



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

# **Tetrapakeistų karbazolo junginių sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

---

**Monika Piesliakaitė**

Projekto autorė

**Dr. Dalius Gudeika**

Vadovas

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

## **Tetrapakeistų karbazolo junginių sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Chemijos inžinerija (6211EX020)

---

**Monika Piesliakaitė**

Projekto autorė

**Dr. Dalius Gudeika**

Vadovas

**Dr. Gintarė Kručaitė**

Recenzentė

---

**Kaunas, 2019**



**Kauno technologijos universitetas**

Cheminės technologijos fakultetas

Monika Piesliakaitė

## **Tetrapakeistų karbazolo junginių sintezė ir savybės**

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Monikos Piesliakaitės, baigiamasis projektas tema „Tetrapakeistų karbazolo junginių 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 mokėjęs.

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

---

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

---

(parašas)



## Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Tvirtinu:  
Cheminės technologijos fakulteto dekanas  
prof. K. Baltakys  
Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-03  
2019 m. 04 mėn. 24 d.

Suderinta:  
Polimerų chemijos ir technologijos katedros  
vedėja doc. J. Bendoraitienė  
2019 m. 04 mėn. 24 d.

## Magistro projekto užduotis

Projekto tema Tetrapakeistų karbazolo junginių sintezė ir savybės

Darbo tikslas ir uždaviniai

**Darbo tikslas** – sumodeliuoti, susintetinti naujus tetrapakeistus karbazolo fragmentą turinčius junginius ir ištirti jų savybes.

### Darbo uždaviniai:

1. naudojantis kompiuterinėmis programomis sumodeliuoti ir ištirti tetrapakeistų karbazolo fragmentą turinčių junginių savybes;
2. susintetinti naujus tetrapakeistus karbazolo junginius;
3. ištirti susintetintų junginių termines, optines ir fotofizikines bei elektrochemines savybes;
4. suprojektuoti rekomendacinę tiriamųjų junginių gamybos liniją.

Reikalavimai ir sąlygos

Turi būti visos privalomos baigiamojo projekto sudėtinės dalys kaip nurodyta dekanų 2019 m. kovo 28 d. potvarkiu Nr. V25-02-02 patvirtintuose „Pirmosios pakopos Cheminė technologija ir inžinerija ir antrosios pakopos Chemijos inžinerija studijų programų baigiamųjų projektų rengimo ir gynimo metodiniuose reikalavimuose“.

Vadovas

v.m.d. dr. Dalius Gudeika

(vadovo pareigos, vardas, pavardė, parašas)

(data)

Užduotį gavau: \_\_\_\_\_

(studento vardas, pavardė)

\_\_\_\_\_

(parašas, data)

Piesliakaitė, Monika. Tetrapakeistų karbazolo junginių sintezė ir savybės. Magistro studijų baigiamasis projektas / vadovas dr. Dalius Gudeika; Kauno technologijos universitetas, cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): Inžinerijos mokslai, chemijos inžinerija.

Reikšminiai žodžiai: puslaidininkiai, karbazolas, sintezė, savybės.

Kaunas, 2019. 52 p.

### Santrauka

Naudojantis Heck'o reakcijos metodu buvo susintetinti trys nauji karbazolo junginiai: 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naftalen-2-il)vinil)-9*H*-karbazolas, 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorofenil)vinil)-9*H*-karbazolas ir 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-9*H*-karbazolas. Junginių struktūros patvirtintos <sup>1</sup>H ir <sup>13</sup>C branduolių magnetinio rezonanso (BMR), Furjė transformacinės infraraudonosios spektroskopijos (FT-IR) ir masių spektroskopijos (MS) metodais.

