



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Aukšta tripletine energija pasižyminčių medžiagų su
karbazolo fragmentais sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Vaida Jašinskaitė-Koženiauskienė

Projekto autorė

Doc. dr. Ramūnas Lygaitis

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Aukšta tripletine energija pasižyminčių medžiagų su
karbazolo fragmentais sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Vaida Jašinskaitė-Koženiauskienė

Projekto autorė

Doc. dr. Ramūnas Lygaitis

Vadovas

Doc. Rimgailė Degutytė

Recenzentė

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Vaida Jašinskaitė-Koženiauskienė

Aukšta tripletine energija pasižyminčių medžiagų su karbazolo fragmentais sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Vaidos Jašinskaitės-Koženiauskienės, baigiamasis projektas tema „Aukšta tripletine energija pasižyminčių medžiagų su karbazolo fragmentais sintezė ir savybės“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjusi.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Jašinskaitė-Koženiauskienė, Vaida. Aukšta tripletinė energija pasižyminčių medžiagų su karbazolo fragmentais sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Ramūnas Lygaitis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Fiziniai mokslai (Chemija).

Reikšminiai žodžiai: Matricinės medžiagos, karbazolas, bifenilas, TADF, OLED.

Kaunas, 2019. 52 p.

Santrauka

Darbo metu buvo susintetinti 8 nauji organiniai junginiai: trys tiksliniai bis(*N*-karbazolil)bifenilo dariniai su ciano- ir *tert*-butilpakaitais karbazolo fragmentuose bei 5 karbazolo dariniai – tarpiniai junginiai pirmiesiems gaminti. Junginiai buvo gauti pritaikius žinomas sintezės metodikas (Buchwald-Hartwig, Rosenmund-von Braun), tačiau reakcijas atliekant mikrobangų reaktoriuje, kas įgalino iki kelių kartų sutrumpinti procesų trukmę. 3,3'-dipakeistų bifenilo darinių išėigos siekė iki 70%, tačiau atitinkamų 2,2'-bifenilo darinių visais išbandytais būdais gauti nepavyko. Visi nauji junginiai apibūdinti branduolių magnetinio rezonanso, infraraudonosios spektroskopijos ir masių spektrometrijos metodais bei ištirtos jų terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės. 3,3'-bis(*N*-karbazolil)bifenilo dariniai pasižymėjo dideliu terminiu stabilumu: jų bandinių masės pokyčiai fiksuoti tik esant aukštesnei negu 350 °C temperatūrai. Dvi iš šių medžiagų geba sudaryti molekulinis stiklus (egzistuoti kietoje amorfinėje būsenoje), kurių stiklėjimo temperatūros vertės yra 116 °C ir 153 °C. Vienos medžiagos molekulinio stiklo gauti nepavyko dėl jos itin aukštos lydymosi temperatūros ir besilydant vykstančio cheminio skilimo. Aptariamieji bis(*N*-karbazolil)bifenilo dariniai absorbuoja ultravioletinę (UV) spinduliuotę iki 355 nm ilgio bangų, jų fluorescencijos smailių viršūnės išsidėsto 344 – 373 nm intervale (UV-violetinė sritis), o fosforescencijos – 413 – 534 nm (violetinės-žydros šviesos) spektro dalyje. Pagal fosforescencijos spektrų duomenis apskaičiuotos šių medžiagų tripletinės energijos, kurių vertės lygios 2,94 ir 2,97 eV. Remiantis elektrocheminių matavimų ir elektroninės spektroskopijos duomenimis buvo apskaičiuotos bis(*N*-karbazolil)bifenilo darinių jonizacijos potencialų (5,8 – 6,32 eV) bei giminingumo elektronui vertės (2,31 – 2,83 eV). Gauti duomenys leidžia teigti, kad susintetinti bis(*N*-karbazolil)bifenilo dariniai yra tinkami pritaikyti kaip energiją spinduliams perduodančios matricos mėlynos spalvos organiniuose šviesos dioduose.

Jašinskiatė-Koženiauskienė, Vaida. Synthesis and Properties of High Triplet Energy Carbazole-Based Materials. Master's Final Degree Project / supervisor Doc. Dr. Ramūnas Lygaitis; Faculty of chemical technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Physical science (Chemistry).

Keywords: host, carbazole, biphenyl, TADF, OLED.

Kaunas, 2019. 52 p.

Summary

During this work, 8 new organic compounds were synthesized: three target derivatives of bis(*N*-carbazolyl)biphenyl bearing cyano and *tert*-butyl substituents, and 5 intermediate compounds used for their synthesis. The compounds were synthesized according to the reported procedures (Buchwald-Hartwig, Rosenmund-von Braun) but in the micro-wave reactor which allowed to shorten the processes by several times. The yields of 3,3'-disubstituted biphenyls were up to 70%. Unfortunately, 2,2'-biphenyl derivatives were not obtained by the methods tested. All the new compounds were characterized by means of nuclear magnetic resonance, infrared spectroscopy and mass spectrometry, their thermal, electrochemical and photophysical properties were investigated as well. 3,3'-bis(*N*-carbazolyl)biphenyls exhibited high thermal stability since changes in the weight of their samples were observed only above 350 °C. Two of these materials are capable of glass formation (existence in solid amorphous state) with glass-transition temperatures of 116 and 153 °C. A glass of the rest compound was not obtained since it melted at very high temperature together with chemical decomposition. The bis(*N*-carbazolyl)biphenyls discussed absorb ultraviolet (UV) radiation down to 355 nm, their fluorescence peaks are situated in the range of 344 – 373 nm (UV-violet light) and the ones of phosphorescence are in the range of 413 – 534 nm (violet-to-sky-blue light). Triplet energy values for these materials were estimated according to their phosphorescence spectra and were found to be 2.94 – 2.97 eV. The values of ionization potentials and electron affinities were estimated according to the data of electrochemical measurements as well electronic spectroscopy and were found to be in the range of 5.80 – 6.32 and 2.31 – 2.83 eV, respectively. According to the data obtained, the synthesized bis(*N*-carbazolyl)biphenyls can be regarded as suitable host materials for energy transfer to blue-light emitters in organic light-emitting devices.

Turinys

Santrumpų ir terminų sąrašas	7
Įvadas.....	8
1. Organiniai šviesos diodai	9
1.1. Organinių šviesos diodų sandara	9
1.2. Liuminescencijos mechanizmai.....	11
1.3. Prietaisų formavimui naudojamos matricinės medžiagos	14
1.3.1. Matricinės medžiagos su karbazolo, karbazolo-dibenztiofeno fragmentais.....	14
1.3.2. Bipolinės matricinės medžiagos su donoriniais karbazolo fragmentais bei akceptorinėmis cianogrupėmis.....	15
1.3.3. Matricinės medžiagos su cianokarbazolo fragmentu	17
1.4. Elektronikos prietaisuose naudojamų medžiagų sintezės metodai.....	17
1.4.1. Paladžio katalizuojamos reakcijos.....	18
1.4.2. Ligandų įtaka paladžio katalizuojamoms reakcijoms.....	18
1.4.3. Ligandai Buchwald-Hartwig'o reakcijoms	19
1.4.4. Ligandai Suzuki-Miyaura reakcijoms	19
1.4.5. Ligandai boro rūgščių / esterių sintezei	20
1.5. Tirpiklių įtaka paladžio katalizuojamoms reakcijoms.....	20
1.6. Literatūros apžvalgos išvados.....	20
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	22
2.1. Tyrimo metodai	22
2.2. Naudotos medžiagos.....	22
2.3. Eksperimentų metodikos	24
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	33
3.1. Pradinių medžiagų su karbazolo fragmentu sintezė	33
3.2. 3,3'-pakeistų bifenilo darinių su karbazolo fragmentais sintezė.....	34
3.3. 2,2'-pakeistų bifenilo darinių sintezė Buchwald-Hartwig'o metodu.....	36
3.3.1. 2-pakeisto (9-karbazolil)benzeno darinių sintezė.....	37
3.3.2. Boro rūgščių / esterių sintezė	38
3.3.3. 2,2'-bifenilo darinių sintezė naudojant nikelio arba paladžio katalizę	39
3.4. Di(<i>N</i> -karbazolil)bifenilų darinių terminės savybės	40
3.5. Di(<i>N</i> -karbazolil)bifenilų darinių elektrocheminės savybės	42
3.6. Di(<i>N</i> -karbazolil)bifenilų darinių fotofizikinės savybės.....	43
Išvados	45
Literatūros sąrašas	45

Santrumpų ir terminų sąrašas

^{13}C BMR – ^{13}C anglies branduolių magnetinis rezonansas;
 ^1H BMR – protonų magnetinis rezonansas;
Ab – absorbcija;
d – dubletas;
dd – dvigubas dubletas;
DF – uždelstoji fluorescencija;
DSC – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija;
EBL – elektronus blokuojantis sluoksnis;
EQE – išorinis kvantinis našumas;
 E_T – tripletinė energija;
ETL – elektronus pernešantis sluoksnis;
eV – elektronvoltai;
F – fluorescencija;
HBL – skylės blokuojantis sluoksnis;
 H_{Cz} – protonai, priklausantys karbazolo fragmentui;
HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė;
 H_{Ph} – protonai priklausantys bi(fenilo) fragmentui;
HTL – skylės pernešantis sluoksnis;
IC – vidinė konversija;
IR – infraraudonoji spinduliuotė / spektroskopija
ISC – interkombinacinė konversija;
LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė;
m – multiplėtas;
nm – nanometras;
OLED – organiniai šviesos diodai;
P – fosforescencija;
RISC – atvirkštinė interkombinacinė konversija;
s – singletas;
 $S_{(n)}$ – singuletinis lygmuo;
SBS – skylės blokuojantis sluoksnis;
t – tripletas;
 $T_{(n)}$ – tripletinis lygmuo;
TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescencija;
-*t*-Bu – *tert*-butilpakaitas;
 T_D – temperatūra, kuriai esant junginys pradeda skilti;
 T_g – stiklėjimo temperatūra;
TGA – termogravimetrinė analizė;
 T_m – lydymosi temperatūra;
TTA – tripleto-tripleto anihiliacija.

Įvadas

Organiniai šviesos diodai (plačiai žinomi santrumpa OLED) yra viena iš sparčiausiai besivystančių technologijų, kurios dėka galima sukurti plonus ir didelio ploto vaizduoklius su plačiu stebėjimo kampų bei mažesnėmis elektros energijos sąnaudomis. Medžiagos tokiems prietaisams turi pasižymėti terminiu ir cheminiu stabilumu, dideliu krūvininkų judriu bei suderintais energijų lygmenimis. Naujausi OLED prietaisai gaminami formuojant keletą skirtingų sluoksnių siekiant užtikrinti gerą krūvininkų pernašą ir energijos perdavimą, dėl ko padidėja prietaiso efektyvumas ir pailgėja veikimo trukmė. Ypač didelė pažanga pasiekta naudojant matricines medžiagas, kurios užtikrina efektyvų energijos perdavimą emiteriui (spinduoliui).

Mėlyna šviesa yra didelės energijos spinduliuotė, todėl jai išgauti turi būti naudojamos medžiagos su atitinkamais energetiniais lygmenimis, kurios taip pat turi būti chemiškai stabilios. Kadangi tokių medžiagų vis dar trūksta, mėlynos šviesos prietaisai susiduria su efektyvumo ir veikimo trukmės problemomis. Nors yra sukurta efektyvių mėlynos šviesos emiterių (tiek fosforescencinių, tiek spinduliuojančių pagal uždelstosios fluorescencijos mechanizmą), vien tiktai kokybiškas emiteris negali pagerinti bendro šviesos diodo veikimo. Norint efektyviai perduoti elektros energiją emiteriui, turi būti išpildyta sąlyga, kad emiterio ir matricos jonizacijos potencialo ir giminingumo elektronui vertės būtų artimos ($<0,1$ eV), kadangi tik tokiu atveju įmanomas efektyvus teigiamų (skylių) ir neigiamų (elektronų) krūvininkų perdavimas iš matricos į atitinkamus emiterio lygmenis. Taigi mėlynos šviesos OLED efektyvumą ir ilgaamžiškumą galima padidinti sukuriant emiteriams tinkamas matricines medžiagas, pasižyminčias aukšta ($>2,8$ eV) tripletine energija, taip pat geru terminiu ir morfologiniu amorfinės būsenos stabilumu. Todėl vis dar yra poreikis kurti naujas medžiagas, tinkamas OLED sluoksniams formuoti.

Šio darbo tikslas buvo susintetinti ir ištirti bifenilo darinius su karbazolo fragmentais, turinčiais skirtingus pakaitus, kurie pasižymėtų aukšta tripletine energija ir būtų tinkami mėlynos šviesos emiteriams įmobilizuoti.

Šiam tikslui buvo išskelti tokie uždaviniai:

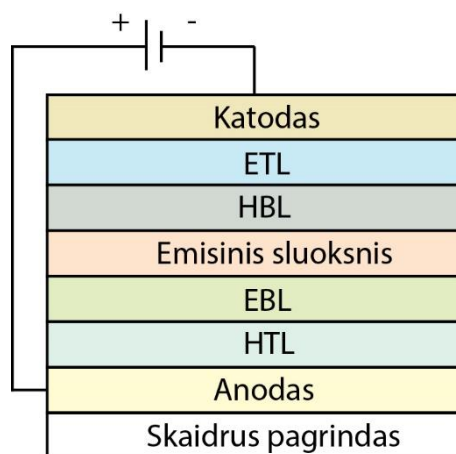
- 1) susintetinti 3,3'- ir 2,2'-pakeistus bifenilo darinius su skirtingais karbazolo fragmentais;
- 2) apibūdinti susintetintus junginius;
- 3) ištirti medžiagų termines, elektrocheminis ir fotofizikines savybes.

1. Organiniai šviesos diodai

Organinių šviesos diodų (angl. *organic light emitting diodes*, toliau OLED) technologija yra viena iš labiausiai besivystančių elektronikos krypčių, kuri paskatino daugelio naujų medžiagų paieškas ir daugiasluoksnių organinių prietaisų technologijos plėtrą. OLED vaizduokliai tampa vis populiariesni, nes pasižymi lengvumu, dideliu ryškumu ir gali būti žiūrimi plačiu kampu. Tokie vaizduokliai yra plonesni, valdomi žema įtampa ir jų elektros sąnaudos yra mažesnės [1], [2].

1.1. Organinių šviesos diodų sandara

Organiniai šviesos diodai yra 100 – 500 nm storio ir susideda iš kelių organinių mažamolekulių arba polimerinių medžiagų sluoksnių, patalpintų tarp dviejų elektrodų ant skaidraus pagrindo (1 pav.). Būtent tokia prietaiso sandara turi užtikrinti tinkamą krūvininkų injekciją, subalansuotas krūvininkų sroves bei suformuoti rekombinacijos sritį, kurioje vyks spindulinė rekombinacija. Norint užtikrinti optimizuotą krūvininkų injekciją formuojami pernašos sluoksniai – elektronus pernešantis sluoksnis (angl. *electron-transport layer*, toliau ETL) ir skylės pernešantis sluoksnis (angl. *hole-transport layer*, toliau HTL). ETL formuojamas prie katodo, o HTL prie anodo. Tiek elektronai, tiek teigiami krūvininkai (skylės) turi lokalizuotis rekombinacinėje srityje, todėl privalo egzistuoti energetiniai barjerai, leidžiantys krūvininkams judėti tik viena kryptimi – tam yra formuojamas elektronus blokuojantis sluoksnis (angl. *electron blocking layer*, toliau EBL) ir skylės blokuojantis sluoksnis (angl. *hole blocking layer*, toliau HBL) (1 pav.). Tekant elektros srovei prietaisu elektronai injektuojami iš metalinio katodo į organinio puslaidininkio laidumo lygmenis (žemiausią neužimtą molekulinę orbitalę, angl. *lowest unoccupied molecular orbital*, toliau LUMO), o skylės injektuojamos iš skaidraus anodo į valentinius puslaidininkio lygmenis (aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės, angl. *highest occupied molecular orbital*, toliau HOMO). Injektuoti elektronai ir skylės pradeda judėti priešingo krūvio elektrodo link šokuodami nuo vienu molekulių ant kitų. Pasiekę rekombinacinę sritį elektronai ir skylės rekombinuoja ir sudaro eksitonus – lokalizuotas elektrono-skylės poras, esančias sužadintoje būsenoje. Dalis šių eksitonų praranda energiją spinduliniu būdu ir grįžta į pagrindinę būseną emituodami šviesos kvantus. Kartais eksitonai gali būti lokalizuoti sužadintame dimere (susidaro vadinamieji eksimerai) arba sužadintame komplekse (eksiplekse).



1 pav. Tipinio organinio šviesos diodo sandaros schema

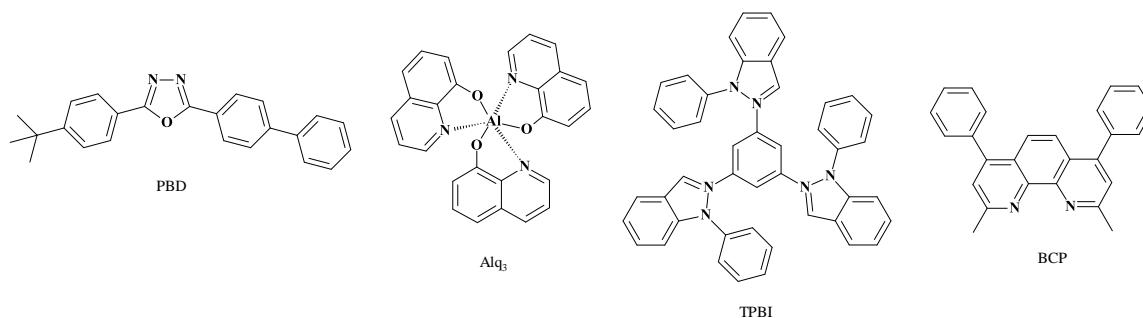
Taip pat būtina pabrėžti, kad fotoluminescencijos ir elektroluminescencijos metu skirtingai formuojasi sužadintos būsenos. Fotoluminescencijos atveju elektroninė sužadinta būsena susiformuoja absorbuojant tam tikro dažnio fotonus, kurie ir skatina spindulinius šuolius elektronui grįžtant į pagrindinę būseną išlaikant tą patį sukinių kampinį momentą. Elektroluminescencijos atveju sužadinta būsena susidaro injektuojant krūvininkus į puslaidininkio molekulės valentinę ir laidumo juostas. Šiuo atveju eksitonai susidaro dėl Kulono jėgos, veikiančios tarp skirtingų krūvininkų. Tokio eksitono energija yra šiek tiek mažesnė nei suminė injektuotų krūvininkų energija. Tačiau visi susidarę eksitonai gali prarasti energiją būdais, kuriuos aprašė Jablonski [3]. Yra žinoma, kad elektros srove sužadinus medžiagą 75 % susidarančių eksitonų yra tripletinės būsenos, o likę 25 % yra singuletinės būsenos. Fluorescencinių emiterių atveju, dėl labai ilgos tripletinių eksitonų emisijos gyvavimo trukmės paprastai visą sužadinimo energiją jie praranda nespinduliniu būdu, t.y. šilumos pavidalu (šis būdas nepageidaujamas), todėl 75 % elektronų ir skylių, sukuriamų prietaise, lieka nepanaudoti ir didžiausias prietaiso galimas vidinis kvantinis efektyvumas gali siekti 25 %. Tuo tarpu fosforescenciniuose emiteriuose yra panaudojami visi 75 % tripletinių sužadinimų, o naujos kartos termiškai aktyvuotos uždelstos fluorescencijos (angl. *thermally activated delayed fluorescence*, toliau TADF) emiteriuose yra sunaudojami tiek tripletiniai, tiek singuletiniai sužadinimai, tokiu atveju, prietaiso vidinis kvantinis našumas gali siekti iki 100 %.

Puslaidininkių sluoksnių suderinimas prietaise yra kritiškai svarbus prietaiso efektyvumui ir prietaiso ilgaamžiškumui, todėl atliekama nuolatinė naujų medžiagų paieška norint pagerinti prietaisų savybes. Pirmuosiuose prietaisuose kaip emiteriai buvo panaudotos fluorescencinės medžiagos [4], kurios vėliau buvo pakeistos į naujos kartos fosforescencines [5], o vėliau ir TADF medžiagas [6]. Taip formuojant prietaisus pridėti nauji sluoksniai įgalino efektyvumą pagerinti dešimtimis kartų. Šiuo metu aktualios problemos yra mėlynai šviečiančių prietaisų efektyvumas ir jų ilgaamžiškumas.

OLED prietaisai gali būti sudaryti iš vieno, dviejų ar trijų sluoksnių, tačiau dažnu atveju prietaisą sudaro šie sluoksniai:

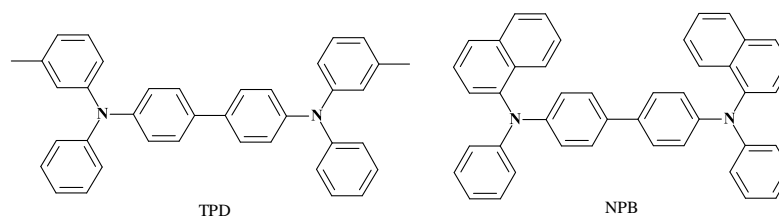
1. Skaidrus pagrindas – tai medžiaga, ant kurios formuojamas OLED. Ji dažniausiai būna iš plastiko, metalo folijos arba stiklo.
2. Anodas – dažniausiai yra pagamintas iš indžio alavo oksido. Ši medžiaga praleidžia regimąją šviesą ir yra geras laidininkas, todėl iš jo teigiami krūvininkai injektuojami į organinio sluoksnio HOMO lygmenis. Dioduode, suformuotuose ant lankstaus pagrindo, gali būti panaudotos polimerinės organinės medžiagos, pvz.: legiruotas polianilinas.
3. Katodui dažniausiai naudojami metalai, pasižymintys mažu elektronų išlaisvinimo darbu: kalcis (2,87 eV), aliuminis (4,3 eV) ir magnio-sidabro ($Mg_{0,9}Ag_{0,1}$) lydinys (3,66 eV). Naudojamo metalo parinkimas priklauso nuo gaminamo OLED tipo.
4. Elektronų pernašos sluoksnis – šios molekulės dažniausiai turi oksadiazolo [7], azolo [8], piridino [9], chinolino [10] ir fenantrolino [11] fragmentus, kurie lemia geresnę elektronų pernašą. Taip pat šios medžiagos gali būti metalų chelatoriai [4]. Siekiama, kad elektronus pernešančios medžiagos būtų elektrochemiškai stabilios bei turėtų aukštą redukcijos potencialą. Šių junginių giminingumas elektronui (ne didesnis nei 4,0 eV [12]) ir jonizacijos potencialas (> 6 eV) turi būti suderinti su emiterio. Taip pat šios medžiagos turi būti termiškai stabilios bei turėti aukštą stiklėjimo temperatūrą (T_g), kad atlaikytų prietaiso kaitimą naudojimo metu [1]. Šiam sluoksniui dažniausiai naudojamos medžiagos yra 2-(4-bifenilil)-5-(4-t-tubifetil)-1,3,4-oksadiazolas

(PBD), tris(8-hidroksichinolino) aliuminis (Alq_3), 1,3,5-tris (*N*-fenilbenzimidazol-2-il)benzenas (TPBI) ir batokuprenas (BCP) (2 pav.).



