *Coordination Chemistry Reviews*, 2010, vol. 254, psl. 2560-2573. DOI: 10.1016/j.ccr.2010.01.003.
- 28) TANAKA H., SHIZU K., MIYAZAKI H. ir kt. Efficient green thermally activated delayed fluorescence (TADF) from a phenoxazine-triphenyltriazine (PXZ-TRZ) derivative. *Chemical Communications*, 2012, vol. 48, psl. 11392-11394. DOI: 10.1039/c2cc36237f.
- 29) ENDO A., SATO K., YOSHIMURA K. ir kt. Efficient up-conversion of triplet excitons into a singlet state and its application for organic light emitting diodes. *Applied Physical Letters*, 2011, vol. 98, 083302. DOI: 10.1063/1.3558906.
- 30) DIAS F. B., BOURDAKOS K. N., JANKUS, V. ir kt. *Advanced Materials*, 2013, vol. 25, psl. 3707-3714. DOI: 10.1002/adma.201300753.
- 31) HUNG W.-Y., CHI L.-C., CHEN W.-J. ir kt. Triplet Harvesting with 100% Efficiency by Way of Thermally Activated Delayed Fluorescence in Charge Transfer OLED Emitters. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, vol. 20, psl: 10113-10119. DOI: 10.1039/c0jm02143a.
- 32) SEIDLER N., REINEKE S., WALZER, K. ir kt. Influence of the hole blocking layer on blue phosphorescent organic light-emitting devices using 3,6-di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazole as host material. *Applied Physical Letters*, 2010, vol. 96, 093304. DOI: 10.1063/1.3350890.
- 33) KUCHTA N., MATULAITIS T., VOLYNIUK D. ir kt. Deep-Blue High-Efficiency TTA OLED Using Para- and Meta-Conjugated Cyanotriphenylbenzene and Carbazole Derivatives as Emitter and Host/ *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 2017, vol. 8, psl. 6199-6205. DOI: 10.1021/acs.jpcllett.7b02867.
- 34) SARIPALLY S. R., CHO W., SREE V. G. ir kt. Multi-functional highly efficient bipolar 9,9-dimethyl-9,10-dihydroacridine/imidazole-based materials for solution-processed organic light-emitting diode applications. *Dyes and Pigments*, 2016, vol. 134, psl. 315-324. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2016.07.034>.
- 35) TAO Y., YANG C., QIN J. Chem. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*, 2011, vol. 40, psl. 2943-2970. DOI: 10.1039/C0CS00160K.