Ištirtos junginių terminės, elektrocheminės bei fotofizikinės savybės. Nustatyta, jog 5 % savo masės junginiai netenka 289–415 °C laipsnių intervale. Stiklėjimo temperatūros kito nuo 59 °C iki 134 °C, o lydymosi temperatūros užfiksuotos 163–291 °C temperatūros intervale. Kristalizacijos temperatūra buvo užfiksuota tik 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-9*H*-karbazolui ties 73 °C. Tiriamųjų junginių absorbcijos maksimumai išsidėstė 355–380 nm intervale, o fotoluminescencijos maksimumai užfiksuoti violetinės ir šviesiai mėlynos spalvų intervale. Atlikti elektrocheminių savybių tyrimai parodė, jog jonizacijos potencialai kinta nuo 5,27 eV iki 5,58 eV. Didžiausių jonizacijos potencialu pasižymėjo 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naftalen-2-il)vinil)-9*H*-karbazolas, o mažiausiu - 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorofenil)vinil)-9*H*-karbazolas. Sudaryta tiriamųjų junginių gamybos technologinė schema.

Piesliakaitė, Monika. Synthesis and Studies of Tetrasubstituted Carbazole Derivatives. Master's Final Degree Project / supervisor dr. Dalius Gudeika; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Engineering Sciences, Chemical Engineering.

Keywords: semiconductors, carbazole, synthesis, properties.

Kaunas, 2019. 52 p.

### Summary

New three tetrasubstituted carbazole derivatives were synthesized by using Heck reaction. 9-Ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naphthalen-2-yl)vinyl)-9*H*-carbazole, 9-ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorophenyl)vinyl)-9*H*-carbazole and 9-ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)-9*H*-carbazole structures were confirmed by  $^1\text{H}$  and  $^{13}\text{C}$  nuclear magnetic resonance (BMR), Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR) and mass spectroscopy (MS) analysis.

Thermal, electrochemical, photophysical properties of compounds were investigated. Compounds exhibited 5 % weight loss in the range of 289–415 °C. Glass transition temperatures ranged from 59 °C to 134 °C and melting temperatures were recorded between 163 °C and 291 °C. Crystallization temperature was recorded only for 9-ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pyridin-4-yl)vinyl)-9*H*-carbazole at 73 °C. Absorption maxima of the synthesized compounds ranged from 355 nm to 380 nm, and the maximum photoluminescence was recorded in the range of purple and light blue. Investigations of electrochemical properties have shown that ionization potentials vary from 5.27 eV to 5.58 eV. The highest ionization potential was recorded for the 9-ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naphthalen-2-yl)vinyl)-9*H*-carbazole and the lowest for 9-ethyl-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorophenyl)vinyl)-9*H*-carbazole. A technological scheme for the production of the synthesized compounds was developed.

## Turinys

<b>Santrumpų sąrašas .....</b>	<b>8</b>
<b>Įvadas.....</b>	<b>10</b>
<b>1. Literatūros analizė.....</b>	<b>11</b>
1.1. Organinių šviestukų panaudojimas.....	11
1.2. OLED veikimo principas.....	11
1.3. Trys organinių šviestukų kartos.....	11
1.4. Karbazolo fragmentą turintys junginiai.....	12
1.4.1. 3,6 Padėtyse pakeisti karbazolo junginiai .....	13
1.4.2. 2,7- pakeisti karbazolo junginiai .....	15
1.4.3. 1,3,6,8- padėtyse pakeisti karbazolo junginiai .....	17
1.5. Molekulių kvantmechaninis modeliavimas .....	19
1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	20
<b>2. Eksperimentinė dalis .....</b>	<b>21</b>
2.1. Aparatūra ir metodai.....	21
2.2. Naudotos medžiagos.....	22
2.3. Eksperimentų aprašymas .....	23
2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas .....	26
2.4.1. Karbazolo junginių sintezė .....	26
2.4.2. Teorinis karbazolo junginių modeliavimas ir skaičiavimai.....	28
2.4.3. Karbazolo junginių terminės savybės.....	36
2.4.4. Karbazolo junginių optinės ir fluorescencinės savybės.....	38
2.4.5. Karbazolo junginių elektrocheminės savybės .....	40
<b>3. Rekomendacijos.....</b>	<b>42</b>
<b>4. Darbo sauga ir sveikata.....</b>	<b>44</b>
<b>Išvados .....</b>	<b>47</b>
<b>Mokslinės publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje.....</b>	<b>48</b>
<b>Padėka .....</b>	<b>49</b>
<b>Literatūros sąrašas .....</b>	<b>50</b>