2 pav. Dažniausiai naudojamų medžiagų elektronų pernašos sluoksnyje struktūrinės formulės

5. Skylių pernašos sluoksnis – įprastai naudojamos p-tipo medžiagos, tokios kaip N,N-difenil-N,N-bis(3-metilfenil)-1,1-bifenil-4,4-diaminas (TPD) ir 1,4-bis(1-naftilfenilamino)bifenilas (NPB) (3 pav.) [13]. Šios medžiagos dažniausiai turi atomą su laisva elektronų pora, esantį ne aromatiniam žiede (ypač dažnai naudojami triarilaminai) – tai lemia grįžtamą cheminį stabilumą ir žemą oksidacijos potencialą [13]. Taip pat HTL medžiagose gali būti donorinių grupių, paprastai alkil- arba alkoksi-. Kaip ir ETL sluoksnio medžiagos, turi turėti aukštą stiklėjimo temperatūrą, pasižymėti geru terminiu stabilumu bei energijų suderinamumu su šalia esančių sluoksnių energijomis.



3 pav. Dažniausiai naudojamų medžiagų skylių pernašos sluoksnyje struktūrinės formulės

6. EBL ir HBL – sluoksniai, stabdantys krūvininkų judėjimą nepageidaujama kryptimi dėl per didelio sluoksnių lygmenų nesuderinamumo.
7. Emisinis sluoksnis – pirmuosiuose prietaisuose šį sluoksnį sudarydavo tik fluorescenciniai dažikliai. Patobulėjus prietaiso struktūrai šis sluoksnis paprastai būna formuojamas iš organinio emiterio bei energiją perduodančios matricos.

1.2. Liuminescencijos mechanizmai

Tekant elektros srovei per puslaidininkų sluoksnį vyksta elektronų šuoliai tarp aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės HOMO (π) ir žemiausios neužimtos molekulinės orbitalės LUMO (π^*) (literatūroje šie šuoliai žinomi kaip HOMO \rightarrow LUMO šuoliai). Elektronui persokus į LUMO susidaro laisva molekulinė orbitalė, kuri dar vadinama skylė ir taip sudaroma elektrono-skylės pora, dar vadinama eksitonu. Kiekviena orbitalė gali būti užpildyta dviem elektronais, todėl reikia atsižvelgti į elektronų sukinių orientacijas (1 lygtis):

$$M = 2S + 1; \quad (1)$$

čia: S – suminis atomo sukiny.

Atsižvelgiant į Pauli draudimo principą, vienoje molekulinėje orbitalėje gali būti tik priešingo sukinio elektronai, todėl tokios orbitalės suminis sukiny yra lygus nuliui ($S = \frac{1}{2} + \left(-\frac{1}{2}\right) = 0$). Lygmens multiplietiškas šiuo atveju lygus vienetui ($M = 2 \cdot 0 + 1 = 1$), todėl ši orbitalė dar vadinama singuletine. Tiek nesužadintoje, tiek sužadintoje singuletinėje būsenoje elektronų pora yra suporuota ir gali orbitalę užpildyti dviem būdais: ($\uparrow\downarrow$) arba ($\downarrow\uparrow$). Tačiau sužadinus molekulę galimas variantas, kai elektronas pakeičia savo sukiny ir elektronai sužadintoje būsenoje išsisdėsto taip: (\uparrow)(\uparrow) arba (\downarrow)(\downarrow). Tokios orbitalės suminis sukiny lygus vienetui ($S = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} = 1$), o multiplietiškas lygus trimis ($M = 2 \cdot 1 + 1 = 3$). Tokios molekulinės orbitalės būseną dar vadinama tripletine.

Kadangi pagrindinė (S_0) būseną yra vienintelė stabili būseną, todėl molekulė iš bet kurios sužadintos būsenos pereina į S_0 [14]. Eksitonai, esantys sužadintoje singuletinėje būsenoje atpalaiduoja energiją šilumos pavidalu (nospindulinė relaksacija, angl. *non-radiative relaxation*, toliau NR) arba išspinduliuodami šviesos kvantą – vyksta fluorescencija (spindulinė relaksacija, angl. *fluorescence*, toliau F), kurios gyvavimo trukmė yra nuo 10^{-9} s iki 10^{-7} s. Analogiškai procesai vyksta ir su sužadintos būsenos tripletiniais eksitonais, tik šviesos kvanto išspinduliuavimo procesas iš šios būsenos vadinamas fosforescencija (angl. *phosphorescence*, toliau P), kurios gyvavimo trukmė nuo 10^{-4} s iki 10^0 s [15]. Šie procesai pavaizduoti 4 pav. pateiktoje Jablonski diagramoje.

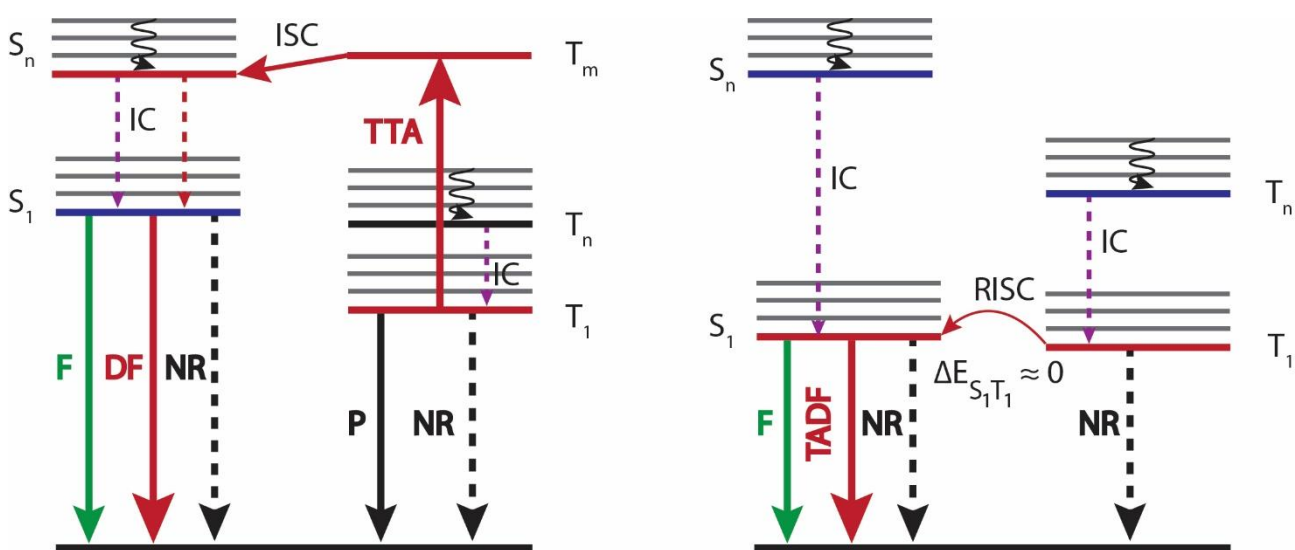
Sužadinus molekulę elektronas gali pakeisti būseną priklausomai nuo gauto energijos kiekio ($S_0 \rightarrow S_1, S_2$), tačiau galiausiai pereina į žemiausią sužadintą singuletinę būseną vibraciniu būdu. Toks procesas vadinamas vidine konversija (angl. *internal conversion*, toliau IC), kuris trunka apie 10^{-12} s. Jei žemiausio sužadinto singuletinio lygmens energijos kiekis atitinka sužadintos tripletinės būsenos energiją, tokiu atveju galima interkombinacinė konversija (angl. *intersystem crossing*, toliau ISC) ($S_1 \rightarrow T_1$). Toks procesas reikalauja elektrono sukinio pasikeitimo, todėl jo tikimybė labai maža [15]. Tikimybė procesui įvykti padidėja esant tinkamai molekulinei struktūrai ir ypač esant didesnio spindulio atomų, pavyzdžiui sunkiųjų metalų, tokių kaip iridis (Ir) arba platina (Pt) [16]. Šiuo metu geriausi OLED gauti su fosforescuojančiais metalų kompleksais, kurių išorinis kvantinis efektyvumas viršija 30 % [17], [18]. Tačiau sunkieji metalai yra brangūs bei riboti jų išteklių, todėl ieškoma kitų būdų kaip padidinti išorinę kvantinę prietaisų išeigą. Tą galima padaryti panaudojant bemetalėse organinėse medžiagose vykstančius procesus – tripleto-tripleto anihiliaciją (angl. *triplet-triplet annihilation*, toliau TTA) arba TADF (4 pav.) [6], [19], [20]. Abu reiškiniai pasižymi atvirkštine interkombinacine konversija (angl. *reversed intersystem crossing*, toliau RISC) – tai procesas, kai elektronas pereina iš T_1 būsenos į S_1 būseną. Pagal Arenijaus lygtį tokio proceso greitis priklauso nuo energijų skirtumo bei temperatūros (2):

$$k_{RISC} = A \cdot e^{\left(-\frac{\Delta E_{ST}}{RT}\right)}; \quad (2)$$

Čia: A – priešeksponentinis daugiklis; ΔE_{ST} – S_1 ir T_1 energetinių lygmenų skirtumas; R = 8,314 J/(mol×K); T – absoliutinė temperatūra.

Į S_1 būseną grįžusi molekulė vėl gali atpalaiduoti energiją spinduliniu būdu, tačiau emisija, šiuo atveju, vadinama uždelstąja fluorescencija (angl. *delayed fluorescence*, toliau DF), kadangi jos

gyvavimo trukmė yra ilgesnė nei įprastos fluorescencijos. TTA procesas paremtas dviejų tripletinių eksitonų vortimu į vieną singuletinį eksitoną, kai šių eksitonų energijų lygmenys labai skiriasi ($2T_1 > S_1$), tokiu būdu relaksuojant susidariusiam singuletiniui eksitonui gaunama DF. Naudojant tokį principą statistiškai galima pasiekti iki 62,5 % vidinį kvantinį efektyvumą [21]. Pagal Hund'o taisyklę, S_1 energijos lygmuo visada yra aukštesnis nei T_1 energijos lygmuo (4 pav.), todėl $T_1 \rightarrow S_1$ šuoliui reikalingas stimuliavimas arba aktyvavimas. TADF mechanizmas galimas tik tokiu atveju, kai T_1 ir S_1 energijų lygmenys yra labai arti vienas kito, todėl endoterminis RISC procesas gali būti aktyvuojamas šiluminio atomų judėjimo [22]. Kadangi $T_1 \rightarrow S_0$ šuolis yra draudžiamas, todėl šie tripletiniai eksitonai paverčiami singuletiniais, galinčiais išspinduliuoti šviesos kvantą ir taip padidinti liuminescencijos kvantinį našumą. RISC procesas yra jautrus temperatūrai – aukšta temperatūra palengvina endoterminį virsmą. Esant žemai temperatūrai (pvz.: 100 K) TADF spindulių kvantinė išeiga yra maža, todėl tokie emiteriai efektyviausi yra kambario arba aukštesnėje temperatūroje.



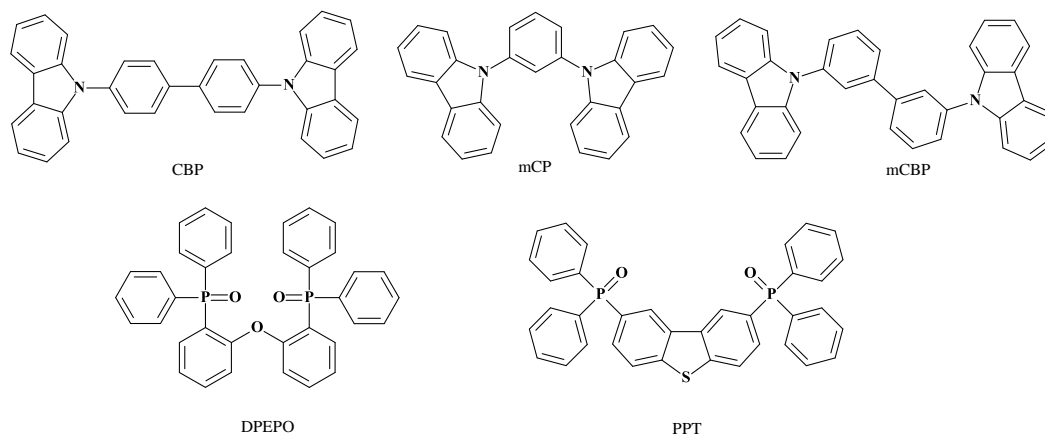
4 pav. Mechanizmai, kurių metu panaudojami sužadinti tripletiniai eksitonai [23]

Kuo sužadintos būsenos gyvavimo trukmė yra ilgesnė, tuo daugiau gali įvykti nepageidaujamų reiškinių. TADF medžiagose singuletinė sužadintos būsenos gyvavimo trukmė gerokai trumpesnė negu sužadintos tripletinės būsenos, todėl pastaroji dažnai priklausoma nuo išorinių faktorių kaip kad koncentracinis gesimas, eksitonų migracija, tripleto-tripleto anihiliacija ir kiti. Norint šių trikdžių išvengti, emiteriai įmaišomi į tinkamą matricinę medžiagą (angl. *host*). Matricinės medžiagos turi pasižymėti tokiomis savybėmis [24]–[26]:

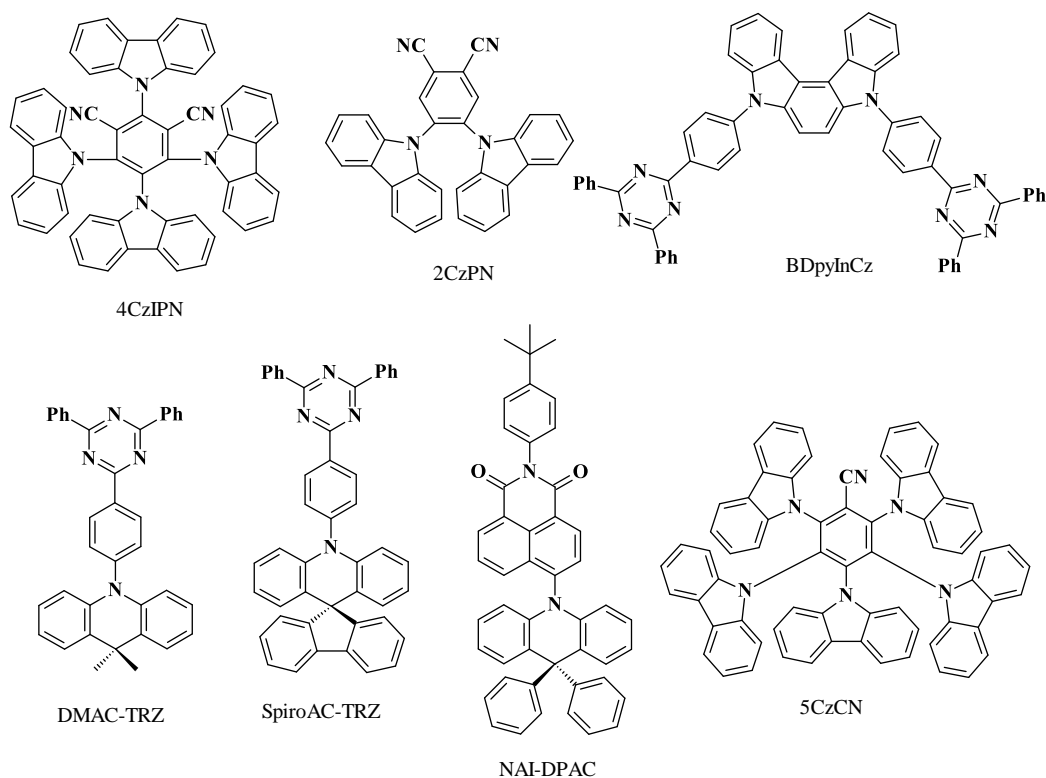
1. Aukštesne nei emiterio tripletine energija, siekiant apriboti atgalinį energijos perdavimą iš emiterio į matricę;
2. Suderintus HOMO ir LUMO lygmenis norint užtikrinti efektyvų krūvio pernešimą į kitus sluoksnius;
3. Didesniu HOMO – LUMO energijų skirtumu lyginant su emiterio, kad būtų užtikrintas krūvio sulaikymas emiterio molekulėje;
4. Bipoline subalansuota krūvio pernaša;
5. Dideliu morfologiniu stabilumu ir gebėjimu sudaryti vientisus ir tolygius plonus sluoksnius.

1.3. Prietaisų formavimui naudojamos matricinės medžiagos

TADF emiteriuose kaip ir metalų kompleksų fosforescenciniuose emiteriuose yra generuojamos tripletinės sužadintos būsenos, todėl matricinės medžiagos naudojamos abiejų tipų emiteriams (5, 6 pav.) pasižymi panašiomis savybėmis. Dažnai matricos naudojamos fosforescenciniams OLED gali būti naudojamos ir TADF OLED prietaisuose. Taip pat galimas ir atvirkščias variantas.



5 pav. Dažniausiai naudojamos TADF OLED matricinės medžiagos

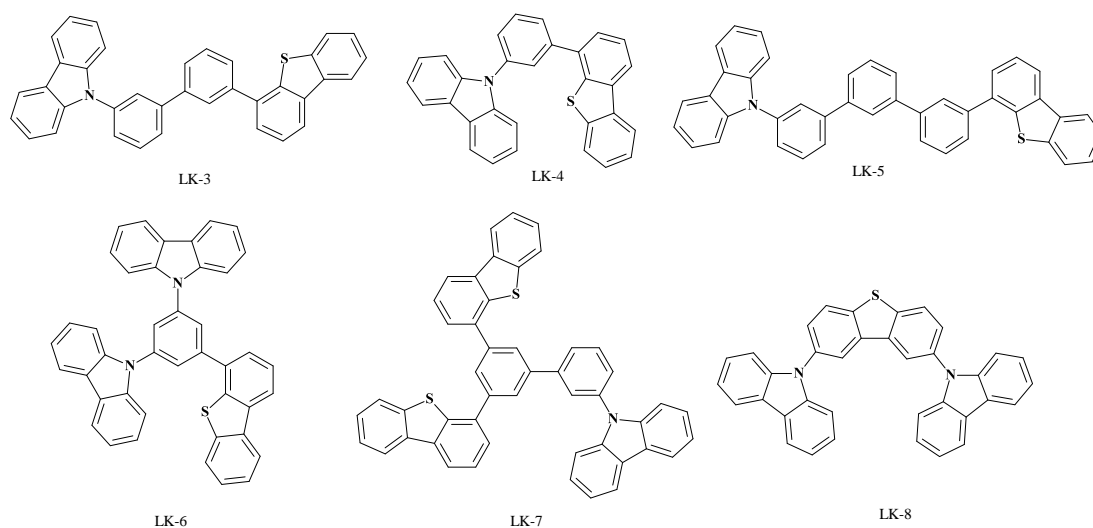


6 pav. TADF emiterių struktūros, minimos šiame darbe

1.3.1. Matricinės medžiagos su karbazolo, karbazolo-dibenztiofeno fragmentais

Tiek karbazolas, tiek dibenztiofenas yra fragmentai tinkantys OLED matricių gamybai dėl jų aukštos tripletinės energijos. Visai neseniai buvo sukurta serija junginių (LK3-7), sujungiant abu šiuos

heterociklus per skirtingus aromatinis fragmentus (7 pav.) [27]. Ši junginių serija lyginta su gerai žinoma matricine medžiaga CBP (5 pav.). Geriausiomis savybėmis pasižymėjo prietaisas su matriciniu junginiu LK4 ir emiteriu 2,4,6-tetra(9*H*-karbazolil)izoftalonitrilu (4CzIPN, 6 pav.): buvo pasiektas 21 % išorinis kvantinis našumas (angl. *external quantum efficiency*, toliau EQE) ir 60,3 lm/W šviesinis našumas. Pastebėta, kad prijungiant dibenztiofeno fragmentus pagerėja elektronų pernaša, o kai karbazolo ir dibenztiofeno fragmentų yra po vieną, pasiekiamas optimalus krūvininkų balansas prietaisuose – tokiu būdu padidėja ir prietaiso efektyvumas. Taip pat mažinant tarpinių fragmentų ilgį tarp karbazolo ir dibenztiofeno fragmentų pagerėja krūvio pernašos savybės, tačiau matricinė medžiaga LK4 buvo vis tiek tinkamesnė už kitus serijos junginius. Tačiau junginio LK4 stiklėjimo temperatūra yra 68 °C (CBP T_g = 62 °C, mCP T_g = 60 °C). Prietaisai su matricomis, kurių T_g vertė yra žema paprastai būna nestabilūs [28], [29], todėl junginys LK4 nėra tinkamiausias junginys prietaisų formavimui. Taigi, junginys LK3 (T_g = 88 °C) galėtų būti geriausias serijos junginys.

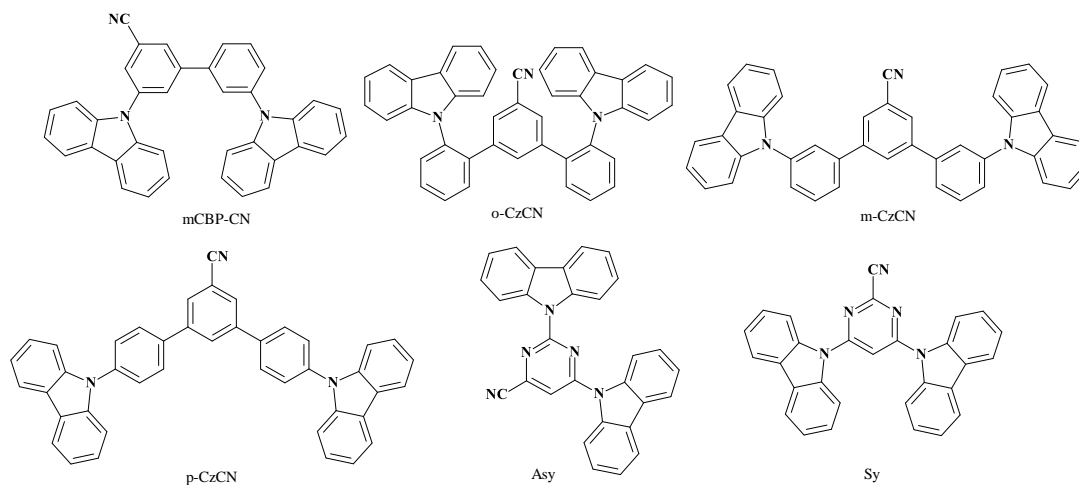


7 pav. Karbazolo ir dibenztiofeno fragmentus turinčių matricų pavyzdžiai

1.3.2. Bipolinės matricinės medžiagos su donoriniais karbazolo fragmentais bei akceptorinėmis cianogrupėmis

Mėlyną šviesą skleidžiantys TADF OLED prietaisai vis dar pasižymi trumpa veikimo trukme ir emiterių cheminiu nestabilumu, todėl reikalingi tiek nauji emiteriai, tiek tinkamos matricinės medžiagos. Matricinės medžiagos su cianogrupėmis pasižymi tinkamesniu giminingumu elektronui, geresne elektronų pernaša, o jų emisijos spektrai būna pasislinkę į trumpesnių bangų pusę [30], [31]. Šiuo metu viena iš populiariausių matricų mėlynos šviesos emiteriams yra DPEPO (5 pav.), kuri, nors ir veikia efektyviai, tačiau pasižymi prastu stabilumu bei blogu krūvio pernešimu, kas sumažina prietaiso veikimo trukmę. Prietaiso, kurio emisinis sluoksnis sudarytas iš 3',5-di(9*H*-karbazol-9-il)-[1,1'-bifenil]-3-nitrilo (mCBP-CN) matricos (8 pav.) ir mėlyną šviesą skleidžiančio TADF emiterio 5,8-bis(4-(2,6-difenilpirimidin-4-il)fenil)-5,8-dihydroindol[2,3-c]karbazolo (BdpyInCz, 6 pav.) [32] luminescencijos spektras šiek tiek pasislinkęs į trumpesnių bangų pusę lyginant su prietaisu, turinčiu DPEPO matricą. Didinant emiterio koncentraciją emisiniame sluoksnyje pastebėtas nedidelis elektroluminescencijos spektro batochrominis poslinkis. Taip pat prietaisas su mCBP-CN matrica pasižymėjo mažesne darbine įtampa nei prietaisas su DPEPO, tačiau pastarojo EQE buvo didesnis. Įdomu tai, kad prietaisas su BdpyInCz:mCBP-CN emisiniu sluoksniu pasižymėjo daugiau nei 40

kartų ilgesne veikimo trukme nei prietaisais su DPEPO matrica galimai dėl mažesnio darbinio elektros srovės tankio.