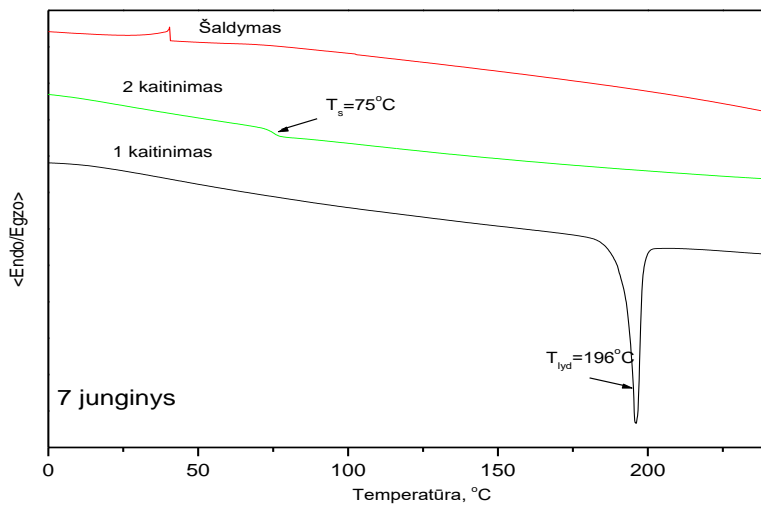
- 36) KIM M., LEE J. Y. Improved power efficiency in deep blue phosphorescent organic light-emitting diodes using an acridine core based hole transport material. *Organic Electronics*, 2012, vol. 13, psl. 1245-1249. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.orgel.2012.03.040>.
- 37) HUANG B., YIN Z., BAN X., ir kt. Nondoped deep blue OLEDs based on Bis-(4-benzenesulfonyl-phenyl)-9-phenyl-9H-carbazoles. *Journal of Luminescence*, 2016, vol. 172, psl. 7-13. ISSN/ISBN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.11.012>.
- 38) KRUČAITĖ Gintarė. Doktoro disertacija, Kaunas, 2017, psl. 36-39.
- 39) BIN H., QI Q., WEI J., ir kt. Nondoped deep blue OLEDs based on Bis-(4-benzenesulfonyl-phenyl)-9-phenyl-9H-carbazoles. *Dyes and Pigments*, 2014, vol. 140, psl. 7-13. ISSN/ISBN 0022-2313. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jlumin.2015.11.012>.
- 40) LEE I. H., SONG W., LEE J. Y. Aggregation-induced emission type thermally activated delayed fluorescent materials for high efficiency in non-doped organic light-emitting diodes. *Organic Electronics*, 2016, vol. 29, psl. 22-26. ISSN/ISBN 1566-1199. DOI: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2015.11.019>.
- 41) XIE Z. L., CHEN C. J., XU S. D. ir kt. A novel coumarin-based red fluorogen with AIE, self-assembly, and TADF properties. *Royal Society of Chemistry*, 2015, vol. 54, psl. 7061 psl. DOI: 10.1039/c6nj01296e.
- 42) YUAN Y., CHEN J. X., LU F. ir kt. Bipolar Phenanthroimidazole Derivatives Containing Bulky Polyaromatic Hydrocarbons for Nondoped Blue Electroluminescence Devices with High Efficiency and Low Efficiency Roll-Off. *Chemical Materials*, 2013, vol. 25, psl. 4957.
- 43) ZHANG Y., LAI S. L., TONG Q. X. ir kt. High Efficiency Nondoped Deep-Blue Organic Light Emitting Devices Based on Imidazole- π -triphenylamine Derivatives. *Chemical Materials*, 2012, vol. 24, psl. 61. DOI: 10.1021/cm201789u.
- 44) CHEN W. C., YUAN Y., WU G. F. ir kt. Highly Efficient Light-Emitting Diode of Graphene Quantum Dots Fabricated from Graphite Intercalation Compounds. *Advanced Optical Materials*, 2014, vol. 2, psl. 626. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201400184>.
- 45) WANG K., WANG S., WEI J. ir kt. New multifunctional phenanthroimidazole–phosphine oxide hybrids for high-performance red, green and blue electroluminescent devices. *Journal of Materials Chemistry C*, 2014, vol. 2, psl. 6817. DOI: 10.1039/C4TC00749B.
- 46) WANG K., WANG S., WEI J. ir kt. A Significantly Twisted Spirocyclic Phosphine Oxide as a Universal Host for High-Efficiency Full-Color Thermally Activated Delayed Fluorescence Diodes. *Organic Electronics*, 2014, vol. 15, psl. 3211. DOI: <https://doi.org/10.1002/adma.201506286>.

- 47) LIU D., DU M., CHEN D. ir kt. A novel tetraphenylsilane–phenanthroimidazole hybrid host material for highly efficient blue fluorescent, green and red phosphorescent OLEDs. *Materials Chemistry*, 2015, vol. 3, psl. 4394. DOI: 10.1039/C5TC00333D.
- 48) CHEN M., YUAN Y., ZHENG J. ir kt. Novel Bipolar Phenanthroimidazole Derivative Design for a Nondoped Deep-Blue Emitter with High Singlet Exciton Yields. *Advanced Optical Materials*, 2015, vol. 3, psl. 1215. DOI: <https://doi.org/10.1002/adom.201500258>.
- 49) GUANG L., JUEWEN Z., ZHANG D. ir kt. Mechanochromic asymmetric sulfone derivatives for use in efficient blue organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry*, 2016, vol. 4, psl. 8787-8794. DOI: 10.1039/c6tc02917e.
- 50) XIANG-YANG L., FENG L., LEI D. ir kt. A new synthesis strategy for acridine derivatives to constructing novel host for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*, 2016, vol. 126, psl. 131-137. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.11.016>.
- 51) KORMOS, A., MÓCZÁR I., SVEICZER A., ir kt. Synthesis and anion recognition studies of novel 5,5-dioxidophenothiazine-1,9-diamides. *Tetrahedron*, 2012, vol. 68, psl. 7063-7069. ISSN/ISBN 0040-4020. DOI: <https://doi.org/10.1016/j.tet.2012.06.070>.
- 52) ŽILINSKAITĖ Vita., GUDEIKA D., GRAŽULEVIČIUS J.V. Derivatives of indandione and differently substituted triphenylamine with charge-transporting and NLO properties. *Dyes and Pigments*. 2015, vol. 113, psl. 38-46. DOI: [10.1016/j.dyepig.2014.07.028](https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2014.07.028).
- 53) DOLOMANOV O. V., BOURHIS L. J., GILDEA R. J. *Journal Applied Crystals* 2009, vol. 42, psl. 339-341.
- 54) MACRAE C. F., BRUNO I. J., CHISHOLM J. A., *Journal of Applied Crystallography*, 2008, vol. 41, psl. 466–470.