## Santrumpų sąrašas

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

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

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

$^1\text{H}$  BMR – protonų magnetinis branduolių rezonansas

$\text{Alq}_3$  – tris(8-hidroksichinolinato)aliuminio kompleksas

Ar – argonas

ArX – arilhalidas

CV – ciklinė voltampermetrija

Cz-TCB – 1,3,5-tri-(3,6-bis(3,6-di-tert-butil-karbazol-9-yl)-karbazol)-fenilas

DCM – dichlormetanas

DMF – dimetilformamidas

DSBFNPC – 9-fenil-3-(tetrafenilen-2-yl)-6-(tetrafenilen-3-yl)-9*H*-karbazolas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

$E_{\text{A}}$  – giminingumo elektronui energija

$E_{\text{gopt}}$  – draustinės juostos plotis

$E_{\text{oks}}$  – oksidacijos potencialas

EQE – išorinis kvantinis našumas

FT-IR – Furjė transformacinė infraraudonoji spektroskopija

HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė

$I_{\text{P}}$  – jonizacijos potencialas

ITO – indžio alavo oksidas

KBr – kalio bromidas

LUMO – žemiausia neužimta molekulinė orbitalė

MeOH – metanolis

$\text{MgSO}_4$  – magnio sulfatas

MS – masių spektrometrija

$\text{N}_2$  – azotas



NaH – natrio hidridas

NBS – N-bromsukcinimidas

OLED – organinis šviesą emituojantis diodas

P(*o*-tolil)<sub>3</sub> – *o*-tolilfosfinas

Pd – paladis

Pd(OAc)<sub>2</sub> – paladžio acetatas

TADF – termiškai aktyvuota uždelstoji fluorescensija

T<sub>dest-5%</sub> – destrukcijos temperatūra, kai medžiaga netenka 5 % savo masės

TEA – trietilaminas

TGA – termogravimetrinė analizė

THF – tetrahidrofuranas

T<sub>kr</sub> – kristalizacijos temperatūra

T<sub>lyd</sub> – lydymosi temperatūra

T<sub>s</sub> – stiklėjimo temperatūra

UV-vis – ultravioletinė ir regimoji spektroskopija

ΔE<sub>st</sub> – energijos skirtumas tarp sužadintos singuletinės ir tripletinės būsenos

## Įvadas

Puslaidininkų savybės yra tarpinės lyginant juos su laidininkais ir izoliacinėmis medžiagomis ir dėl šios priežasties jų pritaikymas ir panaudojimas optoelektronikos prietaisuose tapo svarbia mokslinių tyrimų dalimi. Nuo pirmųjų tyrimų šios medžiagos pritraukė didelį susidomėjimą ir tolimesnių tyrimų dėka šiuolaikiniame pasaulyje sulankstomi ar lenkti ekranai su puikia vaizdo kokybe ir kontrastu tampa realybe. Komercinis organinių šviesą emituojančių šviestukų panaudojimas yra vis dar ribojamas dėl ilgaamžiškumo ir efektyvumo trūkumo. Naujausi moksliniai tyrimai siekia sukurti mažamolekulinius junginius, kurie galėtų išspręsti šias problemas. Mažamolekulinių junginių savybės gali būti lengvai keičiamos priklausomai nuo prijungtų elektrodonorinių arba akceptorinių grupių. Taip pat šiems junginiams nereikalingi sunkieji metalai, kurie yra kenksmingi aplinkai bei jų išteklių greitai senka. Taip pat naudojant teorinius skaičiavimus galima numatyti junginių savybes ir jų galimybę būti panaudotiems organinių šviestukų gamybai neatliekant sintezės. Dėl šių priežasčių mažamolekuliniai organiniai junginiai tapo svarbia mokslinių tyrimų dalimi ir svarbiu organinių šviestukų tobulinimo būdu.