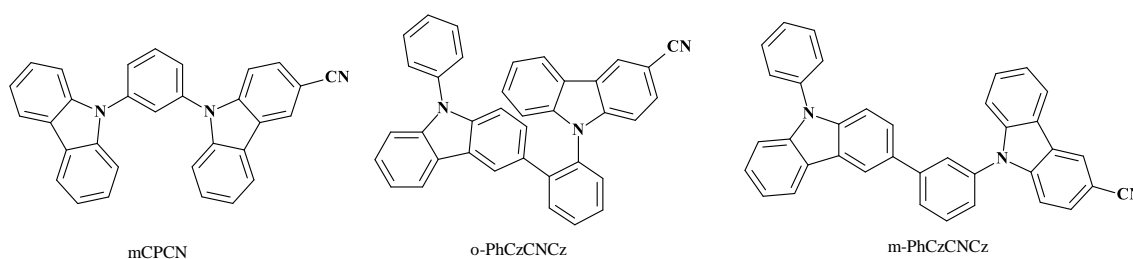
8 pav. TADF matricių su karbazolo fragmentais ir akceptorine ciano grupe pavyzdžiai

Panašios mažos molekulinės masės organinės bipolinės matricinės medžiagos buvo panaudotos mėlyną šviesą skleidžiantiems OLED prietaisams. Skirtingas fragmentų sujungimas tokiose medžiagose nulėmė jų tripletinę energiją, morfologinį stabilumą ir krūvio pernašos savybes. Šios matricos susintetintos naudojant 3,5-dibrom-benznitrilą ir atitinkamą karbazolo boro rūgštį Suzuki-Miyaura [33] katalizės metodu. o-CzCN ir m-CzCN izomerai (8 pav.) pasižymėjo aukštesne tripletine energija ir geresne krūvio pernaša nei p-CzCN izomerai (8 pav.). Šių trijų matricių efektyvumas tirtas naudojant 2CzPN mėlynos šviesos TADF emiterį. Tokių prietaisų darbinė įtampa varijavo nuo 3,8 iki 5,1 V. TADF OLED prietaisai su o-CzCN bei m-CzCN buvo našesni nei prietaisai su p-CzCN, tačiau geriausiai subalansuota ir našia krūvio pernaša iš matricos į emiterį pasižymėjo prietaisai su m-CzCN matrica dėl gero matricos emisijos spektro ir emiterio absorbcijos spektro persidengimo. Tam įtakos taip pat turėjo ir aukšta matricos tripletinė energija ($E_T = 2,8$ eV), kuri užtikrina efektyvų energijos perdavimą ir tripletinių eksitonų sulaikymą emisiniame sluoksnyje. OLED prietaisai su o-CzCN ir m-CzCN atitinkamai pasiekė 14,98 % ir 14,52 % EQE – anksčiau užfiksuotas didžiausias EQE su 2CzPN emiteriu buvo 13,6 % [33].

Taip pat yra ištirtos cianopirimidino ir karbazolo simetrinės (Sy) ir asimetrinės (Asy) struktūros matricos (8 pav.), tinkamos žalios ir mėlynos spalvos TADF OLED [34]. Asimetrinė pirimidino struktūra patogi atskiriant donorinį ir akceptorinį fragmentus – dėl to galima gauti įvairius izomerus su skirtingu elektroninio tankio pasiskirstymu ir fotofizikinėmis savybėmis. Šios molekulės buvo sintetinės naudojant trichlorpirimidiną ir kontroliuojant deprotonuoto karbazolo kiekį. Vėliau prijungiamas CN pakaitas naudojant paladžio katalizę su $Zn(CN)_2$. Susintetintos molekulės turi didesnę nei 3,0 eV tripletinę energiją, pasižymi aukštu terminiu stabilumu bei aukšta stiklėjimo temperatūra – 150 °C (Sy), o Asy struktūros medžiagoje T_g nebuvo neužfiksuota. Elektrocheminiai tyrimai parodė, kad 2-cianopirimidinui reikia auštesnio potencialo elektronų išlaisvinimui nei 4-cianopirimidinui. Nors abiejų medžiagų skirtumas tarp singuletinės ir tripletinės būsenų energijų yra apie 0,1 eV, nė viena medžiaga nepasižymėjo TADF. Tačiau prietaisai panaudojus žalios šviesos emiterį 4CzIPN (6 pav.) ir minėtas medžiagas pasižymėjo aukštu efektyvumu. Geresni rezultatai gauti naudojant simetrinę matricią – prietaisų efektyvumas siekė 24,3 %.

1.3.3. Matricinės medžiagos su cianokarbazolo fragmentu

Buvo sukurta nauja matrica mCPCN (9 pav.), kuri savo struktūra labai panaši į plačiai naudojamą mCP (5 pav.), tik joje vienas karbazolo fragmentas pakeistas cianokarbazolu pakaitu (9 pav.) [35]. Tokia maža junginio struktūros modifikacija stipriai pakeitė stiklėjimo ir destrukcijos temperatūras ($T_g = 97\text{ }^\circ\text{C}$, $T_d = 313\text{ }^\circ\text{C}$), sumažėjo tripletinė energija ($E_T = 3,0\text{ eV}$). Naudojant šią medžiagą kaip matricą žydros spalvos TADF OLED prietaisuose su SpiroAC-TRZ emiteriu (6 pav.) buvo pasiektas 37 % EQE [36]. Ši matrica taip pat nulėmė gana aukštą efektyvumą (EQE – 26,5 % ir šviesinis našumas – 65,6 lm/W), kai buvo panaudotas DMAC-TRZ emiteris (6 pav.) mėlynai žalios spalvos TADF OLED formavimui [37]. Taip pat ši matrica naudota ir oranžinės-raudonos spalvos TADF OLED prietaisuose su NAI-DPAC TADF emiteriu (6 pav.) ir prietaisai pasižymėjo iki 29,2 % EQE [38].



9 pav. TADF matricinių medžiagų su karbazolo ir cianokarbazolo fragmentais struktūros

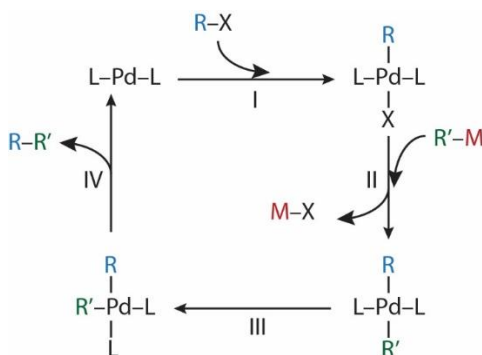
Buvo sukurtos analogiškos matricos su karbazolo ir cianokarbazolo fragmentais, sujungtais benzeno žiedo skirtingose padėtyse: 9-(2-(9-fenil-9H-karbazol-3-il)fenil)-9H-karbazolil-3-nitrilas (o-PhCzCNCz) ir 9-(3-(9-fenil-9H-karbazol-3-il)fenil)-9H-karbazolil-3-nitrilas (m-PhCzCNCz) (9 pav.) [39]. Junginio o-PhCzCNCz tiek fluorescencijos, tiek fosforescencijos spektrų smailės yra pasislinkusios į trumpesnių bangų pusę lyginant su m-PhCzCNCz. Manoma, kad tokie rezultatai gauti dėl labiau suvaržytos struktūros. Abi matricos pasižymi aukštomis tripletinėmis energijomis ($\approx 2,8\text{ eV}$) ir abiejų ženklų krūvininkų pernaša. Šios savybės rodo, kad susintetintas matricas galima naudoti mėlynos šviesos TADF OLED formavimui. Prietaisai su 5CzCN emiteriu (6 pav.) ir šiomis matricomis pasižymėjo mažesniu elektros srovės tankiu ir didesniu skaisčiu lyginant su prietaisu, kurio sudėtyje buvo mCP matrica. Tačiau prietaisai su m-PhCzCNC matrica rodė gerokai geresnius rezultatus nei prietaisai su o-PhCzCNC. Autoriai teigia, kad erdviniai trukdžiai o-PhCzCNC struktūroje lemia mažesnę orbitalių persidengimą tarp molekulių, o tai sumažina krūvininkų pernašą. Abiejų prietaisų EQE skiriasi nedaug: 16,4 % (o-PhCzCNC) ir 15,0 % (m-PhCzCNC), tačiau šis rodiklis gerokai pagerintas lyginant su mCP (9,3 %). Taip pat m-PhCzCNC prietaisas pasižymi ilgesne veikimo trukme nei prietaisai su o-PhCzCNC ar mCP matricinėmis medžiagomis.

1.4. Elektronikos prietaisuose naudojamų medžiagų sintezės metodai

Kuriant organines medžiagas elektronikos prietaisams, priklausomai nuo poreikio, naudojami įvairūs aromatiniai fragmentai. Siekiant sujungti juos tarpusavyje anglis-anglis arba anglis-heteroatomas ryšiais, pasitelkiamos įvairios sintezės metodikos.

1.4.1. Paladžio katalizuojamos reakcijos

Formuojant C–C, C–N, C–O ryšius dažnai naudojamos organinių metalų (M) kompleksų katalizuojamos kryžminio jungimo reakcijos, kurių metu vyksta oksidacinis prisijungimas (I), transmetalimas (II), trans-cis izomerizacija (III) ir redukcinis atskėlimas (IV) (10 pav.). Reakcijų efektyvumas dažnu atveju priklauso nuo reaguojančio halogeno (X) atomo (I>Br>Cl) bei nuo kaimyninių grupių įtakos. Šioms kryžminio sujungimo reakcijoms naudojami įvairūs paladžio (Pd) kompleksiniai junginiai: tetrakis(trifenilfosfino)paladis (0) (Pd(PPh₃)₄), bis(trifenilfosfino)paladžio (II) chloridas (PdCl₂(PPh₃)₂), [1,1'-(bisdifenilfosfin)feroceno]paladžio (II) chloridas (PdCl₂(dppf)) ir [1,1'-(bisdifenilfosfin)feroceno] paladžio (II) chlorido ir dichlorometano kompleksas (PdCl₂(dppf)•DCM), tris(dibenzilidenacetono)dipaladis (0) (Pd₂(dba)₃). Taip pat naudojamos paladžio druskos, kur papildomai yra pridedamas ligandas (L): paladžio (II) acetatas (Pd(OAc)₂), paladžio (II) chloridas (PdCl₂) ir kiti. Dažniausiai naudojami trifenilfosfino (PPh₃) ar kiti fosfino ligandai, kurie yra patvarūs ore ir lengvai redukuoja paladį iki Pd(0).



10 pav. Paladžio katalizės ciklas [40]

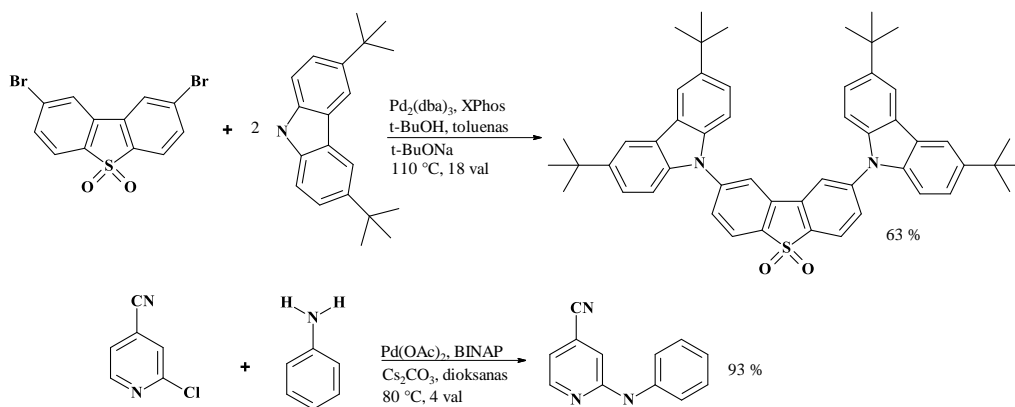
1.4.2. Ligandų įtaka paladžio katalizuojamoms reakcijoms

Sintezė, kai naudojami paladžio katalizatoriai, turi daug pranašumų, tačiau efektyviai gali veikti tik tada, kai visi reakcijos komponentai yra suderinti (katalizatorius ir ligandas, tirpiklis, bazė bei pradinės medžiagos). Labai daug įtakos turi naudojamas ligandas – šis gali užtikrinti reakcijos selektyvumą (enantioselektyvumą, diastereoselektyvumą, chemoselektyvumą ir regioselektyvumą) kai susidaro keletas reakcijos produktų, pagerina katalizatoriaus tirpumą bei prailgina katalizatoriaus gyvavimo trukmę slopindamas katalizatoriaus irimą. Taip pat ligandas gali nulemti reakcijos temperatūrą, slėgį bei suderinamumą su oru/drėgme.

Didžioji dauguma ligandų yra kuriami modifikuojant žinomus efektyvius ligandus, prie jų prijungiant įvairias funkcinės grupes ir tikrinant kokio tipo reakcijose šie ligandai geriausiai veikia (ligando tinkamumas reakcijos tipui priklauso nuo metalo ir pradinės medžiagos savybių bei redokso būsenų). Ypač didelė grupė achiralinių ligandų naudojamų skirtingoms reakcijoms katalizuoti – triaril- ir trialkilfosfinai [41], biaril(dialkil)fosfinai (2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas – (XPhos), 2-dicikloheksilfosfino-2',6'-dimetoksibifenilas (SPhos) [42], [43], difosfinai [44] ir kiti [45].

1.4.3. Ligandai Buchwald-Hartwig'o reakcijoms

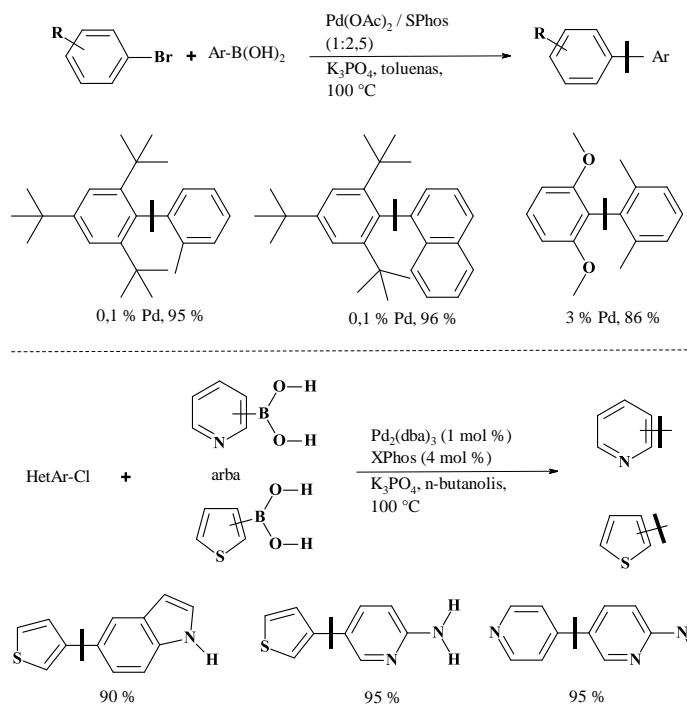
C–N ryšio sudarymui naudojami arilbromidai, arilchloridai ir arilaminai. Dažniausiai naudojami 2,2'-bis(difenilfosfino)1,1'-binaftilas (BINAP) [46], 1,1'-ferocenodiil-bis(difenilfosfinas) (dppf) [47], 4,5-bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilksantenas (Xantphos) [48], trialkilfosfino ir biaril(dialkil)fosfinų ([43], [49], [50] ligandai (11 pav.).



11 av. C–N ryšio sudarymas Buchwald'o-Hartwig'o metodu [46], [49]

1.4.4. Ligandai Suzuki-Miyaura reakcijoms

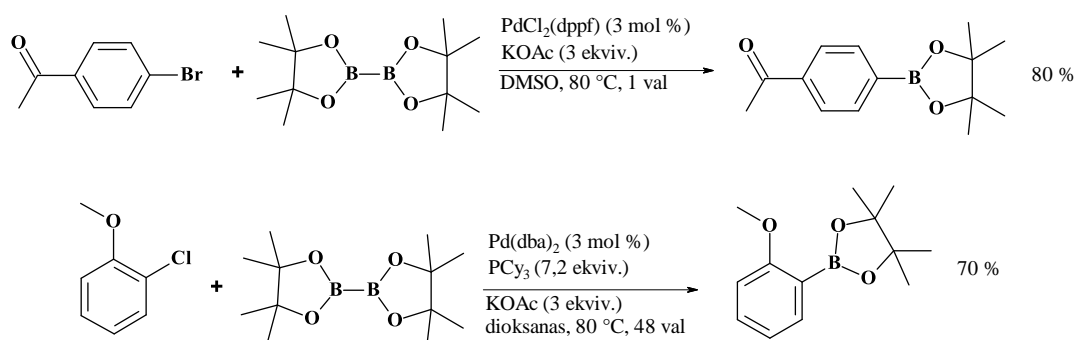
Šių reakcijų metu susidaro C–C ryšys naudojant organinius boro junginius ir halidus (aril-, alkil-, alkenil- ir alkinil-). Klasikiniu atveju naudojami paladžio katalizatorių ir ligandų kompleksai, tačiau labai gerų rezultatų pasiekta ir kombinuojant skirtingus katalizatorius bei ligandus ir reakcijos eigoje gaunant kompleksus (12 pav.) [51]–[53].



12 pav. C–C ryšio sudarymas Suzuki-Miyaura metodu [51], [53]

1.4.5. Ligandai boro rūgščių / esterių sintezei

Klasikiniu atveju boro rūgštys ir esteriai sintetinami naudojant arilhalidus juos veikiant organiniais metalų (ličio, magnio) junginiais žemoje temperatūroje (apie $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$). Toks būdas nėra patogus dėl organinių metalų junginių didelio polinkio reaguoti su drėgme ir deguonimi, žemos temperatūros palaikymo bei riboto tirpiklių pasirinkimo, todėl dažnu atveju naudojama paladžio katalizė, kuriai reikalingos švelnesnės reakcijos sąlygos [54]. Čia naudojamos $\text{Pd}(\text{dppf})\text{Cl}_2$ [54], $\text{Pd}(0)$ ir XPhos [55] bei bis(dibenzilidenacetono) paladžio (0) ($\text{Pd}(\text{dba})_2$) ir tricikloheksilfosfino (PCy_3) [56] katalitinės sistemos. Dažniausiai naudojami boro junginiai yra diboro rūgšties pinakolesteris, 4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolanas, trimetilboratas bei boro rūgštys (13 pav.).



13 pav. C–B ryšio sudarymas naudojant paladžio katalizę [54], [56]

1.5. Tirpiklių įtaka paladžio katalizuojamoms reakcijoms

Tirpiklis yra svarbus reakcijos komponentas dėl savo įtakos reakcijos greičiui, selektyvumui, pradinių medžiagų tirpinimui bei temperatūros kontrolei. Katalizatorių, bazių bei rūgščių veikimo trukmė gali būti prailginta tirpiklio dėka, todėl svarbu tinkamai sukombinuoti reakcijos sistemą. Tirpikliai pasižymi silpnais spontaniškai susiformuojančiais dipoliais, susikuriančiais dėl tirpiklio poliškumo. Tokie yra aromatiniai ir chlorinti tirpikliai, kurie gali stabilizuoti indukuotą kitų molekulių dipolį. Tačiau reakcijose tirpikliai turi tirpinti daug skirtingų medžiagų – lipofilines medžiagas, organinius metalų junginius ir kartais druskas (bazes ir kitus priedus). Todėl dažnu atveju yra pasirenkami poliniai aprotiniai tirpikliai, pvz.: dimetilsulfoksidas (DMSO), dimetilformamidas (DMF), dimetilacetamidas (DMAc), kurie gerai tirpina daugelį organinių junginių bei dalinai tirpina neorganines druskas. Poliniai aprotiniai tirpikliai ir eteriai pasižymi tirpinio specifiniu orientavimu ir veikia kaip Liuiso bazės – atiduoda elektroną per elektroneigiamą atomą [57]. Būtent toks elektronų atidavimas padeda stabilizuoti reaktyvesnius organinius metalų junginius, kas labai svarbu Kumada ir Negishi reakcijose. Protiniai tirpikliai (alkoholiai) kopuliavimo reakcijose pasirenkami retai dėl savo reaktyvumo, tačiau reakcijose su mažiau reaktyviais organiniais metalų junginiais tokie tirpikliai gali būti naudingi [58]. Būtina paminėti, kad retais atvejais produkto tirpumas lemia tirpiklio parinkimą – tai dažniausiai nutinka sintetinant polimerus [59], [60]. Kitais atvejais produkto iškritimas nuosėdomis reakcijos tirpale gali būti naudingas gryninimo etape.

1.6. Literatūros apžvalgos išvados

Organiniai šviesos diodai turi didelį potencialą pramoninėje plonų, lengvų vaizduoklių gamyboje, tačiau mėlynai šviečiančių prietaisų efektyvumas ir ilgaamžiškumas problematiškas. Apžvelgus

literatūrą galima daryti išvadą, kad tinkamai suderinus emiterį ir matricą galima tikėtis didesnio prietaisų efektyvumo – tai yra prietaiso vidinį kvantinį našumas gali išaugti iki 100 % dėl TADF proceso. Iš literatūros apžvalgos galima matyti, jog naujos matricinės medžiagos turinčios karbazolo fragmentų su cianogrupėmis bei suvaržytą erdvinę struktūrą yra tinkamos mėlynai šviečiančių prietaisų formavimui. Dėl šių priežasčių buvo nuspręsta susintetinti ir ištirti aukšta tripletine energija pasižyminčius di(*N*-karbazolil)bifenilo darinius su *tert*-butil- (*t*-Bu) bei cianopakaitais, kurie pasižymėtų aukšta tripletine energija ir būtų tinkami būti energijos perdavimo matricomis mėlynos šviesos emiteriams.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Tyrimo metodai

1. Branduolių magnetinis rezonansas (BMR). Branduolių magnetinio rezonanso (^1H ir ^{13}C) spektrai buvo užrašyti Bruker Avance III (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dažnio dalimis (m.d.). Junginių spektrai buvo užrašyti deuterinto chloroformo (CDCl_3), deuterinto dimetilsulfoksido (d_6 -DMSO), deuterinto piridino (d_6 -Pyr) ir deuterinto tetrahidrofurano (d_8 -THF) tirpikliuose.