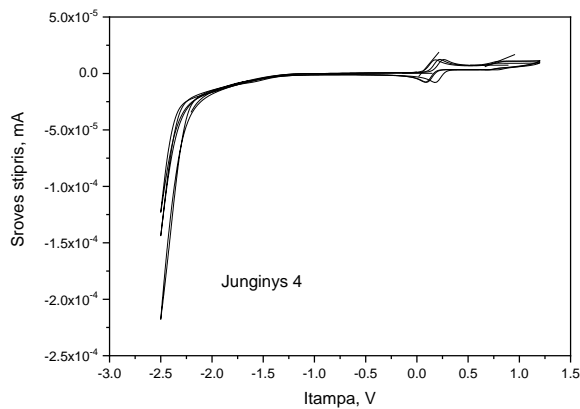
PRIEDAI



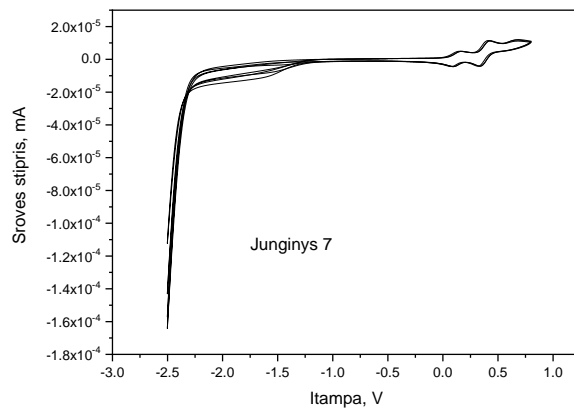
1 priedas. Junginių 4, 5 DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min.



2 priedas. Junginio 7 DSK kreivės, kaitinimo greitis 10 °C/min.

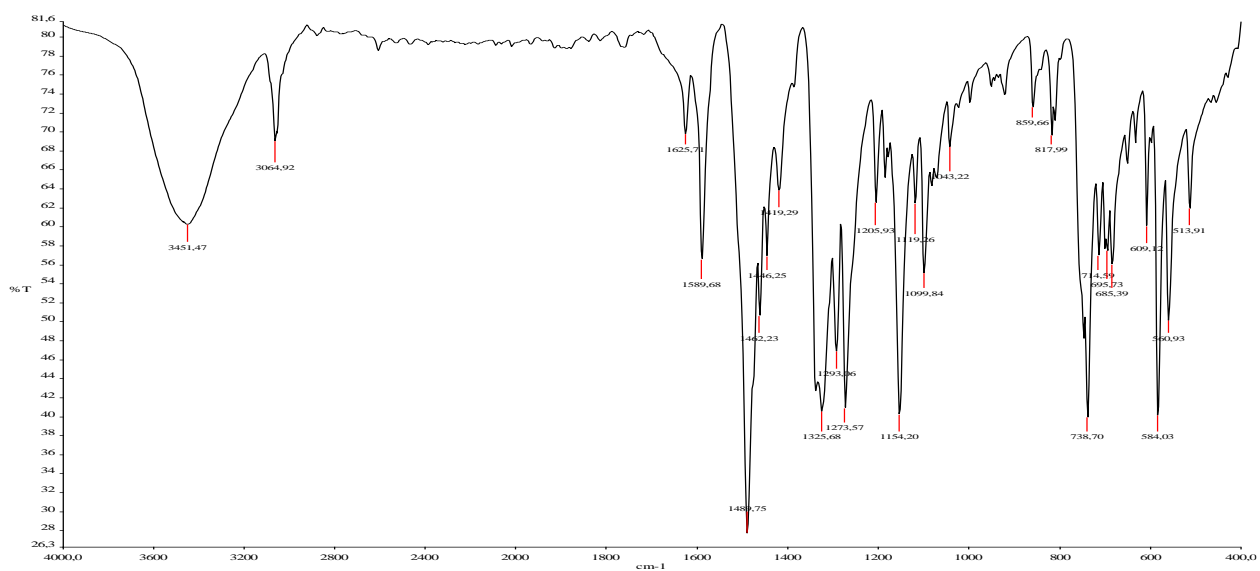


(a)