**Darbo tikslas** – sumodeliuoti, susintetinti naujus tetrapakeistus karbazolo fragmentą turinčius junginius ir ištirti jų savybes.

### **Darbo uždaviniai:**

1. naudojantis kompiuterinėmis programomis sumodeliuoti ir ištirti tetrapakeistų karbazolo fragmentą turinčių junginių savybes;
2. susintetinti naujus tetrapakeistus karbazolo junginius;
3. ištirti susintetintų junginių termines, optines ir fotofizikines bei elektrochemines savybes;
4. suprojektuoti rekomendacinę tiriamųjų junginių gamybos liniją.

## **1. Literatūros analizė**

### **1.1. Organinių šviestukų panaudojimas**

Pirmąjį organinį šviesą emituojantį šviestuką (OLED) 1987 metais sukūrė mokslininkai C. V. Tang ir S. A. Van Slyke [1]. Nuo to laiko prasidėjo intensyvūs moksliniai tyrimai, kuriuos nulėmė plačios šviestukų panaudojimo galimybės elektronikos prietaisų ekranų gamyboje bei apšvietimui. Organiniai šviesos diodai lyginant su skystaisiais kristalais yra kur kas pranašesni naudojant juos elektronikos prietaisuose. Visų pirma, šviesos diodams nereikalingas papildomas fono apšvietimas, kuris lemia jų ekonomiškumą [2]. Taip pat tokie ekranai pasižymi geresne vaizdo kokybe, didesniu kontrastu, platesniu žiūrėjimo kampų bei suteikia galimybę gaminti lengvesnius ir plonesnius produktus [3].

### **1.2. OLED veikimo principas**

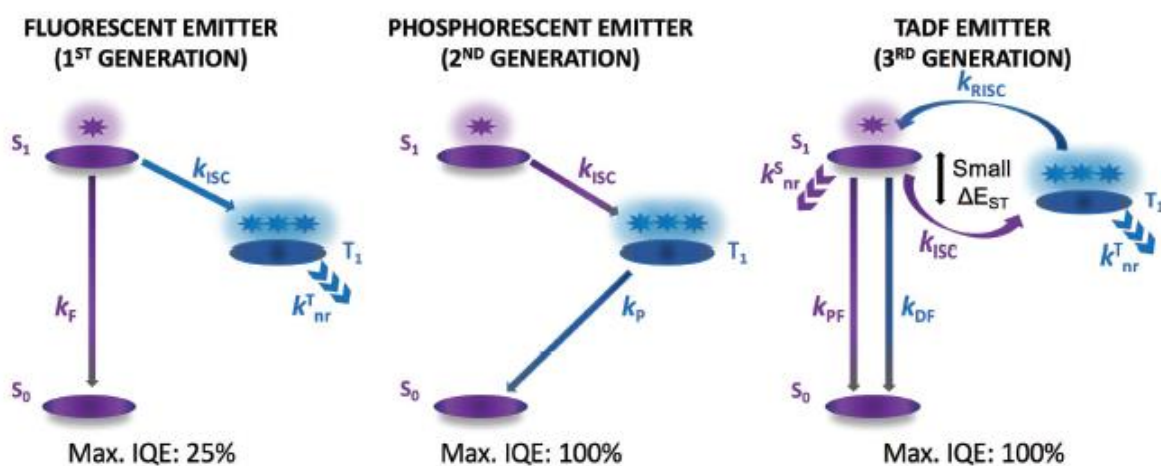
Organiniuose šviestukuose šviesa yra sukuriama, kai iš katodo ir anodo generuojami teigiami ir neigiami krūvininkai (skylės ir elektronai) susiduria emiterio sluoksnyje. Šio proceso metu elektronai grįžta iš sužadintosios būsenos į žemesnę energijos lygmenį, o išskiriamas energijos kiekis yra išspinduliuojamas fotono pavidalu. Svarbiausias parametras, nulemiantis išspinduliuojamos bangos ilgį yra draustinės juostos plotis. Kuo jis didesnis, tuo daugiau energijos bus išspinduliuota krūvininkų rekombinacijos metu ir tai lems trumpesnių bangos ilgių šviesą organiniame šviestuke.