2. Infraraudonoji spektroskopija (IR). Junginiai buvo supresuoti į tabletes su kalio bromido (KBr) ir tokių tablečių IR spektrai užrašyti Perkin Elmer Spectrum GX II FT-IR System spektrometru.

3. Masių spektrometrija (MS). Junginių masių spektrai užrašyti Waters ZQ 2000 LCMS spektrometru (jonizacija 20 eV elektronų srautu). Analizė buvo atlikta tetrahidrofurano ir metanolio tirpaluose.

4. Ultravioletinės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ). Junginių tetrahidrofurano tirpalų (10^{-5} M koncentracijos) spektrai buvo užrašyti Perkin Elmer LS 55 spektrometru esant kambario temperatūrai. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

5. Fluorescencinė spektroskopija (FL). Junginių tetrahidrofurano tirpalų (10^{-5} M koncentracijos) spektrai buvo užrašyti Edinburgh Instruments FLS980 fluorimetru esant kambario temperatūrai. Tirpalo sluoksnio storis $d=1$ cm. Fosforescencijos spektrai registruoti 77 K temperatūroje užšaldytuose tirpaluose esant 50 ms delšai.

6. Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSC). Junginių šiluminiai virsmai buvo tirti DSC Q2000 (TA Instruments) diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru esant 10 °C/min kaitinimo ir šaldymo greičiui.

7. Termogravimetrinė analizė (TGA). Terminis junginių stabilumas buvo tirtas naudojant TGA Instruments Q50 įrangą azoto aplinkoje esant 20 °C/min kaitinimo greičiui.

8. Lydymosi temperatūros (T_m) nustatymas. Junginių lydymosi temperatūros buvo nustatytos Electrothermal MEL-TEMP 1302D aparatu, kai kaitinimo greitis 2 °C/min.

9. Ciklinė voltamperometrija (CV). Matavimai atlikti naudojant potenciostatą Autolab III. Elektrocheminė celė, kurioje vykdomas matavimas, sudaryta iš trijų elektrodų sistemos: darbinio (stikliškos anglies), pagalbinio (Pt) ir palyginamojo (Ag/Ag^+) elektrodų. Matavimams naudotas bevandenis dichlormetanas su $0,1$ M tetrabutilamonioheksafluorofosfato. Tiriamosios medžiagos koncentracija $0,001$ M. Argono dujos naudotos deguoniui pašalinti. Kalibracija atlikta naudojant feroceno/feroceno katijono (Fc/Fc^+) redokso sistemą.

2.2. Naudotos medžiagos

[1,1'-bis(difenilfosfino)feroceno]paladžio (II) chloridas (Aldrich), $\text{C}_{34}\text{H}_{28}\text{Cl}_2\text{FeP}_2\text{Pd}$, 98 %

[1,1'-bis(difenilfosfino)feroceno]paladžio (II) chlorido ir dichlormetano kompleksas (Fluorochem), C₃₅H₃₀Cl₄FeP₂Pd, 98 %

1-brom-2-fluor-benzenas (Fluorochem), C₆H₄BrF, 99 %

2,2'-dibrombifenilas (Aldrich), C₁₂H₈Br₂, 97 %

2,2'-bipiridinas (Aldrich), C₁₀H₈N₂, 99 %

2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilas (Fluorochem), C₃₃H₄₉P, 98 %

2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolanas (Fluorochem), C₉H₁₉BO₃, 98 %

3,3'-dibrombifenilas (Fluorochem), C₁₂H₈Br₂, 97 %

Cezio karbonatas (Aldrich), Cs₂CO₃, 99 %

Chloroformas (Chempur, Lenkija), Cl₃CH, 98,5 %

Cinko chloridas (Alfa Aesar), ZnCl₂, 97 %

Cinko dulkės (Aldrich), Zn, 99 %

Diboro rūgšties pinakolesteris (Fluorochem), C₁₂H₂₄B₂O₄, 99 %

Dichlormetanas (Reachem Slovakia, Slovakija), CH₂Cl₂, 99,9 %

Dimetilacetamidas (Penta, Čekija), C₄H₉NO, 99 %

Dimetilformamidas (bevandenis, Secco Solv.), C₃H₇NO, 99,9 %

Dimetilformamidas (Eurochemicals), C₃H₇NO, 99 %

Dioksanas (bevandenis, Alfa Aesar), C₄H₈O₂, 99,8 %

Dioksanas (Chempur, Lenkija), C₄H₈O₂, 99 %

Dipaladžio(0)tris(benziliden)acetonas (Fluorochem), C₅₁H₄₂O₃Pd₂, 98 %

Etilacetatas (Reachem Slovakia, Slovakija), C₄H₈O₂, 99,9 %

Etilendiaminas (Fluka, Belgija), C₂H₈N₂, 99 %

Heksanas (Reachem Slovakia, Slovakija), C₆H₁₄, 99 %

Izopropanolis (Reachem Slovakia, Slovakija), C₃H₈O, 99%

Kalio acetatas (Fluorochem), C₂H₃KO₂, 99 %

Karbazolas (Reachim), C₁₂H₉N, 98 %

Metanolis (Chempur, Lenkija), CH₄O, 99,8 %

Natrio chloridas (Reachem Slovakia, Slovakija), NaCl, 99,7 %

Natrio sulfatas (Reachem Slovakia, Slovakija), NaSO₄, 99,5 %

Natrio *tret*-butoksidas (Aldrich), C₄H₉NaO, 97 %

N-bromsukcinimidas (Reachim), C₄H₄BrNO₂, 98 %

n-butillitis 2,5 M heksane (Aldrich), C₄H₉Li

Nikelio dichloridas (Fluorochem), NiCl₂, 95 %

Nitrometanas (Alfa Aesar), CH₃NO₂, 98 %

N-metil-2-pirolidonas (Aldrich), C₅H₉NO, 98 %

Tetrahidrofuranas (bevandenis, Alfa Aesar), C₄H₈O, 99,8 %

Toluenas (Reachem Slovakia, Slovakija), C₇H₈, 99 %

Tret-butilchloridas (Aldrich), C₄H₉Cl, 99 %

Tricikloheksilfosfinas (Aldrich), (C₆H₁₁)₃P, 97 %

Trifenilfosfinas (Aldrich), C₁₈H₁₅P, 99 %

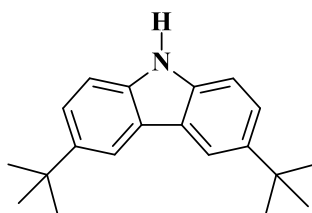
Trimetilboratas (Fluorochem), C₃H₉BO₃, 98 %

Tri-*tret*-butilfosfinas 1 M toluene (Aldrich), C₁₂H₂₇P, 98 %

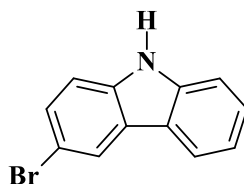
Vario cianidas (Fluorochem), CCuN, 94 %

2.3. Eksperimentų metodikos

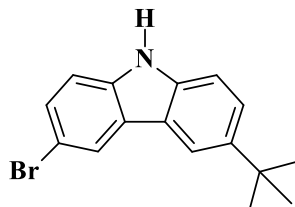
Reakcijų eiga stebėta naudojant plonasluoksnės chromatografijos metodą ir DC Silica gel 60 F₂₅₄ plokšteles jas ryškinant UV spinduliuote (254 nm).



3,6-di-*tert*-butil-9*H*-karbazolas (1) susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [61]. Nustatyta $T_m = 217 - 219$ °C, literatūroje rasta $T_m = 217 - 219$ °C [62]. Išeiga 67 %.



3-brom-9*H*-karbazolas (2) susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [63]. Nustatyta $T_m = 200$ °C, literatūroje rasta $T_m = 199 - 201$ °C [64]. Išeiga 92 %.



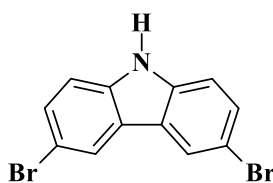
3-brom-6-*tert*-butil-9*H*-karbazolas (3). Į apvaliadugnę kolbą įdedama 1,47 g (6 mmol) 3-brom-9*H*-karbazolo, 1,21 g (3 mmol) cinko dichlorido ir įpilama 40 ml nitrometano. Po truputį sulašinama 1,95 ml (9 mmol) 2-chlor-2-metilpropano. Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 val. Reakcijos mišinys ekstrahuojamas dichlorometanu, ekstraktas džiovinamas magnio sulfatu. Tirpiklis nugarinamas ir į likusią dervą pilama heksano. Susidariusios nuosėdos filtruojamos ir gaunama 2,45 g pilkšvos spalvos smulkių kristalų. Nustatyta $T_m = 121 - 123$ °C. Išeiga 40 %.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 1,44 (s, **9H**, -CH₃), 7,28 (d, $J = 8,7$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 7,36 (d, $J = 8,6$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 7,47 (d, $J = 8,6$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 7,53 (d, $J = 6,7$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 7,95 (s, **1H**, -NH), 8,03 (s, **1H**, H_{Cz}), 8,21 (s, **1H**, H_{Cz}).

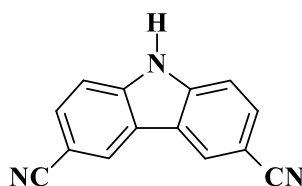
¹³C BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d): 32,06; 34,85; 110,43; 112,11; 112,15; 116,64; 122,27; 123,08; 124,81; 125,58; 128,35; 138,07; 138,59; 143,14.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3481, 3406 (N-H); 3072, 3050 (C-H_{ar}); 2953 (C-H_{alif}); 1621, 1598, 1570, 1487, 1469, 1445 (C-C_{ar}); 1331, 1270 (C-N); 811, 746, 725 (C-H_{ar}); 578 (C-Br).

MS (ESI), m/z: 323 ([M+Na]⁺), (C₁₆H₁₆BrN, MM=302,21 g/mol).



3,6-dibrom-9H-karbazolas (4) buvo susintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [65]. Nustatyta T_m = 206 – 208 °C, literatūroje rasta T_m = 207 – 208 °C [66]. Išeiga 90 %.



3,6-diciano-9H-karbazolas (5). Į mėgintuvėlį įdedama 2 g (6,12 mmol) 3,6-dibrom-9H-karbazolo bei 1,15 g (12,85 mmol) vario cianido ir įpilama 16 ml bevandenio *N*-metil-2-pirolidono. Reakcijos mišinys pradžioje barbotuojamas argono dujomis 15 min, vėliau reakcija vykdoma 4 val., 200 °C temperatūroje mikrobangų reaktoriuje. Atvėsęs reakcijos mišinys supilamas į šaltą vandenį, susidariusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos vandeniu 3 kartus. Gauta medžiaga buvo gryninta keliais būdais.

Pirmas gryninimo būdas: praplautos nuosėdos užpilamos etilendiaminu ir mišinys 1 val. yra maišomas kambario temperatūroje. Nuosėdos plaunamos vandeniu tol, kol nebelieka violetinės spalvos filtrate. Gautos nuosėdos džiovinamos, paskui tirpinamos karštame dimetilformamide ir gautas tirpalas yra maišomas su vandeniu. Susidariusios nuosėdos filtruojamos, plaunamos vandeniu ir džiovinamos. Gauta 1,06 g pilkai violetinės spalvos medžiagos. Išeiga 79 %.

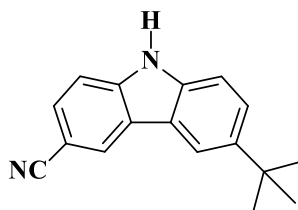
Antras gryninimo būdas: po reakcijos mikrobangų reaktoriuje reakcijos mišinys pilamas į vandenį ir ekstrahuojamas etilacetatu, gautas ekstraktas džiovinamas. Tirpiklis nugarinamas ir gavus dervą, užpilama heksano, kad susidarytų nuosėdos. Jos filtruojamos ir džiovinamos. Gaunama 0,83 g šviesiai rudos spalvos smulkių kristalų. Išeiga 63 %.

¹H BMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, δ, m. d.): 7,72 (d, *J* = 8,5 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,85 (d, *J* = 8,4 Hz, **2H**, H_{Cz}), 8,80 (s, **2H**, H_{Cz}), 12,37 (s, **1H**, -NH).

¹³C BMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, δ, m. d): 101,72; 112,83; 120,09; 121,83; 126,37; 129,91; 142,31.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3419, 3300 (N-H); 3090, 3054, 3028 (C-H_{ar}); 2223 (C≡N); 1634, 1601, 1484, 1456 (C-C_{ar}); 1299, 1259 (C-N); 899, 813 (C-H_{ar}).

¹H BMR, ¹³C BMR ir IR spektrų duomenys sutampa su literatūroje pateiktų spektrų duomenimis [67].



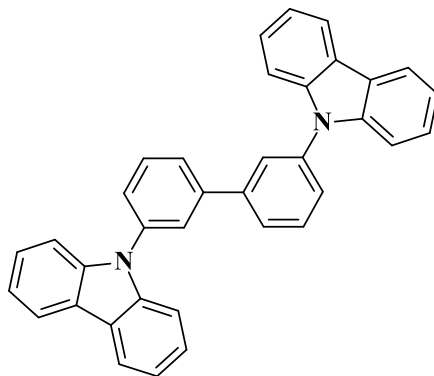
3-ciano-6-*tert*-butil-9H-karbazolas (6). Į mėgintuvėlį įdedama 1,44 g (4,75 mmol) 3-brom-6-*tert*-butil-9H-karbazolo, 0,51 g (5,7 mmol) vario cianido ir įpilama 15 ml bevandenio *N*-metil-2-pirolidono. Reakcija vykdoma 4 val. 200 °C mikrobangų reaktoriuje. Reakcijos mišiniui atvėsus jis supilamas į kambario temperatūros vandenį ir susidariusios nuosėdos filtruojamos bei plaunamos 3 kartus vandeniu. Toliau gryninimo eiga analogiška junginio **5** pirmam gryninimo būdai. Gauta 1,12 g šviesiai rudos spalvos smulkių kristalų. Nustatyta $T_m = 203 - 205$ °C. Išeiga 95 %.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 1,45 (s, $J = 9,1$ Hz, **9H**, $-\text{CH}_3$), 7,44 (dd, $J = 10,2$ Hz, 8,7 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,59 (dd, $J = 8,6$ Hz, 1,9 Hz, **1H**, H_{Cz}), 7,64 (dd, $J = 8,4$ Hz, 1,5 Hz, **1H**, H_{Cz}), 8,09 (d, $J = 1,7$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 8,41 (d, $J = 0,6$ Hz, **2H**, $-\text{NH}$, H_{Cz}).

^{13}C BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d): 32,01; 34,93; 102,05; 110,78; 111,41; 116,81; 122,12; 123,88; 125,32; 125,57; 128,94; 138,05; 141,83; 144,16.

IR, KBr, (cm^{-1}): 3420, 3274 (N-H); 3037 (C-H_{ar}); 2960, 2925, 2825 (C-H_{alif}); 2226 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1631 (N-H); 1606, 1491, 1471 (C-C_{ar}); 1295, 1260 (C-N); 813 (C-H_{ar}).

MS (ESI), m/z : 248 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{17}\text{H}_{16}\text{N}_2$, $\text{MM}=248,32$ g/mol).

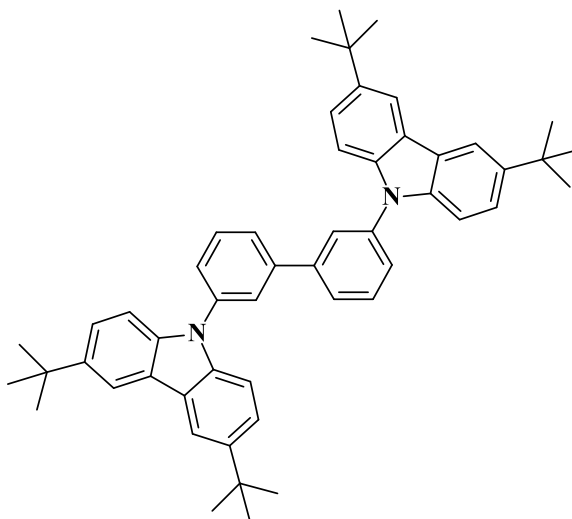


3,3'-bis(9H-karbazol-9''-il)bifenilas (7). Į Šlenko kolbą sudedama 1,5 g (4,8 mmol) 3,3-dibrombifenilo, 1,76 g (10,6 mmol) karbazolo, 1,06 g (11 mmol) natrio *tert*-butoksido, 0,13 g (1,4 mmol) dipaladžio(0)tris(benziliden)acetono ($\text{Pd}_2(\text{dba})_3$) ir įpilama 15 ml bevandenio tolueno. Iš tirpalo pašalinamas deguonis, prileidžiama argono dujų – tai kartojama 3 kartus. Įpilama 0,05 g (2,4 mmol) tri-*tert*-butilfosfino (1 M tirpalas toluene). Vėl šalinamas deguonis, prileidžiama argono dujų – kartojama 3 kartus. Reakcija vykdoma 24 val. 100 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus reakcijos mišinys filtruojamas, nuosėdos plaunamos acetonu. Tirpiklis nudistiliuojamas sumažintame slėgyje. Gaunamos šviesiai rudos nuosėdos, kurios praplaunamos heksanu. Toliau gauta medžiaga gryninama chromatografiškai (eliuentas etilacetatas:heksanas 1:10, adsorbentas silikagelis). Gauta 2,1 g smulkių kristalų. Nustatyta $T_m = 268$ °C, literatūroje rasta $T_m = 270$ °C [68]. Išeiga 90 %.

¹H BMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, δ, m. d.): 7,29 (t, *J* = 7,3 Hz, **4H**, H_{Cz}), 7,51 – 7,38 (m, **8H**, H_{Cz}), 7,66 (d, *J* = 8,7 Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,80 (t, *J* = 7,8 Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,96 (d, *J* = 8,4 Hz, **2H**, H_{Ph}), 8,05 (s, **2H**, H_{Ph}), 8,25 (d, *J* = 7,7 Hz, **4H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm⁻¹): 3050, 3015 (C-H_{ar}); 1623, 1590, 1491, 1472, 1448 (C-C_{ar}); 1356, 1334, 1313 (C-N); 838, 799, 752, 728, 703 (C-H_{ar}).

MS (ESI), *m/z*: 484,20 ([M]⁺), (C₃₆H₂₄N₂, MM=484,59 g/mol).



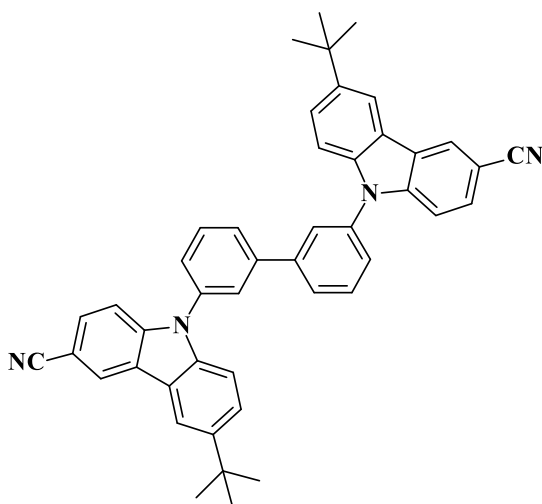
3,3'-bis(3'',6''-di(*tret*-butil)-9H-karbazol-9''-il)bifenilas (8) buvo susintetintas naudojant 3,6-di-*tret*-butil-9H-karbazolą pagal junginio (7) sintezės metodiką. Gautas reakcijos mišinys buvo kaitintas dimetilformamide ir filtruojamas, kol tirpalas karštas. Tirpalui atvėsus medžiaga iškrenta nuosėdomis. Jos plaunamos vandeniu, metanoliu. Gautos šviesiai rudos spalvos nuosėdos toliau gryninamos chromatografiškai, eliuentu pasirenkant chloroformą, o adsorbentu – silikagelį. Nustatyta *T*_m = 303 °C. Išeiža 69 %.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d.): 1,5 (s, **36H**, -CH₃), 7,44 (d, *J* = 8,6 Hz, **4H**, H_{Cz}), 7,50 (dd, *J* = 8,7 Hz, 1,8 Hz, **4H**, H_{Cz}), 7,60 (d, *J* = 7,4 Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,67- 7,72 (m, **4H**, H_{Ph}), 7,89 (s, **2H**, H_{Ph}), 8,19 (d, *J* = 1,4 Hz, **4H**, H_{Cz}).

¹³C BMR (400 MHz, CDCl₃, δ, m. d): 32,17; 34,89; 109,34; 116,41; 123,58; 123,86; 125,45; 125,81; 126,11; 130,48; 139,05; 139,34; 142,17; 143,11.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3050 (C-H_{ar}); 2958, 2901, 2857 (C-H_{alif}); 1631, 1598, 1579, 1482 (C-C_{ar}); 1362, 1325, 1296, 1256 (C-N); 871, 808, 779, 611 (C-H_{ar}).

MS (ESI), *m/z*: 709 ([M]⁺), (C₅₂H₅₆N₂, MM=709,01 g/mol).



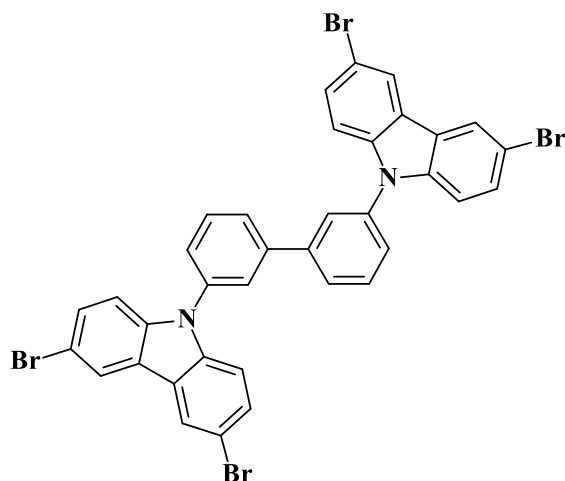
3,3'-bis(3''-ciano-6''-tret-butyl-9H-karbazol-9''-il)bifenilas (9). Į mikrobangų reaktoriaus mėgintuvėlį buvo sudėta 2 g (6,4 mmol) 3,3-dibrombifenilo, 3,51 g (14,1 mmol) 3-ciano-6-*tret*-butil-9H-karbazolo ir įpilta 16 ml bevandenio tolueno. Toks reakcijos mišinys barbotuotas 10 min argono dujomis. Tada įdėta 1,42 g (14,7 mmol) natrio *tret*-butoksido ir papildomai barbotuota 5 min inertinėmis dujomis. Galiausiai įdėta 0,16 g (0,18 mmol) Pd₂(dba)₃ ir 0,1 g (0,21mmol) 2-dicikloheksilfosfino-2',4',6'-triizopropilbifenilo (XPhos). Reakcija vykdoma 30 min. 250 °C tempertūroje mikrobangų reaktoriuje. Reakcijos mišinys filtruojamas ir plaunamas acetonu, tirpiklis nudistilijuojamas sumažintame slėgyje. Susidariusi derva užpilama metanoliumi ir maišoma, kol susidaro rusvos nuosėdos, kurios toliau gryninamos chromatografiškai eliuentu pasirenkant heksano:etilacetato 8:1 mišinį, o adsorbentu - silikagelį. Gauta 2,65 g smulkių kristalų. Išeiiga 64 %.