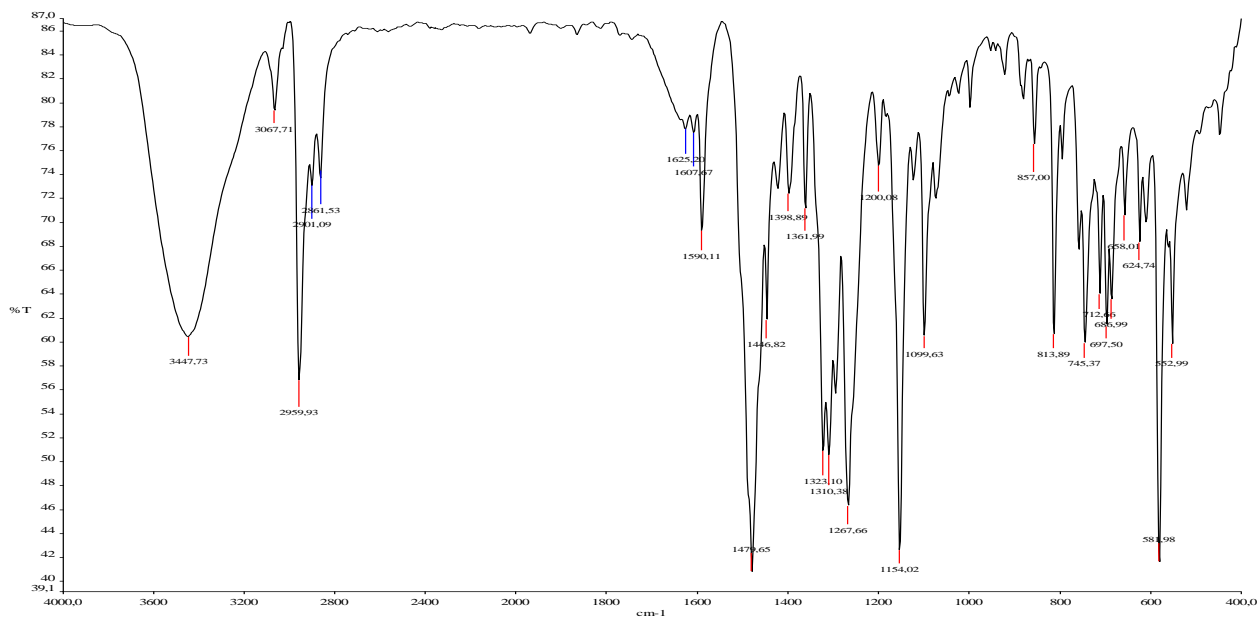


(b)