Gaminant organinius šviesos diodus yra labai svarbu parinkti tinkamus sluoksnius, kad būtų galima pasiekti maksimalų išorinį kvantinį efektyvumą (EQE). Paprasčiausia diodo sandara yra anodas, emiteris ir katodas, tačiau dažniausiai vieno sluoksnio emiterio neužtenka ir yra naudojami pagalbiniai medžiagų sluoksniai. Kaip papildomi sluoksniai gali būti naudojami tik elektronus arba tik skyles pernešantys sluoksniai. Taip pat gali būti naudojami ir krūvininkus blokuojančios medžiagos, tačiau mažiau sluoksnių turintys prietaisai yra patrauklesni dėl lengvesnio gamybos proceso [4]. Dažniausiai, kaip anodas, organiniuose šviestukuose yra naudojamas indžio alavo oksidas (ITO), kuris pasižymi didelėmis elektrono išlaisvinimo vertėmis ir yra skaidrus, kad galėtų praleisti emiteryje išspinduliuojamą šviesą. Katodams naudojamos medžiagos, priešingai nei anodams, turi pasižymėti maža elektrono išlaisvinimo energija (kalcis, aluminis, magnis) [5]. Papildomi sluoksniai diode yra parenkami taip, kad turėtų kuo mažesnes krūvininkų injekcijos barjerų vertes tarp elektrodų ir diodo sluoksnių ir palengvintų krūvininkų judėjimą.

### **1.3. Trys organinių šviestukų kartos**

Mokslininkų tyrimai parodė, jog pirmųjų sukurtų organinių šviestukų vidinis kvantinis našumas tesiekė 25 %. Vykstant rekombinacijos procesui, tik ketvirtadalis energijos yra išskiriama šviesos pavidalu, o likusi dalis tampa šiluma. Šie procesai yra aiškinami elektronų sukintais sužadintoje būsenoje. Jei elektronų sukintai yra priešingi, tai vadinama singuletine būseną ir tokiu atveju bus išspinduliuota šviesa. Jeigu elektronų sukintai sutampa, tai tokia būseną yra vadinama tirpletine ir energija virs šiluma [6]. Apskaičiuota, jog kiekvienam singuletui susidaro trys tripletai ir tai nulemia šviestukų efektyvumą [7]. Šviesos diodai, kurie panaudoja tik singuletines elektronų būsenas, vadinami fluoresuojančiais emiteriais (pirmos kartos OLED). Vykstant tolimesnius tyrimus buvo atrasta būdų, kaip panaudoti ir tripletines elektronų būsenas ir buvo sukurti antros ir trečios kartos organiniai diodai (1 pav.). Antros kartos fosforescenciniai šviestukai gali pasiekti 100 % vidinio kvantinio našumo, tačiau jų gamybai yra reikalingi sunkieji metalai (platina, iridis ir t.t.), kurie yra

mažai paplitę žemės plutoje. Taip pat šie diodai yra toksiški aplinkai, todėl jų gamyba ir perdirbimas reikalauja didelių finansinių išteklių [1]. Trečios kartos arba termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos diodai (TADF) taip pat pasižymi 100 % vidiniu kvantiniu našumu, tačiau jie yra gaminami nenaudojant sunkiųjų metalų, todėl dabartiniai moksliniai tyrimai yra sutelkti tobulinant jų gamybos technologijas.