¹H BMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, δ, m. d.): 1,40 (s, *J* = 10,1 Hz, **18H**, -CH₃), 7,41 (d, *J* = 8,7 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,54 (d, *J* = 8,6 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,59 (dd, *J* = 8,7 Hz, 1,6 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,67 (d, *J* = 8,2 Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,75 (dd, *J* = 8,6 Hz, 1,3 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,81 (t, *J* = 7,8 Hz, **2H**, H_{Ph}), 8,02 (d, *J* = 7,9 Hz, **2H**, H_{Ph}), 8,09 (s, **2H**, H_{Ph}), 8,42 (s, *J* = 1,4 Hz, **2H**, H_{Cz}), 8,89 (s, **2H**, H_{Cz}).

¹³C BMR (400 MHz, *d*₆-DMSO, δ, m. d): 31,67; 34,59; 101,52; 109,88; 110,84; 117,46; 121,61; 123,38; 125,24; 125,46; 125,79; 126,28; 126,85; 129,13; 130,99; 136,81; 139,21; 141,09; 142,18; 144,08.

IR, KBr, (cm⁻¹): 3060 (C-H_{ar}); 2959, 2901, 2861 (C-H_{alif}); 2221 (C≡N); 1600, 1579, 1486, 1454 (C-C_{ar}); 1365, 1294, 1238 (C-N); 880, 809, 699 (C-H_{ar}).

MS (ESI), *m/z*: 669 ([M+Na]⁺), (C₄₆H₃₈N₄, MM=646,82g/mol).

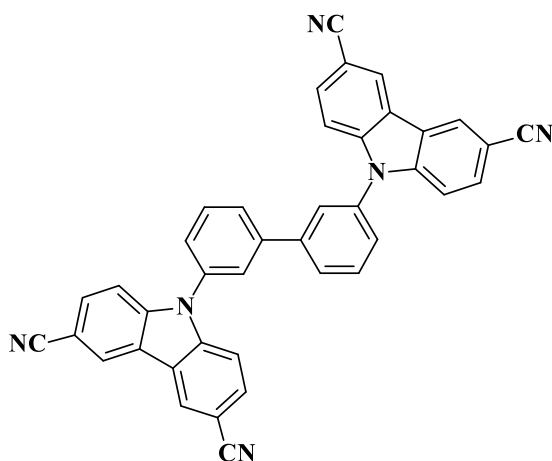


3,3'-bis(3'',6''-dibrom-9H-karbazol-9''-il)bifenilas (10). 0,5 g (1 mmol) 3,3'-bis(9H-karbazol-9-il)-1,1'-bifenilo ir 0,73 g (4,1 mmol) *N*-brosuksinimido (NBS) buvo tirpinama 20 ml *N*-metil-2-pirolidono (NMP). Reakcija vykdoma 24 val. 25°C temperatūroje. Reakcijos mišinys užpilamas vandeniu, filtruojamos susidariusios nuosėdos. Gautos nuosėdos džiovinamos 90 °C temperatūroje. Gauta 0,4 g baltos medžiagos. Nustatyta $T_m = 352 - 354$ °C. Išeiga 47 %.

^1H BMR (400 MHz, d_8 -THF, δ , m. d.): 5,52 (d, $J = 8,7$ Hz, **4H**, H_{Cz}), 5,67 (dd, $J = 8,7$ Hz, 1,8 Hz, **4H**, H_{Cz}), 5,76 (d, $J = 8,6$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 5,92 (t, $J = 7,9$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 6,08 (d, $J = 7,9$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 6,14 (s, **2H**, H_{Ph}), 6,53 (d, $J = 1,7$ Hz, **4H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm^{-1}): 3059 (C- H_{ar}); 1688, 1601, 1576 (C- C_{ar}); 795, 770 (C- H_{ar}); 699, 669 (C-Br).

MS (ESI), m/z : 795 ($[M]^+$), ($C_{36}H_{20}Br_4N_2$, $MM=800,17$ g/mol).

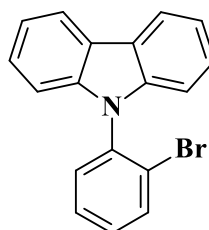


3,3'-bis(3'',6''-diciano-9H-karbazol-9''-il)bifenilas (11). Į mėgintuvėlį dedama 0,1 g (0,12 mmol) 3,3'-bis(3'',6''-dibrom-9H-karbazol-9''-il)bifenilo, 0,046 g (0,52 mmol) vario cianido ir įpilama 4 ml *N*-metil-2-pirolidono. Reakcijos mišinys pradžioje barbotuojamas argono dujomis 15 min, vėliau reakcija vykdoma 4 val., 200 °C temperatūroje mikrobangų reaktoriuje. Atvėšęs reakcijos mišinys supilamas į šaltą vandenį, susidariusios nuosėdos filtruojamos ir plaunamos vandeniu 3 kartus. Toliau gryninimo eiga analogiška junginio **5** pirmajam gryninimo būdai. $T_m = >360$ °C. Išeiga 30 %.

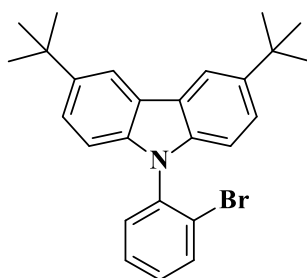
^1H BMR (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , m. d.): 7,60 (d, $J = 8,6$ Hz, **4H**, H_{Cz}), 7,73 (d, $J = 8,0$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,86 (t, $J = 7,9$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,91 (dd, $J = 8,6$ Hz, 1,5 Hz, **4H**, H_{Cz}), 8,12 (d, $J = 8,5$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 8,16 (s, **2H**, H_{Ph}), 8,97 (s, **4H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm^{-1}): 3059 (C-H_{ar}); 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$), 1630 (N-H); 1597, 1487 (C-C_{ar}); 1293, 1261 (C-N); 876, 811, 755 (C-H_{ar}).

MS (ESI), m/z : ($[\text{M}]$), ($\text{C}_{40}\text{H}_{20}\text{N}_6$, $\text{MM}=584,63$ g/mol).



9-(2'-bromfenil)-9H-karbazolas (12) buvo sintetintas pagal literatūroje aprašytą metodiką [69]. Nustatyta $T_m = 93 - 94$ °C, literatūroje rasta $T_m = 93 - 94$ °C [70]. Išeiga 90 %.

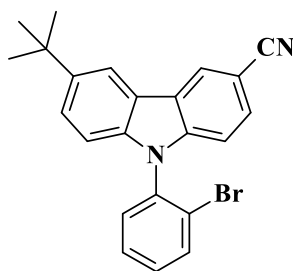


9-(2'-bromfenil)-3,6-di(tret-butil)-9H-karbazolas (13) sintetintas analogiškai junginiui **12**. Nustatyta $T_m = 183 - 185$ °C, literatūroje rasta $T_m = 192 - 194$ °C [71]. Išeiga 81 %.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 1,48 (s, $J = 0,7$ Hz, **18H**, $-\text{CH}_3$), 7,00 (d, $J = 8,6$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,39 (t, $J = 8,5$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,45 (dd, $J = 8,5$ Hz, 1,7 Hz, **2H** H_{Cz} , **1H** H_{Ph}), 7,50 (t, $J = 8,1$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,86 (d, $J = 8,0$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 8,16 (s, **2H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm^{-1}): 3059 (CH_{ar}); 2959, 2901, 2857 (C-H_{alif}); 1619, 1588, 1488, 1463, 1438 (C-C_{ar}); 1362, 1294, 1261, 1237 (C-N); 876, 809, 754, 724 (C-H_{ar}); 682, 648, 612 (CBr).

MS (ESI), m/z : 434 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{26}\text{H}_{28}\text{BrN}$, $\text{MM}=434,41$ g/mol).



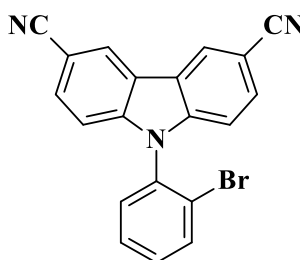
9-(2'-bromfenil)-3-ciano-6-(tret-butil)-9H-karbazolas (14). Į kolbą įdedama 0,3 g (1,2 mmol) junginio **6**, 1,5 g (4,6 mmol) cezio karbonato ir įpilama 0,2 ml (1,8 mmol) 1-brom-2-fluor-benzono bei 2 ml dimetilformamido. Reakcija vykdoma 24 val. 150 °C. Reakcijos mišinys filtruojamas, plaunamas acetonu, tirpiklis nudistiliuojamas sumažintame slėgyje. Susidariusi derva užpilama metanoliu, susidariusios nuosėdos gryninamos chromatografiškai eliuentu pasirenkant heksano:etilacetato 10:1 mišinį, o adsorbentu - silikagelį. Nustatyta $T_m = 98 - 99$ °C. Išėja 62 %.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 1,46 (s, $J = 5,3$ Hz, **9H**, $-\text{CH}_3$), 7,06 (dd, $J = 14,6$ Hz, 8,6 Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,47 (t, $J = 7,4$ Hz, **2H**, H_{Ph}), 7,55 (d, $J = 8,1$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,62 (dd, $J = 8,5$ Hz, 1,1 Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,88 (d, $J = 7,9$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 8,16 (s, $J = 1,1$ Hz, **1H**, H_{Cz}), 8,48 (s, **1H**, H_{Cz}).

^{13}C BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d): 32,03; 34,99; 102,82; 110,17; 110,92; 116,96; 120,61; 121,97; 123,62; 123,88; 125,32; 125,64; 129,17; 130,92; 130,94; 134,56; 135,89; 139,80; 142,84; 144,73.

IR, KBr, (cm^{-1}): 3059 (C-H_{ar}); 2958, 2901, 2865 (C-H_{alif}); 2220 ($\text{C}\equiv\text{N}$); 1627 (N-H); 1599, 1581, 1471, 1397 (C-C_{ar}); 1365, 1294, 1243 (C-N); 880, 811, 760 (C-H_{ar}); 603 (C-Br).

MS (ESI), m/z : 424 ($[\text{M}+\text{Na}]^+$), ($\text{C}_{23}\text{H}_{19}\text{BrN}_2$, $\text{MM}=403,31$ g/mol).



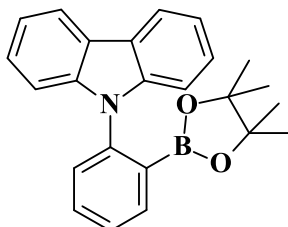
9-(2'-bromfenil)-3,6-diciano-9H-karbazolas (15). Į kolbą įdedama 0,3 g (1,38 mmol) junginio **5**, 1,8 g (5,5 mmol) cezio karbonato ir įpilama 0,2 ml (2 mmol) 1-brom-2-fluor-benzono bei 2 ml dimetilformamido. Reakcija vykdoma 24 val. 150 °C. Reakcijos mišinys filtruojamas, plaunamas acetonu. Tirpiklis nugarinamas ir į likusią dervą pilama metanolio. Susidariusios tamsiai rudos spalvos nuosėdos toliau gryninamos kolonėline chromatografija, eliuentu pasirenkant heksano:etilacetato 1:1 mišinį, o adsorbentu – silikagelį. Nustatyta $T_m = 229 - 230$ °C. Išėja 43 %.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 7,16 (d, $J = 8,5$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,50 (t, $J = 6,7$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,55 (d, $J = 7,8$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,62 (t, $J = 7,6$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,73 (d, $J = 8,5$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,91 (d, $J = 8,0$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 8,49 (s, **2H**, H_{Cz}).

^{13}C BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d): 104,83; 111,65; 119,70; 122,51; 123,43; 125,88; 129,53; 130,74; 130,82; 131,80; 134,53; 134,84; 143,27.

IR, KBr, (cm^{-1}): 3059 (C-H_{ar}); 2219 (C \equiv N); 1627 (N-H); 1595, 1492, 1452 (C=C_{ar}); 1367, 1341, 1290, 1240 (C-N); 880, 816, 750 (C-H_{ar}); 598 (C-Br).

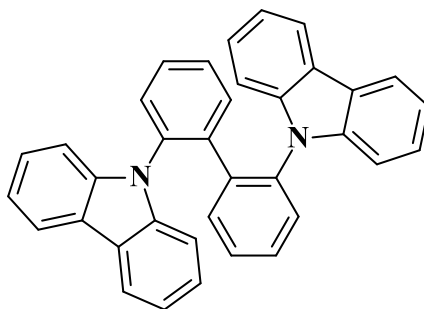
MS (ESI), m/z: 371 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{20}\text{H}_{10}\text{BrN}_3$, MM=372,22 g/mol).



2-(9H-karbazol-9-il)fenilboro rūgšties pinakolesteris (16) sintetintas naudojantis metodika [72]. Nustatyta $T_m = 245 - 246$ °C. Išeiga 70 %.

^1H BMR (400 MHz, d_6 -DMSO, δ , m. d.): 0,73 (s, **12H**, -CH₃), 7,08 (d, $J = 8,1$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,23 (t, $J = 7,4$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,36 (t, $J = 7,9$ Hz, **2H**, H_{Cz}), 7,59 – 7,53 (m, **2H**, H_{Ph}), 7,68 (d, $J = 7,5$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 7,86 (d, $J = 7,3$ Hz, **1H**, H_{Ph}), 8,21 (d, $J = 7,7$ Hz, **2H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm^{-1}): 3050 (C-H_{ar}); 2958, 2905, 2865 (C-H_{alif}); 1623, 1596, 1566, 1479, 1458 (C-C_{ar}); 1367, 1292 (C-N); 1343, 1335 (B-O); 1023 (B-C); 750, 726, 697, 599 (C-H_{ar}).



2,2'-bis(9H-karbazol-9''-il)bifenilas (17) sintetintas naudojantis [68] metodika. Nustatyta $T_m = 246$ °C, literatūroje rasta $T_m = 248$ °C [68]. Išeiga 22 %.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 , δ , m. d.): 7,00-7,08 (m, **8H**, H_{Cz}), 7,30 (t, $J = 7,6$ Hz, **4H**, H_{Cz}), 7,50 (t, $J = 7,6$ Hz, **4H**, H_{Ph}), 7,74 (d, $J = 6,0$ Hz, **4H**, H_{Ph}), 7,88 (d, $J = 7,8$ Hz, **4H**, H_{Cz}).

IR, KBr, (cm^{-1}): 3045 (C-H_{ar}); 1594, 1490, 1453 (C-C_{ar}); 1334, 1294, 1226 (C-N); 810, 744, 722 (C-H_{ar}).

MS (ESI), m/z: 484 ($[\text{M}]^+$), ($\text{C}_{36}\text{H}_{24}\text{N}_2$, MM=484,59 g/mol).

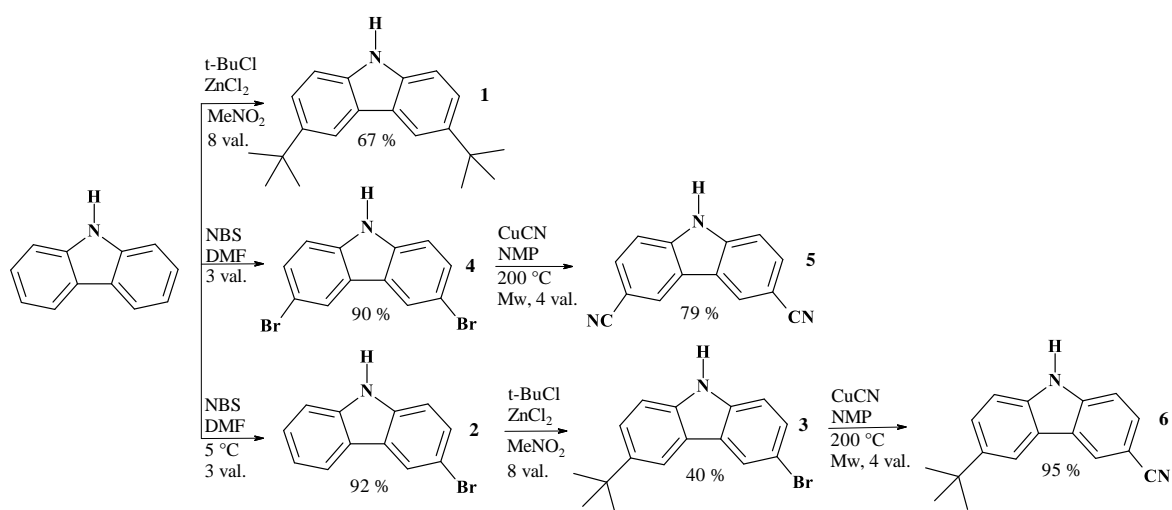
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Šioje darbo dalyje aptariami junginių sintezės metodai ir susintetintų tikslinių produktų terminių, optinių, fotofizikinių ir elektrocheminių tyrimų rezultatai.

3.1. Tarpinių medžiagų su karbazolo fragmentu sintezė

Karbazolo fragmentas dažnai naudojamas organinių puslaidininkių sintezėje, kadangi padidina medžiagų terminį stabilumą bei stiklėjimo temperatūrą [73], [74]. Dėl šių priežasčių yra susintetinta ir iširta daugybė karbazolo fragmentą turinčių junginių. Tačiau kai kuriuos sintezės metodus vis dar galima patobulinti. Šiuo metu žinomi pagrindiniai būdai cianogrupių prijungimo būdai: paladžio katalizė [67] arba Rosenmund-von Braun'o metodika [75]. Paladžio katalizės metu naudojamas švelnios reakcijos sąlygos: 100 °C, 20 val., DMF, kai cinko cianidas naudojamas kaip cianogrupės šaltinis. Rosenmund-von Braun'o sintezės metodikoje naudojamas vario cianidas bei griežtesnės reakcijos sąlygos – 150 °C, DMF, 71 val. Kadangi šios reakcijos vykdomos iki 71 val., jos nėra labai efektyvios, todėl buvo siekiama atrasti sąlygas, kuriomis cianopakaitų prijungimas vyktų greičiau. Pirmiausia išbandyta jau minėta Rosenmund-von Braun'o metodika su vario cianidu, tik reakcija vykdyta 4 val. 200 °C temperatūroje švitinant mikrobangomis (Mw). Kadangi po reakcijos mišinyje lieka vario druskų, buvo išbandyti du gryninimo metodai: 1) surišant vario jonus etilendiaminu (reakcijos išeiga 79 %) ir 2) ekstrakcija etilacetatu (reakcijos išeiga 63 %). Pirmuoju gryninimo būdu gauta didesnė produkto išeiga, todėl analogiškomis cianopakaitų prijungimo reakcijoms naudotas būtent šis gryninimo metodas.

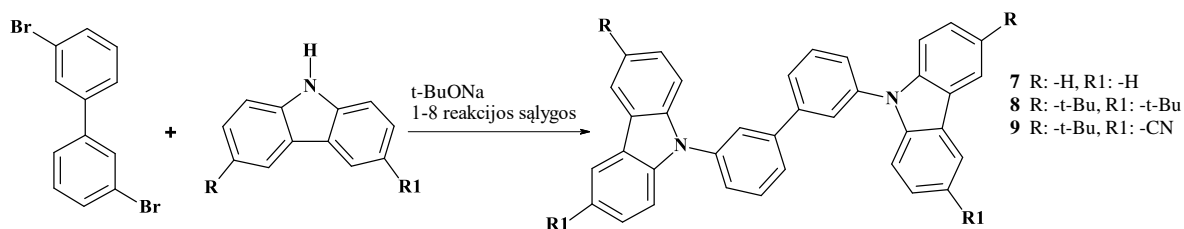
Junginiai **1** ir **5** (14 pav.) yra aprašyti literatūroje, tačiau nerasta duomenų apie asimetrinį karbazolo fragmentą, turinčio tiek *tert*-butil (*t*-Bu), tiek cianogrupę (junginys **6**, 14 pav.). Buvo norima įvertinti donorinės bei akceptorinės grupių įtaką viename fragmente, todėl pirmiausia buvo pagamintas monobromintas junginys **2** naudojant *N*-bromosukcinimidą (NBS) kaip brominimo agentą. Prie šio junginio laisvos 6 karbazolo padėties prijungiamas *t*-Bu pakaitas Friedel-Crafts alkilavimo metodu (junginys **3**) [63]. Toliau prijungta akceptorinė cianogrupė pakeičiant bromo atomą jau išbandytu metodu mikrobangų reaktoriuje.



14 pav. 3,6- dipakeistų karbazolo fragmentų sintezė

3.2. 3,3'-pakeistų bifeniolo darinių su karbazolo fragmentais sintezė

Junginį **7** (15 pav.) galima gauti sintezę vykdant autoklave nenaudojant metalų katalizatorių, kai pradinės medžiagos yra karbazolas ir 4,4'-dibrombifenilas arba 4,4'-dijodobifenilas [76], [77]. Tačiau tokia reakcija nėra efektyvi ir susidaro tik 5 – 9 % junginio **7**. Taip pat **7** junginį galima susintetinti Ullman'o tipo metodika naudojant 3,3'-dibrombifenilą ir karbazolą kaip pradines medžiagas (produkto išeiga 47 %) [78] arba Buchwald-Hartwig'o metodu naudojant 3,3'-dibrombifenilą bei 1,1'-bifenil-2,2'diaminą (produkto išeiga 89 %) [79]. Dar vienas būdas yra naudojant Suzuki-Miyaura sąlygas, kai reaguoja arilhalogenidas bei boro rūgšties pinakolesteris (produkto išeiga 80 %) [68].



15 pav. **7-9** junginių sintezės schema

Šiame darbe buvo pasirinkta Buchwald-Hartwig'o metodika [79], kuomet naudojamas arilhalogenidas bei karbazolas (15 pav., 1 lent. 1 reakcijos sąlygos, produkto išeiga 90 %). Analogišku būdu susintetintas ir junginys **8** su *t*-Bu pakaitais (produkto išeiga 69 %), tačiau tokios pačios sąlygos netiko sintetinant junginius **9** bei **11** (15, 16 pav.) dėl labai prasto pradinių junginių **5** ir **6** (14 pav.) tirpumo. Todėl buvo išbandytos skirtingos reakcijos sąlygos keičiant tirpiklį, ligandą, temperatūrą bei kaitinimo būdą. Pasirinkus 3–7 reakcijų sąlygas (1 lent.) pradinės medžiagos nesureaguoja iki galo, taip pat susidaro mono- ir dipakeisti bifeniolo dariniai.