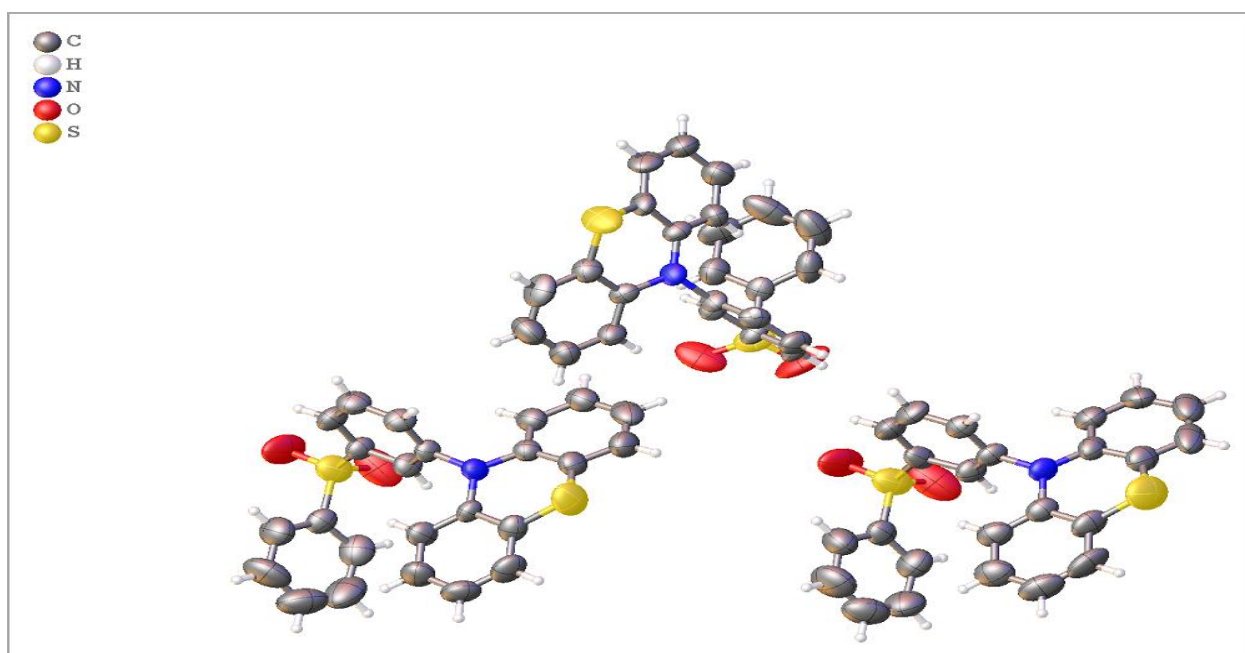
2 priedas. Junginių 4 (a) ir 7 (b) ciklinės voltamperogramos



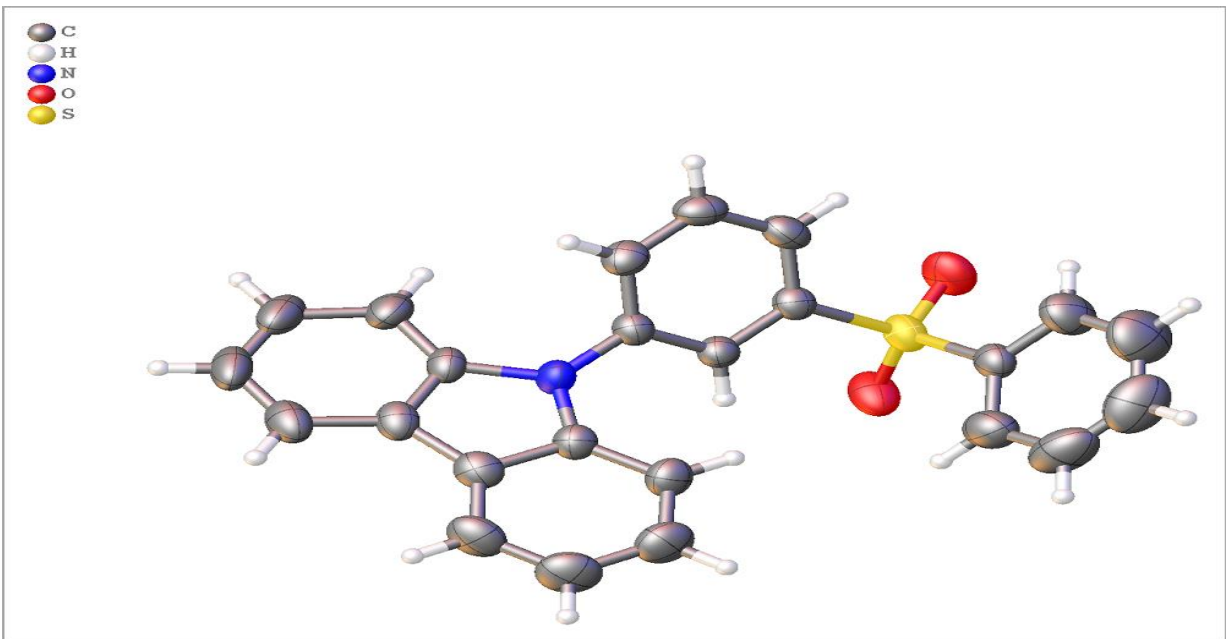
3 priedas. Junginio 5 FT-IR spektras



4 priedas. Junginio 7 FT-IR spektras



5 priedas. Junginio 3 kristalinė struktūra



6 priedas. Junginio **6** kristalinė struktūra