**1 pav.** Fluorescencinių, fosforescencinių ir termiškai aktyvuoti uždelstos fluorescencijos (TADF) šviestukų veikimo schema. [3]. Fluorescenciniai emiteriai (angl. *fluorescent emitter* (1<sup>st</sup> generation)) – 1-oji karta. Fosforescenciniai emiteriai (angl. *Phosphorescent emitter* (2<sup>nd</sup> generation)) – 2-oji karta. Termiškai aktyvintos uždelstosios fluorescencijos emiteriai (angl. *TADF* (3<sup>rd</sup> generation)) – 3-oji karta.

Raudonos, žalios ir geltonos spalvos TADF diodų gamyba yra jau išstobulinta ir jų veikimo laikas bei išorinis kvantinis efektyvumas (EQE) yra pakankami komerciniam naudojimui [8], tačiau efektyvių mėlynos spalvos diodų gamyba yra vis dar ribota. Gaminant trumpesnių bangos ilgių spalvos diodus susiduriama su problemomis dėl kelių priežasčių. Visų pirma dėl to, jog medžiagos naudojamos tokiems diodams pasižymi dideliu draustinės juostos pločiu, kuris nulemia sudėtingą krūvio pernašą į kitus diodo sluoksnius [9]. Antra problema yra ta, jog konjuguotų  $\pi$  ryšių sistema yra palyginus trumpa. Tai sumažina laidumą ir blogina diodų efektyvumą [10]. Dėl šių priežasčių mėlynų OLED gamyba vis dar komplikuoja ir reikalauja mokslinių tyrimų.

#### 1.4. Karbazolo fragmentą turintys junginiai

Siekiant palengvinti OLED gamybą vis daugiau dėmesio skiriama mažos molekulinės masės junginiams, kurie turėtų išspręsti šiuo metu naudojamų polimerų keliamas problemas: gryninimą ir molekulinės masės sumažėjimą naudojimo metu [11]. Nors mažamolekuliniai junginiai pasižymi ribotu tirpumu, tendencija kristalizuotis ir prastomis plėvelių formavimo savybėmis, atradus tinkamus junginius šios problemos būtų lengviau išsprendžiamos lyginant su polimerinių junginių problemomis. Naujų medžiagų, kurios tiktų naujiems TADF šviestukams, kūrimas reikalauja visų pirma išsivystyti joms keliamus reikalavimus. Svarbiausias parametras, lemiantis TADF emiterio veikimą yra mažas energijos skirtumas ( $\Delta E_{ST}$ ) tarp sužadintos singuletinės ir tirpletinės būsenos [12]. Tik tokiu atveju abiejų būsenų energija gali būti išspinduliuota fotonų pavidalu. Taip pat gaminant trečios kartos organinius šviestukus svarbu molekulių HOMO (aukščiausia užimta molekulinė orbitalė) ir LUMO (žemiausia neužimta molekulinė orbitalė) vertės, medžiagų terminis patvarumas ir jų morfologija bei krūvininkų judrių vertės. Gaminant veikiančius prietaisus svarbu išsivystyti ir į

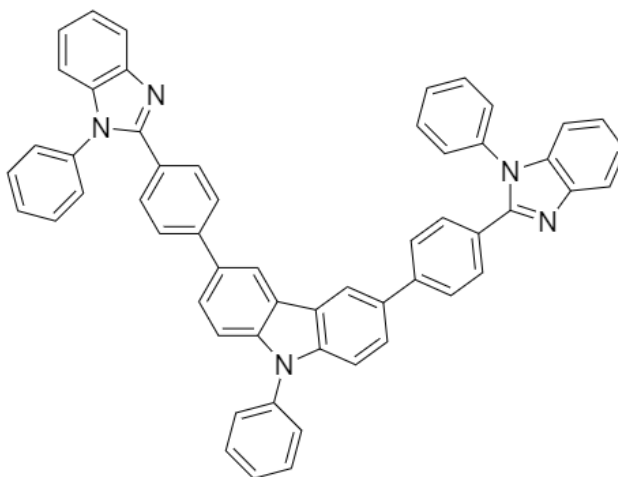
junginių savybes formuojant plonas plėveles, nes komercinė organinių diodų gamyba turi vykti sklandžiai ir dideliais kiekiais.