1 lentelė. Junginio **9** sintezės sąlygos

Reakcijos sąlygos	Tirpiklis	T, °C	Reakcijos trukmė, val.	Kaitinimo būdas	Ligandas	Susidariusių produktų skaičius	Tikslinio produkto išeiga, %
1	Toluenas	100	24	Įprastas	P(<i>t</i> -Bu) ₃	-	-
2	Dioksanas	80	24	Įprastas	P(<i>t</i> -Bu) ₃	-	-
3	DMAc	100	72	Įprastas	P(<i>t</i> -Bu) ₃	2	30
4	DMAc	100	6	Mw	P(<i>t</i> -Bu) ₃	2	30
5	Toluenas	170	2	Mw	P(<i>t</i> -Bu) ₃	2	30
6	Toluenas	250	0,5	Mw	P(<i>t</i> -Bu) ₃	2	40
7	Toluenas	250	1	Mw	P(<i>t</i> -Bu) ₃	2	40
8	Toluenas	250	0,5	Mw	XPhos	1	64

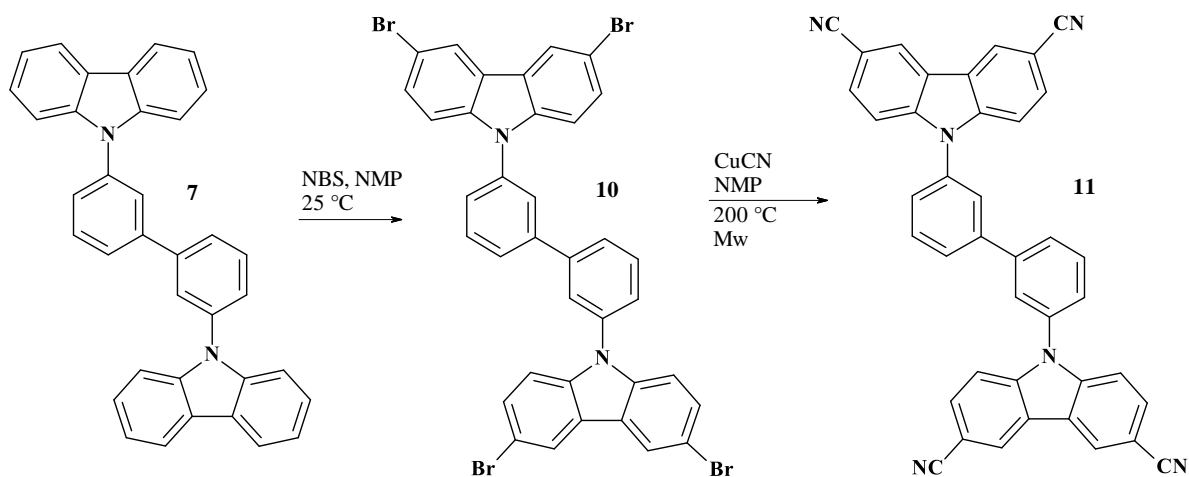
Iš pradžių bandyta naudoti tirpiklį (dioksanas, DMAc), kuriame junginys **6** gerai tirpsta, tačiau pastebėta, kad švitinimas mikrobangomis turi daug įtakos šiai reakcijai, todėl toliau reakcijos sąlygos bandytos mikrobangų reaktoriuje. Pastebėta, kad geresni rezultatai gaunami naudojant tolueną, todėl toliau naudotas šis tirpiklis keičiant reakcijos temperatūrą. Geresni rezultatai buvo gauti 6 reakcijos metu (1 lent.), tačiau po reakcijos vis tiek likdavo nesureagavusių pradinių medžiagų bei susidarydavo

tiek mono- tiek dipakeisti biarilų dariniai. Kadangi naudoto ligando tri-*tret*-butilfosfino ($P(t\text{-Bu})_3$) virimo temperatūra yra 102 – 103 °C, katalitinio komplekso stabilumas gali gerokai sumažėti esant 250 °C temperatūrai. Todėl buvo pasirinktas kitas, aukštoje temperatūroje stabilus ligandas XPhos (lydymosi temperatūra (T_m) 187 – 190 °C), su kuriuo buvo gautas tikslinis produktas (išeiga 64 %).

Junginį **11** (16 pav.) bandyta susintetinti panašiu būdu kaip ir junginį **9** (2 lent.), tačiau pradinis junginys **5** (14 pav.) pasižymi geru tirpumu tik karštame dioksane, DMAc ir DMF. 4 reakcijos metu (2 lent.) susidarė tik monopakeistas bifenilas, tačiau padidinus temperatūrą ir švitinant mikrobangomis pradinės medžiagos liko nesureagavusios (5 reakcija, 2 lent.), todėl DMF buvo pakeistas dioksanu ir stebėta reakcija aukštoje temperatūroje (6 reakcija, 2 lent.). Šios reakcijos metu taip pat buvo gautas monopakeistas bifenilo darinys, tačiau buvo viršytas aparatūros leistinas slėgis, kas rodo, jog reakcijos sąlygos nėra tinkamos. Kadangi išbandytomis sąlygomis (2 lent.) nepavyko gauti dipakeisto bifenilo darinio, nuspręsta naudoti kitą sintezės kelią (16 pav.). Junginys **10** buvo gautas brominant junginį **7** į keturias aktyvias karbazolo padėtis naudojant tirpiklį *N*-metil-2-pirolidoną (NMP) bei NBS. Toliau naudota jau išbandyta cianogrupės prijungimo metodika ir gautas junginys **11** (produkto išeiga 30 %).

2 lentelė. **11** junginio sintezės sąlygos

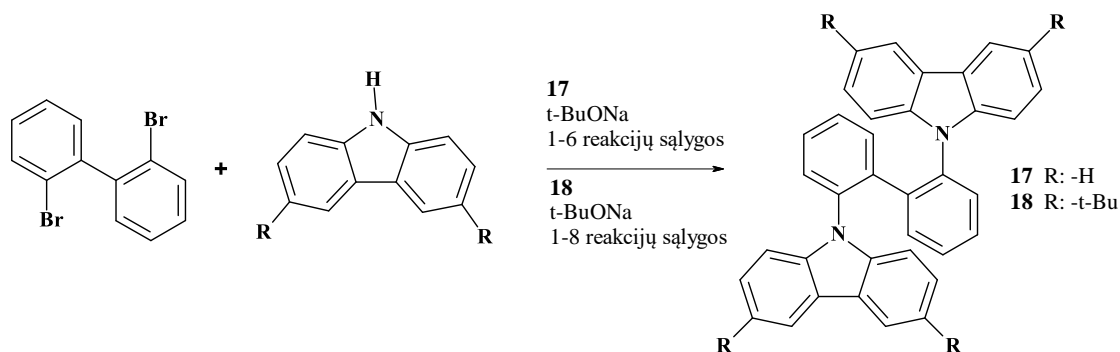
Reakcijos sąlygos	Tirpiklis	T, °C	Reakcijos trukmė, val.	Kaitinimo būdas	Ligandas	Susidariusių produktų skaičius	Tikslinio produkto išeiga, %
1	Toluenas	100	24	Įprastas	$P(t\text{-Bu})_3$	-	-
2	Toluenas	250	0,5	Mw	$P(t\text{-Bu})_3$	-	-
3	Toluenas	250	0,5	Mw	XPhos	-	-
4	DMF	150	4	Įprastas	XPhos	1	-
5	DMF	250	0,5	Mw	XPhos	-	-
6	Dioksanas	250	0,5	Mw	XPhos	1	-



16 pav. Junginio **11** sintezės schema

3.3. 2,2'-pakeistų bifenilo darinių sintezė Buchwald-Hartwig'o metodu

Sintetinant labiau erdviškai suvaržytus 2,2'-pakeisto bifenilo darinius (17 pav., 3 ir 4 lent.) iš pradžių buvo bandyta pritaikyti tokias pačias sintezės sąlygas kaip ir 3,3'-izomerams gauti (7-9 junginiai). Buvo naudota paladžio katalizė keičiant katalizatorių, ligandą bei tirpiklį, tačiau po vykdytų reakcijų reakcijos mišinyje likdavo tos pačios pradinės medžiagos nesusidarant naujiems produktams (3 lent. 1-3 reakcijų sąlygos).



17 pav. 2,2'-pakeistų bifenilo junginių sintezės schema Buchwald-Hartwig'o metodu

Taip pat buvo išbandytos junginio **9** sintezės sąlygos perkaitinant tolueną mikrobangų reaktoriuje, tačiau jokių susidariusių produktų nebuvo užfiksuota. Kadangi C-N ryšį galima suformuoti naudojant vario katalizatorius [80], buvo išbandytas ir šis metodas (3 lent. 5-6 reakcijų sąlygos). Čia naudotas vario jodidas bei fenantrolinas švelnesnėmis sąlygomis naudojant tolueną ir kaitinant iki 100 °C. Kadangi reakcijos sąlygos buvo netinkamos, išbandytos ne tokios švelnios ir labiau įprastos variu katalizuojamų reakcijų sąlygos (naudotas NMP 200 °C švitinant mikrobangomis). Tačiau pritaikius ir griežtesnes reakcijos sąlygas norimų produktų nebuvo gauta.

3 lentelė. Junginio **17** sintezės sąlygos

Reakcijos sąlygos	Tirpiklis	T, °C	Reakcijos trukmė, val.	Kaitinimo būdas	Katalizatorius ir ligandas	Susidariusių produktų skaičius
1	Toluenas	100	24	Įprastas	Pd ₂ (dba) ₃ ir P(<i>t</i> -Bu) ₃	-
2	Toluenas	100	24	Įprastas	Pd ₂ (OAc) ir P(<i>t</i> -Bu) ₃	-
3	DMF	150	24	Įprastas	Pd ₂ (OAc) ir P(<i>t</i> -Bu) ₃	-
4	Toluenas	250	0,5	Mw	Pd ₂ (dba) ₃ ir XPhos	-
5	Toluenas	100	24	Įprastas	CuI ir fenantrolinas	-
6	NMP	200	1	Mw	CuI ir fenantrolinas	-

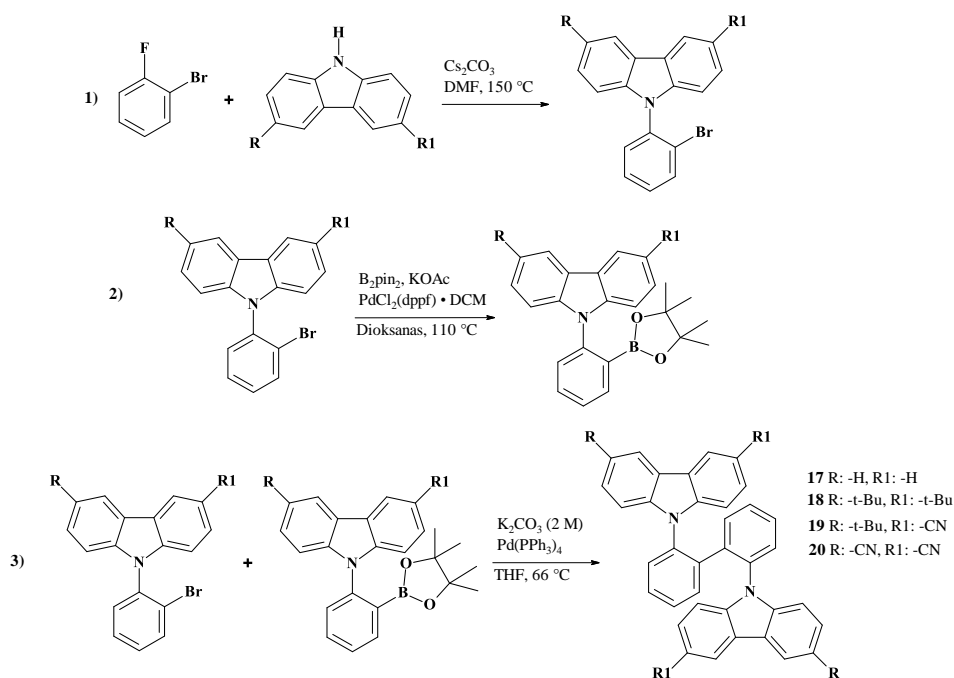
Sintetinant junginį **18** buvo taikyta tik paladžiu katalizuojamų reakcijų sąlygos keičiant tirpiklį, temperatūrą, kaitinimo būdą bei katalizatorių su ligandu (4 lent.), tačiau analogiškų 2,2'-pakeistų bifenilo darinių tokiu būdu nepavyko gauti dėl galimai netinkamos erdviškai suvaržytoms struktūroms katalitinės sistemos.

4 lentelė. Junginio 18 sintezės sąlygos

Reakcijos sąlygos	Tirpiklis	T, °C	Reakcijos trukmė, val.	Kaitinimo būdas	Katalizatorius ir ligandas	Susidariusių produktų skaičius
1	Toluenas	100	24	Įprastas	Pd ₂ (dba) ₃ ir P(<i>t</i> -Bu) ₃	-
2	Toluenas	100	24	Mw	Pd ₂ (OAc) ir XPhos	-
3	Toluenas	250	0,5	Mw	Pd ₂ (dba) ₃ ir XPhos	-
4	Dioksanas	250	0,5	Mw	Pd ₂ (dba) ₃ ir XPhos	-
5	Dioksanas	250	0,5	Mw	Pd ₂ (dba) ₃ ir SPhos	-
6	Dioksanas	250	0,5	Mw	Pd(PPh ₃) ₄	-
7	Dioksanas	100	24	Įprastas	PdCl ₂ (dppf)	-
8	Dioksanas	100	24	Įprastas	PdCl ₂ (dppf) • DCM	-

3.3.1. 2-pakeisto (9-karbazolil)benzeno darinių sintezė

Naudojant 2,2'-dibrombifenilą ir karbazolą bei junginį **1** kaip pradines medžiagas nebuvo atrastos tinkamos sąlygos norimiems produktams gauti (3 ir 4 lentelės), todėl nuspręsta išbandyti kitą sintezės kelią (18 pav.).

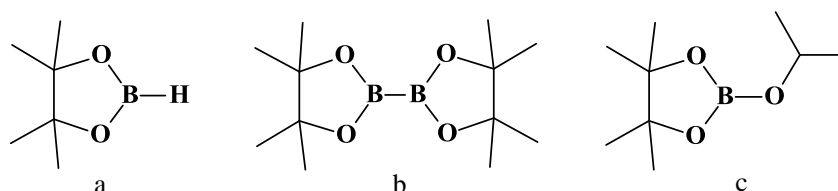


18 pav. 2,2'-pakeistų bifenilo darinių sintezės schema

2,2'-pakeistiems bifenilo dariniams gauti šiuo metu naudojama paladžio katalizė Buchwald-Hartwig'o [79] arba Suzuki Miyaura metodu [68], vario chemija [77]. Šiame darbe nuspręsta remtis Suzuki-Miyaura metodu ir tarpiniai junginiai **12** – **15** gauti nukleofilinio pakeitimo metodu nenaudojant metalų katalizatorių [69]. Toliau gauti junginiai naudoti atitinkamų borolanų sintezei, kurie vėliau panaudoti tiksliniams 2,2'-pakeistiems bifenilo dariniams gauti.

3.3.2. Boro rūgščių / esterių sintezė

Organinės boro rūgštys ir esteriai sintetinami dviem pagrindiniais būdais: naudojant paladžio katalizatorius [72] arba ličio darinius. Tačiau naudojant antrąjį variantą reikalinga žema temperatūra (iki $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$), taip pat ribotas tirpiklių pasirinkimas, todėl šis būdas ne visoms medžiagoms tinkamas. Šiame darbe išbandyti abu būdai bei naudoti skirtingi borolanai (19 pav. a – 4,4,5,5,-tetrametil-1,3,2-dioksaborolanas, b – diboro rūgšties pinakolesteris, c – 2-izopropoksi-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolanas), tačiau dažniau naudota paladžio katalizė dėl blogo **13-15** junginių tirpumo.



19 pav. Boro junginiai, naudoti boro darinių su karbazolo fragmentu sintezei

5 lentelė. Boro darinių su karbazolo fragmentu sintezės sąlygos

Reakcijos sąlygos / literatūros šaltinis	Naudotas boro junginys	Tirpiklis	T, $^{\circ}\text{C}$ / reakcijos trukmė, val.	Bazė	Katalizatorius ir ligandas / litinimo agentas	Susidariusių produktų skaičius	Tikslinio produkto išeiga, %
1 / [81]	c	THF	-80 / 24	-	n-BuLi	2	30
2	a	THF	100 / 12	TEA	$\text{Pd}(\text{PPh}_3)_4$	2	40
3	a	Dioksanas	80 / 12	TEA	$\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$	2	40
4	b	DMF	80 / 16	KOAc	$\text{PdCl}_2(\text{dppf})$	-	-
5	b	Dioksanas	110 / 20	KOAc	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ir XPhos	-	-
6	b	Dioksanas	250 / 0,5	KOAc	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ir XPhos	-	-
7	b	Dioksanas	80 / 24	KOAc	$\text{Pd}_2(\text{dba})_3$ ir PCy ₃	-	-
8 / [72]	b	Dioksanas	80 / 24	KOAc	$\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{DCM}$	2	70

Pirmiausia sintetinant junginį **16** buvo išbandyta sintezė naudojant ličio darinį (n-BuLi) su boro dariniu (19 pav. c) ir pastebėta, kad didelę įtaką produkto susidarymui turėjo ličio darinio tirpalo lašinimo greitis į reakcijos mišinį – 30 % produkto išeiga gauta tik tada, kai 2 ml n-BuLi (2,5 M heksane) buvo lašinta per 25-30 min. Tokia lašinimo greičio įtaka reakcijos efektyvumui gali būti paaiškinama tuo, kad ličio darinys yra labai reaktyvus ir net mažas jos kiekis gali pakelti reakcijos mišinio temperatūrą, o tai riboja sklandų reikiamos druskos susidarymą. Taip pat pastebėta, kad bandytų reakcijų metu (5 lent. 1-3 ir 8 reakcijų sąlygos) susidarydavo ne tik tikslinis boro junginys, bet ir šalutinis junginys – 9-fenilkarbazolas. Tai reiškia, jog bromo atomo pakeitimas ličio atomu vykdavo gerai, tačiau boro junginio fragmentui dėl erdvinių trukdžių buvo sunku pakeisti ličio atomą. Iš 5 lentelės matyti, kad geriausios sąlygos junginiui **16** gauti buvo naudojant $\text{PdCl}_2(\text{dppf}) \cdot \text{DCM}$ katalizatorių (5 lent., 9 reakcija), todėl tokios pat reakcijos sąlygos [72] buvo naudotos su junginiais **13-15** siekiant gauti atitinkamus boro esterius. Tačiau šių reakcijų metu pavykdavo gauti tik

fenilkarbazolo darinius, kas rodo, jog bromo atomo pakeitimas vykdavo, tačiau keitimas boro dariniu buvo neefektyvus galimai dėl 2,2'- padėties bei erdviškai didelio prijungiamo boro rūgšties esterio.

3.3.3. 2,2'-bifenilo darinių sintezė naudojant nikelio arba paladžio katalizę

Iš 5 lentelės (8 reakcijos sąlygos) matyti, jog pavyko susintetinti junginį **16** paladžio katalizuojamos reakcijos metodu. Todėl junginys **17** gautas Suzuki-Miyaura būdu naudojant junginius **12** ir **16** kaip pradines medžiagas (18 pav., 6 lent. 1 reakcijos sąlygos, produkto išeiga 22 %).

Kadangi kitų 2-pakeisto (9-karbazolil)benzeno darinių nepavyko susintetinti, buvo nuspręsta pasitelkti kitą sintezės būdą. Tradiciniu Ullmann'o metodu galima gauti simetrinius biarilus naudojant arilhalidus [82], tačiau geriausių rezultatų pasiekta naudojant jodintus arenus. Simetrinius biarilus taip pat galima gauti ir taikant paladžio katalizę naudojant jodintus arenus [83]. 2,2'-bifenilo dariniams gauti taip pat galima naudoti vario ir ličio darinius [77], tačiau čia naudojamas gerokai reaktyvesnis (kartu ir pavojingesnis) ličio darinys, todėl nuspręsta naudoti nikelio katalizę (Yamamoto kopuliavimo reakciją) [60].

6 lentelė. 2,2'-darinių sintezės sąlygos naudojant nikelio arba paladžio katalizę

Reakcijos sąlygos	Naudotas junginys/-iai	Tirpiklis	T, °C / reakcijos trukmė, val.	Kaitinimo būdas	Katalizatorius	Susidariusių produktų skaičius	Tikslinio produkto išeiga, %
1	12, 16	THF	66 °C / 24	Įprastas	Pd(PPh ₃) ₄	1	22
2	12	DMF	80 °C / 24	Įprastas	NiCl ₂	-	-
3	12	DMAc	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	1	-
4	12	DMAc	80 °C / 24	Įprastas	NiCl ₂	1	-
5	13	DMAc	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	-	-
6	13	Toluenas	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	-	-
7	13	Toluenas 20 % / DMF 80 %	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	-	-
8	13	DMAc	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	-	-
9	14	DMAc	80 °C / 24	Įprastas	NiCl ₂	1	-
10	14	DMAc	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	2	-
11	15	DMAc	80 °C / 24	Įprastas	NiCl ₂	-	-
12	15	DMAc	80 °C / 6	Mw	NiCl ₂	1	-

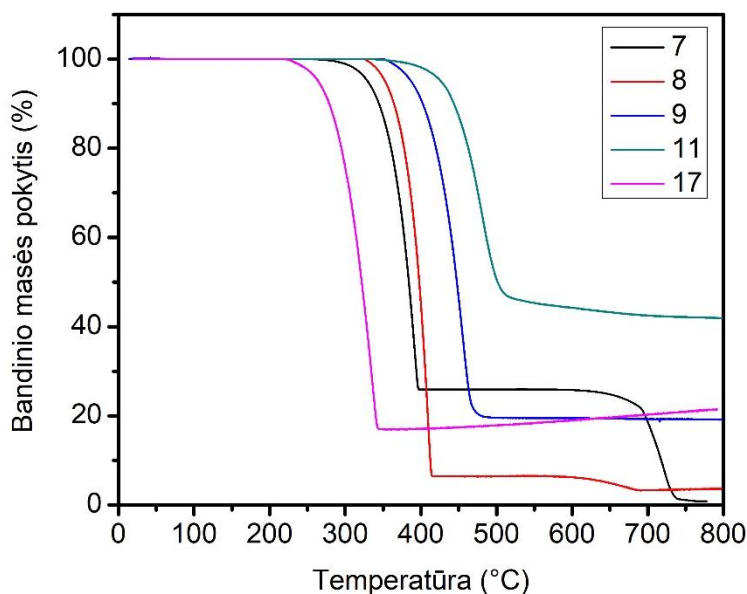
Naudojant 2 reakcijos sąlygas (6 lent.) pradinės medžiagos liko nesureagavusios, todėl buvo nuspręsta pakeisti tirpiklį į DMAc, kuris geriau tirpina pradines medžiagas bei palyginti reakcijos sąlygas esant įprastam kaitinimui ir švitinimui mikrobangomis (2 ir 3 reakcijų sąlygos). Tačiau po šių reakcijų buvo gautas tik 9-fenilkarbazolas. Toks gautas produktas rodo, jog reakcijos metu junginio **12** molekulė prisijungė prie nikelio-ligandų komplekso (ArNi(II)L₂) pakeisdama bromo atomą, tačiau nevyko kiti šio ciklo etapai: 1) nevyko trečiojo ligando prijungimas arba 2) trečiojo ligando prijungimas įvyko, tačiau antroji junginio **12** molekulė nepakeitė susidariusio ArNi(II)L₃ komplekso ligando. Tokiu atveju ArNi(II)L₂ kompleksas nėra stabilus ir nuo jo atskyta 9-fenilkarbazolas. Taip pat buvo tikrinta kitų tirpiklių įtaka reakcijos sąlygoms (6 lent. 6 ir 7 reakcijų sąlygos) remiantis

šaltiniu [60], tačiau po reakcijos pradinės medžiagos liko nesureagavusios. Kadangi toluenas bei DMF prasčiau tirpina pradines medžiagas, tolesnėse reakcijose buvo naudotas DMAc. 9 reakcijos metu susidarė 9-fenil-3-ciano-6-(*tert*-butil)-9*H*-karbazolas, kas rodo, jog vyko analogiškas procesas kaip ir 3, 4 reakcijų metu. 10 reakcijos metu susidarė ne tik 9-fenil-3-ciano-6-(*tert*-butil)-9*H*-karbazolas, bet ir junginys **5**. Tai vėl rodo, jog reakcijos metu įvyko tik pirmoji ciklo stadija, o švitinant mikrobangomis galėjo įvykti daugiau pašalinių reakcijų nei kaitinant įprastu būdu, kuomet buvo nutrauktas ryšys tarp karbazolo N ir fenilo C atomų. Šiuo atveju reiktų išsiaiškinti kokie kompleksai susidaro reakcijų metu ir keisti ligandus arba jų santykį.

3.4. Di(*N*-karbazolil)bifenilų darinių terminės savybės

Siekiant įvertinti susintetintų di(*N*-karbazolil)bifenilų (**7** – **9**, **11** ir **17**) galimybes būti pritaikytiems organinės elektronikos prietaisuose, buvo ištirtos šių medžiagų terminės, elektrocheminės ir fotofizikinės savybės.

Atlikus medžiagų **7** – **9**, **11** ir **17** termogravimetrinę analizę (TGA), buvo įvertintas jų terminis stabilumas. Iš grafiko 20 pav. ir 7 lent. apibendrintų TGA rezultatų galima pastebėti, kad bandinių **7**, **8** ir **17** masė pradeda mažėti virš šių medžiagų lydymosi temperatūrų (žr. 2.3 poskyryje arba 7 lent.), taigi greičiausiai vyksta jų lydalu garavimas. Sąlyginai nedidelis (iki 20–30%) anglies likutis rodo, kad šalia garavimo vyksta ir cheminės destrukcijos procesai. Didžiausia 5% masės nuostolių temperatūra (T_D) pasižymėjo junginiai **9** ir **11** (atitinkamai 387 ir 426 °C). Tai greičiausiai yra nulemta jų struktūroje esančių stipriai polinių cianograpių, sustiprinančių tarpmolekulinę sąveiką. Mažiausia T_D pasižymėjo 2,2'-pakeistas bifenilo darinys **17** (264 °C), nors jo 3,3'-izomero (**7**) T_D yra pastebimai didesnė (329 °C). Didesnė junginio **8** T_D (352 °C) gali būti nulemta šiek tiek didesnės molekulinės masės dėl prijungtų *t*-Bu pakaitų. Reiktų paminėti, kad nepavyko užfiksuoti medžiagų **9** ir **11** lydymosi temperatūrų (T_m) kapiliare: junginio **9** bandinys ties 200 °C ima tamsėti, kas greičiausiai susiję su medžiagos irimu. Junginys **11** kapiliare neišsilydė iki 360 °C, tačiau jo T_m nepavyko užfiksuoti ir DSK metodu kaitinant iki 450 °C. Todėl greičiausiai šių medžiagų TGA masės nuostoliai yra susiję tik su jų terminiu skilimu.

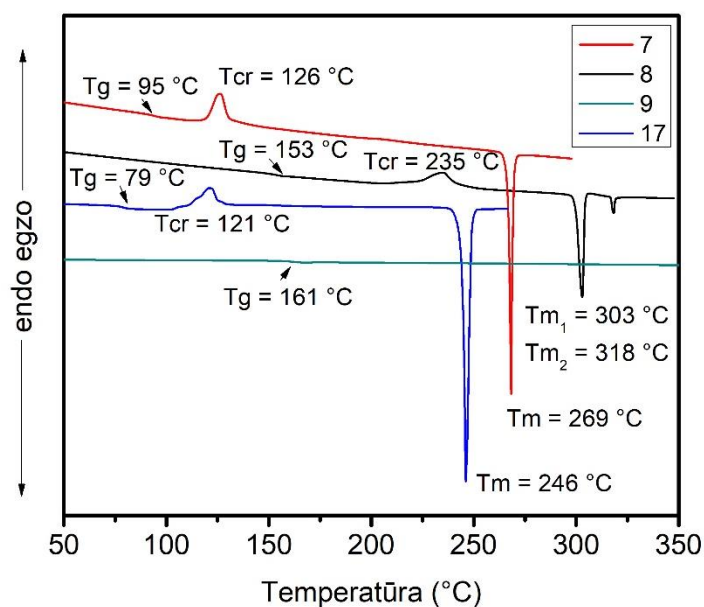


20 pav. Junginių **7** – **9**, **11** ir **17** TGA kreivės. Kaitinimo greitis (10 °C/min)

7 lentelė. Junginių 1-9, 11 ir 17 terminės charakteristikos

Savybės	7	8	9	11	17
T_D	329	352	387	426	264
$T_g, ^\circ\text{C}$	95	153	161	-	79
$T_{cr}, ^\circ\text{C}$	126	235	-	-	121
$T_m, ^\circ\text{C}$	269	303, 318	-	-	246

Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) metodu buvo tiriami šiluminiai medžiagų virsmai. Nustatytos T_m , stiklėjimo (T_g) ir kristalizacijos (T_{cr}) temperatūrų vertės pateiktos 7 lentelėje. 21 pav. pateiktos junginių **7–9** ir **17** antrojo DSC kaitinimo kreivės. Pirmojo DSC kaitinimo metu šios medžiagos išsilydė (aštrios endoterminės smailės ties 269, 303 ir 246 $^\circ\text{C}$), o aušinant jų lydalus susidarė molekuliniai stiklai (kieta amorfinė būseną). Antrojo DSC kaitinimo metu galima pastebėti šių medžiagų stiklų vartimą skysčiais ties 95, 153 ir 79 $^\circ\text{C}$, nors šie signalai yra labai silpni. Kaitinant šiuos lydalus toliau stebima jų kristalizacija (platūs egzoterminiai signalai) tarp T_g ir T_m , o pasiekus T_m medžiagos vėl išsilydo. Junginių **7** ir **17** DSC rezultatai sutampa su literatūroje rasta duomenimis [68]. Bandinio **9** lydymosi ir kristalizacijos signalų pastebėta nebuvo, tačiau užfiksuota jo T_g ties 161 $^\circ\text{C}$. Remiantis tokiais rezultatais galima padaryti išvadą, kad junginys **9** buvo išskirtas amorfinės būsenos ir šios medžiagos polinkis kristalizuotis yra mažesnis negu kitų šios serijos junginių. Tam gali turėti įtakos ir jo asimetrinė struktūra, kuomet karbazolo fragmente yra du skirtingi (ciano- ir *t*-Bu) pakaitai. Tuo tarpu medžiagos, kurių sandaroje yra pakaitų neturintys (**7** ir **17**) arba simetriškai pakeisti (**8**) karbazolo fragmentai, pasižymi didesne molekuline simetrija, kuri nulemia ir didesnę jų polinkį kristalizuotis. Junginio **11**, turinčio keturis cianopakaitus, nei T_m , nei T_g , nei T_{cr} užfiksuotos nebuvo. Ši medžiaga lydosi esant labai aukštai (>400 $^\circ\text{C}$) temperatūrai ir greičiausiai kartu vyksta jos cheminis skilimas – šią prielaidą palaiko ir prieš tai aptarti TGA rezultatai.



21 pav. Tikslinių junginių diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreivės

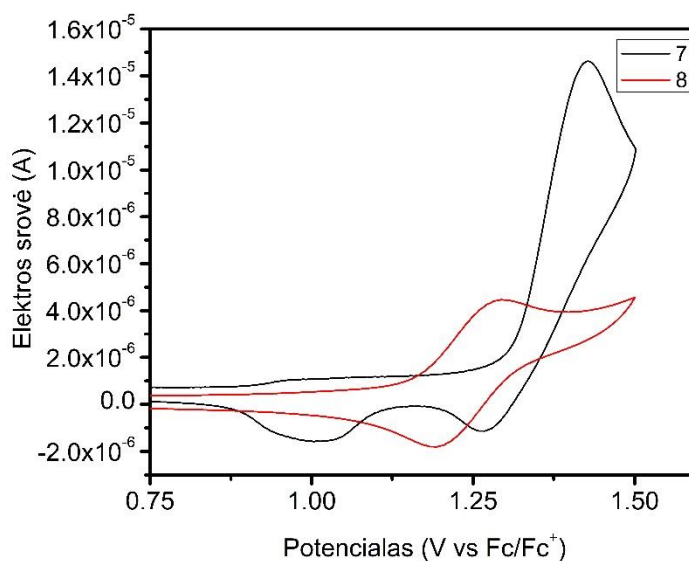
3.5. Di(*N*-karbazolil)bifenilo darinių elektrocheminės savybės

Ciklinės voltamperometrijos matavimai buvo atlikti siekiant įvertinti medžiagų oksiduotos/redukuotos būsenos (jonradikalų) stabilumą ir energetinius lygmenis (jonizacijos potencialą, giminingumą elektronui). Šie parametrai yra svarbūs konstruojant elektronikos prietaisus, kadangi efektyvi krūvio pernaša ir energijos perdava galima tikrai esant suderintiems skirtingų medžiagų energetiniams lygmenims.

22 pav. pateiktos junginių **7** ir **8** voltamperogramos. Junginio **8**, kuriame aktyvios karbazolo fragmento padėtys yra užblokuotos *t*-Bu, oksidacija laikoma grįžtama, kadangi jo redokso kreivė yra simetriška. Tai reiškia, kad būdama oksiduotos būsenos (netekusi vieno arba kelių elektronų) molekulė išlieka stabili ir mažinant potencialą vėl redukuojasi (prisijungia elektronus) grįždama į elektriškai neutralią būseną chemiškai nepakitusi. Tuo tarpu junginys **7**, kuriame karbazolo fragmentai pakaitų neturi, pasižymi negrįžtama oksidacija dėl nestabilių karbazolo jonradikalų [84]. Asimetrinė redokso kreivė rodo, kad vyko cheminiais procesai, susidarant naujiems junginiams.

Be junginio **8** redokso grįžtamumu dar pasižymi junginiai **9** ir **17**: pirmuoju atveju aktyvios karbazolo fragmento padėtys yra užblokuotos ciano- ir *t*-Bu pakaitais, antruoju atveju jokių pakaitų karbazolo fragmentuose nėra, tačiau sąlyginis šios medžiagos stabilumas gali būti nulemtas savitos erdviškai suvaržytos molekulinės geometrijos (karbazolo fragmentai prijungti 2,2'-bifenilo padėtyse). Junginys **11** nėra elektrochemiškai stabilus, nors jame visos aktyvios karbazolo fragmento padėtys taip pat užblokuotos cianopakaitais. Negrįžtamai junginio **11** oksidacijai šiuo atveju gali turėti įtakos jo išskirtinai didelis oksidacijos potencialas ir dėl to galimos šalutinės reakcijos su tirpikliu ir/arba pagalbiniu elektrolitu CV matavimo metu.

Kaip ir buvo galima tikėtis, didžiausiu jonizacijos potencialu pasižymi junginiai su cianogrupėmis, kai tuo tarpu silpnai donoriniai *t*-Bu pakaitai įtakos beveik neturi (8 lent.). Remiantis CV ir absorbcijos spektrų duomenimis buvo apskaičiuotos ir jonizacijos potencialo (IP_{CV}), energetinių lygmenų tarpas (E_g) bei giminingumo elektronui (EA) vertės [85], kurios taip pat pateiktos 8 lentelėje.



22 pav. 7 ir 8 junginių voltamperogramos

Kad matrica efektyviai perduotų energiją emiteriui, emiterio energetinių lygmenų tarpas (E_g) turi patekti į matricos E_g , t. y. turi būti išpildyta tokia sąlyga, kad emiterio IP turi būti mažesnis, o EA

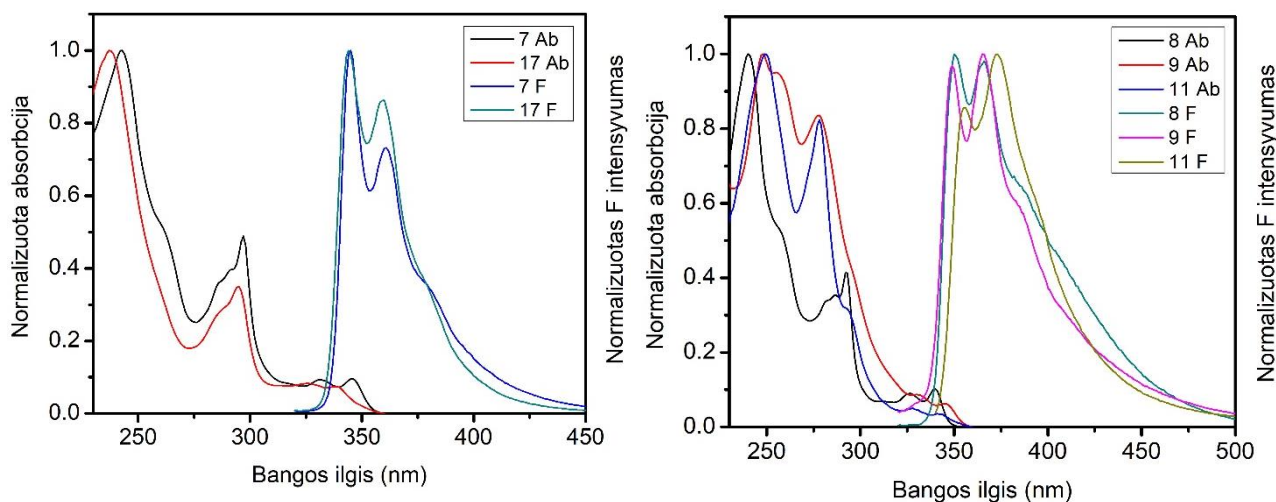
didesnis negu matricos. Mėlynai šviečiančių TADF emiterių 5CzPN ir 2CzPN literatūroje pateiktos HOMO (kas iš esmės atitinka IP) ir LUMO (atitinka EA) vertės yra atitinkamai: 6,29 ir 3,44 eV [86]; 5,8 ir 3,0 eV [87]. Iš 8 lentelėje pateiktų duomenų matyti, kad junginys **11**, kurio IP yra ~6,3 eV galėtų būti efektyvi matrica 5CzPN emiteriui. Tuo tarpu matricomis 2CzPN emiteriui tinka iš esmės visos aptariamoms medžiagos.

8 lentelė. 7-9, 11 ir 17 junginių fizikinės savybės

Junginys	Absorbcijos smailės, nm / E _g , eV	Oksidacijos potencialas Fc atžvilgiu, V / IP _{cv} vertė, eV / EA, eV	Fluorescencijos smailės, nm /	Fosforescencijos smailės, nm / E _T , eV
7	242, 296, 345 / 3,57	1,269 / 5,9 / 2,33	345, 361	431, 444, 476, 504 / 2,92
8	240, 293, 339 / 3,49	1,248 / 5,8 / 2,31	344, 360	417, 445, 471 / 2,97
9	247, 277, 345 / 3,49	1,485 / 6,16 / 2,67	350, 366	441, 469 / 2,94
11	249, 278, 341 / 3,49	1,64 / 6,32 / 2,83	356, 373	457, 534 / 2,94
17	237, 294, 338 / 3,53	1,12 / 5,78 / 2,25	349, 365	413, 442, 467 / 3,00

3.6. Di(*N*-karbazolil)bifenilo darinių fotofizikinės savybės

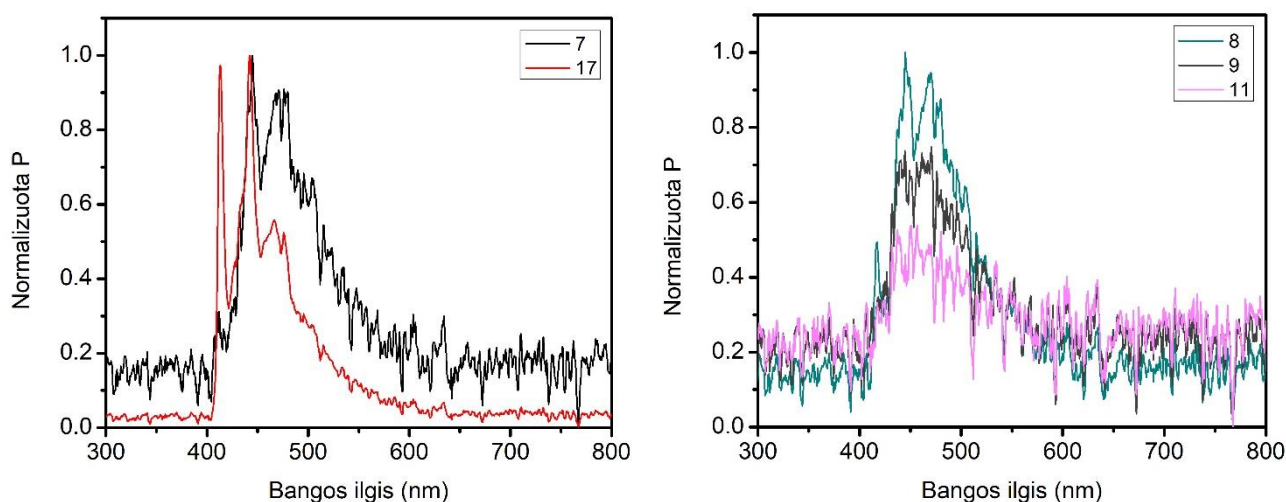
Aptariamų medžiagų absorbcijos (Ab) smailės, esančios 294 – 296 nm (23 pav.) priskiriamos karbazolo fragmento π - π^* šuoliams, o mažesnio intensyvumo smailės ties 338 – 345 nm priskiriamos karbazolo ir bifenilo fragmentų π - π^* šuoliams. Pastaroji sritis yra labai gerai išreikšta junginio CBP (5 pav.) absorbcijos spektre [68], kuriame karbazolo fragmentai sujungti per bifenilo 4,4'- arba *para*-padėtis. Tai rodo, jog šie skirtumai susidaro dėl skirtingų prijungimo padėčių. Tačiau 3,3'- ir 2,2'- pakeitimo atveju (atitinkamai junginiai **7** ir **17**) tiek absorbcijos, tiek fluorescencijos spektrų skirtumai yra neesminiai.



23 pav. Junginių 7 – 9, 11 ir 17 praskiestų THF tirpalų absorbcijos ir fluorescencijos spektrai

Pakaitų karbazolo fragmentuose įtaka ypač aiškiai matyti iš absorbcijos smailių 240 – 290 nm srityje (23 pav.). Junginio su *t*-Bu pakaitais (**8**) absorbcijos spektras panašus į jau aptartų **7** ir **17**, tuo tarpu junginių **9** ir **11** absorbcija šioje srityje suintensyvėja, o smailės pasislenka į trumpesnių bangų pusę dėl junginiuose esančių cianogrūpių. **8**, **9** ir **11** junginių fluorescencijos spektrai yra labai panašūs ir šiek tiek pasislinkę į ilgesnių bangų pusę lyginant su pakaitų neturinčiais **7** ir **17**.

Tuo tarpu **7** ir **17** junginių fosforescencijos spektruose (24 pav.) pastebimi tam tikri skirtumai. Pirmiausia, 2,2'-pakeisto darinio fosforescencijos smailės yra geriau išreikštos lyginant su 3,3'-izomeru. Tai ypač aiškiai matosi lyginant didžiausios energijos smailes ties 410 nm: **17** junginio atveju ši smailė (413 nm) yra labai ryški ir iš jos lengva nustatyti tripletinės būsenos energiją (E_T), kuri yra 3,00 eV (8 lent.). **7** junginio fosforescencija registruojama sunkiau, todėl didesni aparatūros triukšmai ir sunku įvertinti ar mažo intensyvumo signalas ties 412 nm priklauso pačiai medžiagai. Todėl **7** junginio E_T buvo apskaičiuota pagal fosforescencijos spektro pradžia, nustatytą liestiniu metodu (424 nm), o jos vertė yra 2,92 eV (8 lent.). Abiejų izomerų mažesnės energijos fosforescencijos smailės (ties 440 ir 470 nm) yra pakankamai aiškiai išreikštos, tačiau skiriasi jų santykinis intensyvumas: junginys **7** intensyviau spinduliuoja ilgesnių bangų srityje. Tokius fosforescencijos spektrų skirtumus galima paaiškinti labiau suvaržyta **17** junginio molekuline struktūra lyginant su **7** junginiu. Kadangi 2,2'- padėtyse esantys karbazolo fragmentai turi mažiau laisvės suktis apie C–N ryšį, **17** molekulė turi mažiau vibracinių polygmenių, per kuriuos prarandama dalis sužadavimo energijos. Dėl to šio junginio fosforescencijos smailės yra labiau išreikštos, o emisija mažiau išplitusi į ilgesnių bangų sritį, kas yra būdingiau jo izomerui – junginiui **7** [68].



24 pav. Junginių **7 - 9, 11** ir **17** praskiestų THF tirpalų 77 K fosforescencijos spektrai

Bifenilo darinių su skirtingais karbazolo fragmentais fosforescencijos spektrai taip pat yra panašūs (24 pav.): šių medžiagų emisija iš tripletinės būsenos prasideda ties 420 nm, o tai atitinka $\sim 2,95$ eV tripletinę energiją (8 lent.). Deja, šių darinių, kaip ir pakaitų neturinčio **7** fosforescencija yra silpna ir sunkiai registruojama. Junginio **8** didžiausios energijos fosforescencijos smailė ties 417 nm yra pakankamai aiškiai išreikšta, tačiau cianogrupes turinčių darinių spektruose šių smailių nematyti. Junginių **8** ir **9** fosforescencijos spektruose taip pat galima išskirti dvi mažesnės energijos smailes ties 440–445 ir 470 nm, tačiau keturias cianogrupes turinčio junginio **11** atitinkamą spektrą galima apibūdinti tik kaip spinduliavimą 430–500 nm srityje.

Išvados

1. Pritaikius švitinimą mikrobangomis ir parinkus tinkamą tirpiklį buvo efektyviai modifikuota aromatinių nitrilų sintezės iš arilbromidų (Rosenmund-von Braun) metodika: reakciją vykdant 200 °C temperatūroje *N*-metil-2-pirolidone jos trukmė sumažinta nuo 70 iki 4 val. nesumažėjant produkto išeigai (3-ciano-6-*tert*-butil-9*H*-karbazolo išeiga – 95%).
2. Aromatinių nitrilų išeiga mažėja didėjant cianopakaitų skaičiui molekulėje (nuo 95% esant vienai cianogrupei iki 30% esant keturioms).
3. Buchwald-Hartwig metodas (katalizė naudojant paladžio organinius kompleksus) taikant įprastinį šildymą (~100 °C) atmosferos slėgyje pasirodė netinkamas gauti 3,3'-bis(karbazol-9-il)bifenilo dariniams iš cianopakaitus turinčių 9*H*-karbazolo darinių ir 3,3'-dibrombifenilo. Cianopakaitus turintys tiksliniai produktai buvo gauti tik esant aukštai temperatūrai (200 – 250 °C) uždarame inde švitinant mikrobangomis.
4. 2,2'-pakeistų bifenilo darinių (išskyrus 2,2'-bis(karbazol-9-il)bifenilą) nepavyko gauti nė vienu iš 3,3'-pakeistiems dariniams tikusių metodų. 2,2'-pakeitimo atveju esant didesniems erdviniams trukdžiams taikytinos kitokios katalitinės sistemos, kurių šio darbo metu atrasti nepavyko.
5. Susintetinti nauji 3,3'-bis(karbazol-9-il)bifenilo dariniai, turintys *tert*-butil- ir cianopakaitus karbazolo fragmentuose, pasižymi aukštomis (iki 160°C) stiklėjimo temperatūros vertėmis ir didele (arti 3 eV) tripletine energija. Cianopakaitus turintys dariniai taip pat pasižymi didelėmis (>6 eV) jonizacijos potencialo vertėmis. Dėl tokio savybių rinkinio šios medžiagos gali būti efektyvios energijos perdavimo matricos mėlynos šviesos spinduoliams organiniuose šviesos dioduose.