Vienas iš labiausiai mokslininkų tyrinėjimų ir plačiausio pritaikymo šviestukų gamyboje sulaukusi molekulė yra karbazolas ir jo junginiai. Karbazolo molekulės yra chemiškai stabilios, lengvai gali prisijungti pakaitus ties 3,6 ar 9 anglies atomu. Taip pat prie šios molekulės prijungti fenilo pakaitai pagerina jo elektro-optines savybes bei terminį patvarumą. Linijinės struktūros junginiai pasižymi mažu emisijos efektyvumu ir žemu energijos kiekiu [13], o įvairūs karbazolo junginiai dėl savo erdvinio išsidėstymo ir struktūros tvirtumo pasižymi intensyvia liuminescencija [8], todėl šių molekulių tyrimų sritis turi potencialo siekiant sėkmingai sukurti mėlynus TADF šviestukus.

Dauguma karbazolo junginių yra sintetinama prijungiant pakaitus ties 3,6 [8, 14, 15, 16, 17], 2,7 [18, 19] arba 9 [20, 21] anglies atomu. Taip pat buvo susintetinti įvairūs žvaigždės formos junginiai, kurių 1,3,6,8 [10] padėtyse prijungti pakaitai suformuoja žvaigždės formos molekules, kurios pasižymi morfologiniu ir terminiu stabilumu bei puikiais plėvelių formavimo savybėmis.

#### 1.4.1. 3,6 Padėtyse pakeisti karbazolo junginiai

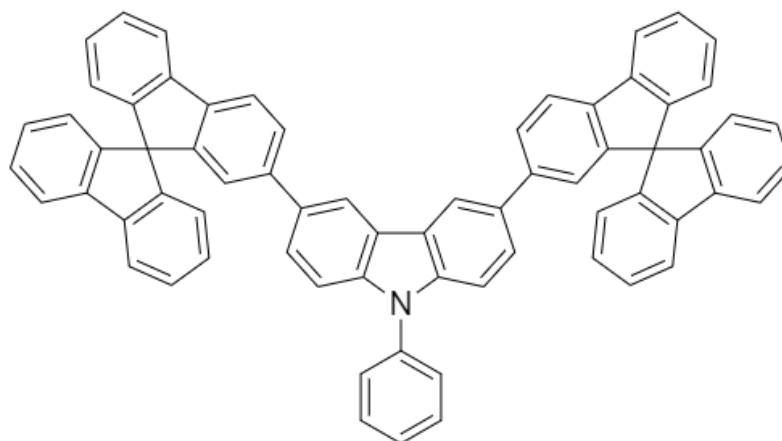
Sintetinant įvairius karbazolo junginius pakaitai lengviausiai prijungiami 3 ir 6 padėtyse, o ties 9 anglies atomu prijungtas fenilo pakaitas pagerina junginio tirpumą, terminį stabilumą ir elektro-optines savybes. Vienas tokių junginių 9-fenil-3,6-bis(4-(1-fenil-1H-benzimidazol-2-yl)fenil)-9H-karbazolas (CPhBzIm) (**1** junginys) (2 pav.) kietoje būsenoje pasiekė 69 % fluorescencijos kvantinį efektyvumą.



2 pav. 1 junginys.