Literatūros sąrašas

1. KULKARNI, A. P. ir kiti. Electron Transport Materials for Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2004, vol. 16, no. 23, pp. 4556–4573. ISSN 0897-4756.
2. HUNG, L. . and CHEN, C. Recent progress of molecular organic electroluminescent materials and devices. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2002, vol. 39, no. 5–6, pp. 143–222. ISSN 0927796X.
3. LICHTMAN, J. W. and CONCHELLO, J.-A. Fluorescence microscopy. *Nature Methods*. 2005, vol. 2, no. 12, pp. 910–919. ISSN 1548-7091.
4. TANG, C. W. and VANSLYKE, S. A. Organic electroluminescent diodes. *Applied Physics Letters*. 1987, vol. 51, no. 12, pp. 913–915. ISSN 0003-6951.
5. BALDO, M. A. ir kiti Highly efficient phosphorescent emission from organic electroluminescent devices. *Nature*. 1998, vol. 395, no. 6698, pp. 151–154. ISSN 0028-0836.
6. UOYAMA, H. ir kiti. Highly efficient organic light-emitting diodes from delayed fluorescence. *Nature*. 2012, vol. 492, no. 7428, pp. 234–238. ISSN 0028-0836.
7. ADACHI, C. ir kiti. Organic electroluminescent device having a hole conductor as an emitting layer. *Applied Physics Letters*. 1989, vol. 55, no. 15, pp. 1489–1491. ISSN 0003-6951.
8. KIDO, J. ir kiti. White light-emitting organic electroluminescent devices using the poly(N - vinylcarbazole) emitter layer doped with three fluorescent dyes. *Applied Physics Letters*. 1994, vol. 64, no. 7, pp. 815–817. ISSN 0003-6951.
9. YE, H. ir kiti. Pyridine-Containing Electron-Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs with Ultralow Operating Voltage and Reduced Efficiency Roll-Off. *Advanced Functional Materials*. 2014, vol. 24, no. 21, pp. 3268–3275. ISSN 1616301X.
10. AHMED, E. ir kiti. New Solution-Processable Electron Transport Materials for Highly Efficient Blue Phosphorescent OLEDs. *Advanced Functional Materials*. 2011, vol. 21, no. 20, pp. 3889–3899. ISSN 1616301X.
11. KIM, G. W. ir kiti. Diphenanthroline Electron Transport Materials for the Efficient Charge Generation Unit in Tandem Organic Light-Emitting Diodes. *Chemistry of Materials*. 2017, vol. 29, no. 19, pp. 8299–8312. ISSN 0897-4756.
12. ZHANG, X. and JENEKHE, S. A. Electroluminescence of Multicomponent Conjugated Polymers. 1. Roles of Polymer/Polymer Interfaces in Emission Enhancement and Voltage-Tunable Multicolor Emission in Semiconducting Polymer/Polymer Heterojunctions. *Macromolecules*. 2000, vol. 33, no. 6, pp. 2069–2082. ISSN 0024-9297.
13. JHULKI, S. and MOORTHY, J. N. Small molecular hole-transporting materials (HTMs) in organic light-emitting diodes (OLEDs): structural diversity and classification. *Journal of Materials Chemistry C*. 2018, vol. 6, no. 31, pp. 8280–8325. ISSN 2050-7526.
14. BELL, J. H. ir kiti. Surface pressure measurements using luminescent coatings. *Annual Review of Fluid Mechanics*. 2001, vol. 33, no. 1, pp.155–206. 83122001ISSN 0066-4189.
15. LAKOWICZ, J. R. *Principles of fluorescence spectroscopy*. III leidimas, Springer. 2006 ISSN 00032697.

16. RAJU, L. C. ir kiti. Pressure sensitive paint measurements on a delta-wing in supersonic flow. *The Aeronautical Journal*. 2006, vol. 110, no. 1113, pp. 767–771. ISSN 0001-9240.
17. KIM, K. H. ir kiti. Highly efficient organic light-emitting diodes with phosphorescent emitters having high quantum yield and horizontal orientation of transition dipole moments. *Advanced Materials*. 2014, vol. 26, no. 23, pp. 3844-384. 2014ISSN 15214095.
18. LEE, C. W. and LEE, J. Y. Above 30% external quantum efficiency in blue phosphorescent organic light-emitting diodes using pyrido[2,3-b]indole derivatives as host materials. *Advanced Materials*. 2013, vol. 25, no. 38, pp. 5450-5454. 2013ISSN 09359648.
19. PARTEE, J. ir kiti. Delayed Fluorescence and Triplet-Triplet Annihilation in Conjugated Polymers. *Physical Review Letters*. 1999, vol. 82, no. 18, pp. 3673–3676. ISSN 0031-9007.
20. ADACHI, C. Third-generation organic electroluminescence materials. *Japanese Journal of Applied Physics*. 2014, vol. 53, no. 6, pp. 060101. ISSN 0021-4922.
21. KONDAKOV, D. Y. ir kiti. Triplet annihilation exceeding spin statistical limit in highly efficient fluorescent organic light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics*. 2009, vol. 106 no. 12, pp. 124510. 2009ISSN 00218979.
22. MONKMAN, A. Photophysics of thermally activated delayed fluorescence. *Highly Efficient OLEDs: Materials Based on Thermally Activated Delayed Fluorescence*. 2017, vol. 5, no. 1, pp. 7931–7958. 425-463. ISSN 012001
23. TAO, Y. ir kiti. Thermally Activated Delayed Fluorescence Materials Towards the Breakthrough of Organoelectronics. *Advanced Materials*. 2014, vol. 26, no. 47, pp. 7931–7958. ISSN 09359648.
24. NISHIMOTO, T. ir kiti. A six-carbazole-decorated cyclophosphazene as a host with high triplet energy to realize efficient delayed-fluorescence OLEDs. *Materials Horizons*. 2014, vol. 1, no. 2, pp. 264-269. 2014ISSN 20516355.
25. TAO, Y. ir kiti. Organic host materials for phosphorescent organic light-emitting diodes. *Chemical Society Reviews*. 2011, vol. 40, no. 5, pp. 2943. 2011ISSN 03060012.
26. CHASKAR, A. ir kiti. Bipolar host materials: A chemical approach for highly efficient electrophosphorescent devices. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, no. 34, pp. 3876-3895. 2011ISSN 09359648.
27. LI, J. ir kiti. Design principles of carbazole/dibenzothiophene derivatives as host material in modern efficient organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*. 2017, vol. 5, no. 28, pp. 6989-6996. 2017ISSN 20507526.
28. WU, M.-F. ir kiti. The Quest for High-Performance Host Materials for Electrophosphorescent Blue Dopants. *Advanced Functional Materials*. 2007, vol. 17, no. 12, pp. 1887–1895. ISSN 1616301X.
29. HO, M.-H. ir kiti. A morphologically stable host material for efficient phosphorescent green and red organic light emitting devices. *Thin Solid Films*. 2008, vol. 517, no. 2, pp. 943–947. ISSN 00406090.
30. XU, X. ir kiti. Synthesis and characterization of a quinoxaline compound containing polyphenylphenyl and strong electron-accepting groups, and its multiple applications in

- electroluminescent devices. *J. Mater. Chem.* 2008, vol. 18, no. 3, pp. 299–305. ISSN 0959-9428.
31. HUNG, W. Y. ir kiti. An ambipolar host material provides highly efficient saturated red PhOLEDs possessing simple device structures. *Physical Chemistry Chemical Physics*. 2008, vol. 10, no. 38, pp. 5822. 2008ISSN 14639076.
 32. IHN, S. G. ir kiti. An Alternative Host Material for Long-Lifespan Blue Organic Light-Emitting Diodes Using Thermally Activated Delayed Fluorescence. *Advanced Science*. 2017, vol. 4, no. 8, pp. 1600502. 2017ISSN 21983844.
 33. LI, W. ir kiti. Bipolar host materials for high-efficiency blue phosphorescent and delayed-fluorescence OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*. 2015, vol. 3, no. 48, pp. 12529-12538. 2015ISSN 20507526.
 34. LI, S. W. ir kiti. Cyanopyrimidine-Carbazole Hybrid Host Materials for High-Efficiency and Low-Efficiency Roll-Off TADF OLEDs. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2018, vol. 10, no. 15, pp. 12930-12936. 2018ISSN 19448252.
 35. LIN, M. S. ir kiti. Incorporation of a CN group into mCP: A new bipolar host material for highly efficient blue and white electrophosphorescent devices. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, no. 31, pp. 16114. 2012ISSN 09599428.
 36. LIN, T.-A. ir kiti. Organic LEDs: Sky-Blue Organic Light Emitting Diode with $\approx 37\%$ External Quantum Efficiency Using Thermally Activated Delayed Fluorescence from Spiroacridine-Triazine Hybrid. *Advanced Materials*. 2016, vol. 28, no. 32, pp. 7029-7029. ISSN09359648.
 37. TSAI, W. L. ir kiti. A versatile thermally activated delayed fluorescence emitter for both highly efficient doped and non-doped organic light emitting devices. *Chemical Communications*. 2015, vol. 51, no. 71, pp. 13662-13665. 2015ISSN 1364548X.
 38. ZENG, W. ir kiti. Achieving Nearly 30% External Quantum Efficiency for Orange–Red Organic Light Emitting Diodes by Employing Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters Composed of 1,8-Naphthalimide-Acridine Hybrids. *Advanced Materials*. 2018, vol. 30, no. 5, pp. 1704961. 2018ISSN 15214095.
 39. BYEON, S. Y. ir kiti. CN-Modified Host Materials for Improved Efficiency and Lifetime in Blue Phosphorescent and Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials and Interfaces*. 2017, vol. 9, no. 15, pp. 13339-13346. 2017ISSN 19448252.
 40. BRAGA, A. A. C. ir kiti. Mechanism of Palladium-Catalyzed Cross-Coupling Reactions. *Computational Modeling for Homogeneous and Enzymatic Catalysis*. 2008, pp. 109–130. .
 41. BALUEVA, A. S. ir kiti. Phosphines: Preparation, reactivity and applications. *Organophosphorus Chemistry*. 2019, vol. 48, no. 19, pp. 1-63. ISSN 17576733
 42. SU, M. and BUCHWALD, S. L. A bulky biaryl phosphine ligand allows for palladium-catalyzed amidation of five-membered heterocycles as electrophiles. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2017, vol. 9, no. 19, pp. 4710-4713. 2012ISSN 14337851.
 43. SURRY, D. S. and BUCHWALD, S. L. Dialkylbiaryl phosphines in Pd-catalyzed amination: A user's guide. *Chemical Science*. 2011, vol. 2, no. 1, pp. 27-50. 2011ISSN 20416520.

44. BIRKHOLZ, M. N. ir kiti. Bite angle effects of diphosphines in C-C and C-X bond forming cross coupling reactions. *Chemical Society Reviews*. 2009, vol. 38, no. 4, pp. 1099-1114. 2009ISSN 03060012.
45. ENGLE, K. M. and YU, J. Q. Developing ligands for palladium(II)-catalyzed C-H functionalization: Intimate dialogue between ligand and substrate. *Journal of Organic Chemistry*. 2013, vol. 78, no. 18, pp. 8927-8955. 2013ISSN 00223263.
46. GUO, S. ir kiti. Efficient synthesis of 2-arylamino substituted pyridinyl nitriles by Buchwald-Hartwig amination. *Tetrahedron Letters*. 2013, vol. 54, no. 25, pp. 3233-3237. 2013ISSN 00404039.
47. DRIVER, M. S. and HARTWIG, J. F. A second-generation catalyst for aryl halide amination: Mixed secondary amines from aryl halides and primary amines catalyzed by (DPPF)PdCl₂. *Journal of the American Chemical Society*. 1996, vol. 118, no. 30, pp. 7217-7218. 1996ISSN 00027863.
48. AUDISIO, D. ir kiti. A convenient and expeditious synthesis of 3-(N-substituted) aminocoumarins via palladium-catalyzed Buchwald-Hartwig coupling reaction. *Tetrahedron Letters*. 2007, vol. 48, no. 39, pp. 6928-6932. ISSN 00404039.
49. VYBORNYYI, O. ir kiti. Scale-up Chemical Synthesis of Thermally-activated Delayed Fluorescence Emitters Based on the Dibenzothiophene-S,S-Dioxide Core. *Journal of Visualized Experiments*. 2017, vol. 3, no. 128, pp 1-5. ISSN 1940-087X.
50. FLECKENSTEIN, C. A. and PLENIO, H. Sterically demanding trialkylphosphines for palladium-catalyzed cross coupling reactions - Alternatives to PtBu₃. *Chemical Society Reviews*. 2010, vol. 39, no 2, pp. 694-711. 2010ISSN 03060012.
51. WALKER, S. D. ir kiti. A rationally designed universal catalyst for Suzuki-Miyaura coupling processes. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2004, vol. 43, no. 14, pp. 1871-1876. 2004ISSN 14337851.
52. BILLINGSLEY, K. L. ir kiti. Palladium-catalyzed borylation of aryl chlorides: Scope, applications, and computational studies. *Angewandte Chemie - International Edition*. 2007, vol. 46, no. 28, pp. 5359-5363. 2007ISSN 14337851.
53. BILLINGSLEY, K. and BUCHWALD, S. L. Highly efficient monophosphine-based catalyst for the palladium-catalyzed Suzuki-Miyaura reaction of heteroaryl halides and heteroaryl boronic acids and esters. *Journal of the American Chemical Society*. 2007, vol. 129, no. 11, pp. 3358-3366. 2007ISSN 00027863.
54. ISHIYAMA, T. ir kiti. Palladium(0)-Catalyzed Cross-Coupling Reaction of Alkoxydiboron with Haloarenes: A Direct Procedure for Arylboronic Esters. *Journal of Organic Chemistry*. 1995 vol. 60, no. 23, pp. 7508 - 7510. 1995ISSN 15206904.
55. MOLANDER, G. A. ir kiti. Palladium-catalyzed, direct boronic acid synthesis from aryl chlorides: A simplified route to diverse boronate ester derivatives. *Journal of the American Chemical Society*. 2010, vol. 132, no. 50, pp. 17701-17703. 2010ISSN 00027863.
56. ISHIYAMA, T. ir kiti. Synthesis of pinacol arylboronates via cross-coupling reaction of bis(pinacolato)diboron with chloroarenes catalyzed by palladium(0)-tricyclohexylphosphine complexes. *Tetrahedron*. 2001, vol. 57, no. 49, pp. 9813-9816. 2001ISSN 00404020.

57. PAYEHGHADR, M. and HASHEMI, S. E. Solvent effect on complexation reactions. *Journal of Inclusion Phenomena and Macrocyclic Chemistry*. 2017, vol. 89, no. 3-4, pp. 253-271. 2017ISSN 15731111.
58. DYSON, P. J. and JESSOP, P. G. Solvent effects in catalysis: Rational improvements of catalysts: Via manipulation of solvent interactions. *Catalysis Science and Technology*. 2016, vol. 6, no. 10, pp. 3302-3316. 2016ISSN 20444761.
59. MURAGE, J. ir kiti. Effect of reaction parameters on the molecular weights of polymers formed in a Suzuki polycondensation. *Macromolecules*. 2008, vol. 41, no. 20, pp. 7330-7338. 2008ISSN 00249297.
60. MIYAMOTO, S. ir kiti. Microwave-Assisted Preparation of Poly(fluorene)s by Ni-Catalyzed Polymerization. *Polymer Journal*. 2009, vol. 41, no. 4, pp. 327-331. 2009ISSN 0032-3896.
61. LIU, Y. ir kiti. π -conjugated aromatic enynes as a single-emitting component for white electroluminescence. *Journal of the American Chemical Society*. 2006, vol. 128, no. 17, pp. 5592-5593. 2006ISSN 00027863.
62. MOONSIN, P. ir kiti. Carbazole dendronised triphenylamines as solution processed high Tg amorphous hole-transporting materials for organic electroluminescent devices. *Chemical Communications*. 2012, vol. 48, no. 28, pp. 3382. ISSN 1359-7345.
63. BARYSHNIKOV, G. V. ir kiti. Nine-ring angular fused biscarbazoloanthracene displaying a solid state based excimer emission suitable for OLED application. *Journal of Materials Chemistry C*. 2016, vol. 4, no. 24, pp. 5795–5805. ISSN 2050-7526.
64. HUMNE, V. ir kiti. Iodine-catalyzed aromatization of tetrahydrocarbazoles and its utility in the synthesis of glycozoline and murrayafoline A: a combined experimental and computational investigation. *Org. Biomol. Chem*. 2014, vol. 12, no. 27, pp. 4832–4836. ISSN 1477-0520.
65. VETRICHÉLVAN, M. ir kiti. Carbazole-containing conjugated copolymers as colorimetric/fluorimetric sensor for iodide anion. *Macromolecules*. 2006, vol. 39, no. 24, pp. 8303-8310. 2006ISSN 00249297.
66. GUDEIKA, D. ir kiti. Structure-properties relationship of the derivatives of carbazole and 1,8-naphthalimide: Effects of the substitution and the linking topology. *Dyes and Pigments*. 2015, vol. 114, pp. 239–252. ISSN 01437208.
67. WESELIŃSKI, Ł ir kiti. A Convenient Preparation of 9H-Carbazole-3,6-dicarbonitrile and 9H-Carbazole-3,6-dicarboxylic Acid. *Synthesis*. 2014, vol. 46, no. 05, pp. 596–599. ISSN 0039-7881.
68. GONG, S. ir kiti. Simple CBP isomers with high triplet energies for highly efficient blue electrophosphorescence. *Journal of Materials Chemistry*. 2012, vol. 22, no. 7, pp. 2894-2899. 2012ISSN 09599428.
69. WANG, L. ir kiti. Site-Selective N-Arylation of Carbazoles with Halogenated Fluorobenzenes. *Synthesis (Germany)*. 2015, vol. 48, no. 05, pp. 737-750. 2016ISSN 1437210X.
70. SON, H. S. and LEE, J. Y. Structure–property relationship in high triplet energy host materials with a phenylcarbazole core and diphenylphosphine oxide substituent. *Organic Electronics*. 2011, vol. 12, no. 6, pp. 1025–1032. ISSN 15661199.

71. LV, J. ir kiti. A facile synthesis of indolo[3,2,1-jk]carbazoles via palladium-catalyzed intramolecular cyclization. *Tetrahedron Letters*. 2012, vol. 53, no. 39, pp. 5248–5252. ISSN 00404039.
72. CHA, J.-R. ir kiti. Design of ortho- linkage carbazole-triazine structure for high-efficiency blue thermally activated delayed fluorescent emitters. *Dyes and Pigments*. 2016, vol. 134, pp. 562–568. ISSN 01437208.
73. KUWABARA, Y. ir kiti. Thermally stable multilayered organic electroluminescent devices using novel starburst molecules, 4,4',4''-Tri(N-carbazolyl)triphenylamine (TCTA) and 4,4',4''-Tris(3-methylphenylphenylamino)triphenylamine (m-MTDATA), as hole-transport materials. *Advanced Materials*. 1994, vol. 6, no. 9, pp. 677–679. ISSN 0935-9648.
74. KOENE, B. E. ir kiti. Asymmetric Triaryldiamines as Thermally Stable Hole Transporting Layers for Organic Light-Emitting Devices. *Chemistry of Materials*. 1998, vol. 10, no. 8, pp. 2235–2250. ISSN 0897-4756.
75. ROSENMUND, K. W. and STRUCK, E. Das am Ringkohlenstoff gebundene Halogen und sein Ersatz durch andere Substituenten. I. Mitteilung: Ersatz des Halogens durch die Carboxylgruppe. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series)*. 1919, vol. 52, no. 8, pp. 1749–1756. ISSN 03659488.
76. KOVALEV, I. S. ir kiti. Synthesis of substituted 4,4'-dihalobiphenyls and their use for the preparation of isomeric bis(carbazolyl)biphenyls. *Russian Chemical Bulletin*. 2015, vol. 64, no. 8, pp. 1978–1981. ISSN 1066-5285.
77. ZYRYANOV, G. V. ir kiti. Synthesis of symmetrical dicarbazole-biphenyls, components of phosphorescent organic light-emitting diodes (PHOLEDs) using organocuprates. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*. 2011, vol. 47, no. 5, pp. 571–574. ISSN 0009-3122.
78. SCHRÖGEL, P. ir kiti. Meta-linked CBP-derivatives as host materials for a blue iridium carbene complex. *Organic Electronics*. 2011, vol. 12, no. 12, pp. 2047–2055. ISSN 15661199.
79. NOZAKI, K. ir kiti. The Double N-Arylation of Primary Amines: Toward Multisubstituted Carbazoles with Unique Optical Properties. *Angewandte Chemie International Edition*. 2003, vol. 42, no. 18, pp. 2051–2053. ISSN 14337851.
80. CRISTAU, H.-J. ir kiti. Highly Efficient and Mild Copper-Catalyzed N- and C-Arylations with Aryl Bromides and Iodides. *Chemistry - A European Journal*. 2004, vol. 10, no. 22, pp. 5607–5622. ISSN 0947-6539.
81. JEON, J. H. ir kiti. Thermally-stable 2,3-diphenylated benzothiophene containing host materials for red phosphorescent organic light-emitting diodes. *Dyes and Pigments*. 2014, vol. 111, pp. 116–123. ISSN 01437208.
82. FANTA, P. E. The Ullmann Synthesis of Biaryls. *Synthesis*. 1974, vol. 1974, no. 01, pp. 9–21. ISSN 0039-7881.
83. GOSWAMI, S. ir kiti. A convenient palladium catalyzed synthesis of symmetric biaryls, biheterocycles and biaryl chiral diamides. *Tetrahedron*. 2005, vol. 61, no. 17, pp. 4289–4295. ISSN 00404020.
84. ZOTTI, G. ir kiti. Electrochemical, Conductive, and Magnetic Properties of 2,7-Carbazole-Based Conjugated Polymers. *Macromolecules*. 2002, vol. 35, no. 6, pp. 2122–2128. ISSN

0024-9297.

85. CARDONA, C. M. ir kiti. Electrochemical Considerations for Determining Absolute Frontier Orbital Energy Levels of Conjugated Polymers for Solar Cell Applications. *Advanced Materials*. 2011, vol. 23, no. 20, pp. 2367–2371. ISSN 09359648.
86. CHO, Y. J. ir kiti. Molecular Engineering of High Efficiency and Long Lifetime Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Emitters for Vacuum and Solution Processed Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced Optical Materials*. 2016, vol. 4, no. 5, pp. 688-693. 2016ISSN 21951071.
87. MASUI, K. ir kiti. Analysis of exciton annihilation in high-efficiency sky-blue organic light-emitting diodes with thermally activated delayed fluorescence. *Organic Electronics: physics, materials, applications*. 2013, vol. 14, no. 11, pp. 2721-2726. 2013ISSN 15661199.