Molekulė pasižymėjo aukšta stiklėjimo temperatūra ( $T_s = 170\text{ }^\circ\text{C}$ ), o 5 % ( $T_{\text{dest-5\%}}$ ) savo masės prarado  $480\text{ }^\circ\text{C}$  temperatūroje. Praskiesto tirpalo absorbcijos maksimumas buvo užfiksuotas ties 317 nm. Apskaičiuota LUMO energija lygi  $-2,37\text{ eV}$ , o HOMO energija  $-5,49\text{ eV}$ . Šis junginys panaudotas gaminant mėlynos spalvos šviestuką, kuris pasiekė 3 % išorinį kvantinį našumą (EQE) [8].

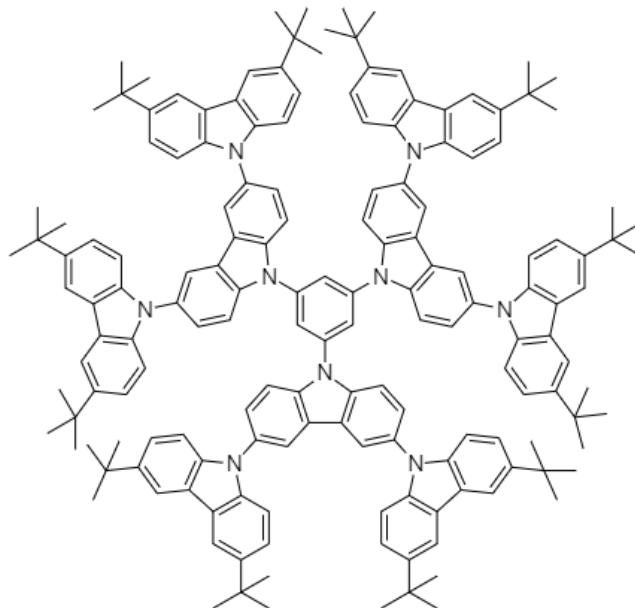
Teksaso ir Taivano universitetų mokslininkai susintetino ir ištyrė kitą karbazolo junginį – 9-fenil-3-(tetrafenilen-2-yl)-6-(tetrafenilen-3-yl)-9H-karbazolą (DSBFNPC), kurio struktūrinė formulė pavaizduota 3 pav [16].



**3 pav. 2 junginys.**

Atlikti elektrocheminiai matavimai absorbcijos spektre parodė labai plačią smailę nuo 275 iki 365 nm ir absorbcijos maksimumą ( $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ ) ties 310 nm. Fotoluminescencijos grafike tiriamosios medžiagos praskiesto tirpalo emisijos maksimumas ( $\lambda_{\text{F}}^{\text{max}}$ ) užfiksuotas ties 400 nm, kuris parodo, jog tiriamasis junginys skleidžia mėlynos spalvos šviesą. Atlikti **2** junginio elektrocheminiai tyrimai ir užrašyta ciklinė voltamperograma parodė, jog singuletinės būsenos energija yra 3,1 eV. Pirmosios oksidacijos ir redukcijos bangos užfiksuotos atitinkamai ties 1,42 V ir -2,63 V. Tačiau vėliau buvo pastebėtas oksidacijos ir redukcijos ciklo sumažėjimas, kuris aiškinamas tuo, jog susidarę katijonai dalyvauja cheminėje reakcijoje. Reakcijos produktai sudaro netirpią plėvelę ant naudojamo platinos elektrodo, kuri vėliau keičia gaunamus sistemos duomenis ir neleidžia nustatyti tikslių eksperimento duomenų.

Siekiant padidinti konjuguotųjų  $\pi$  ryšių sistemas, kuriami žvaigždės formos junginiai, kurie pasižymi neplokščia struktūra, didele molekuline mase ir aukšta stiklėjimo temperatūra dėl standžių molekulės fragmentų. Vienas tokių junginių yra 1,3,5-tri-(3,6-bis(3,6-di-tert-butil-karbazol-9-yl)-karbazol)-fenilas (Cz-TCB), kurio struktūra pavaizduota 4 pav. [17]

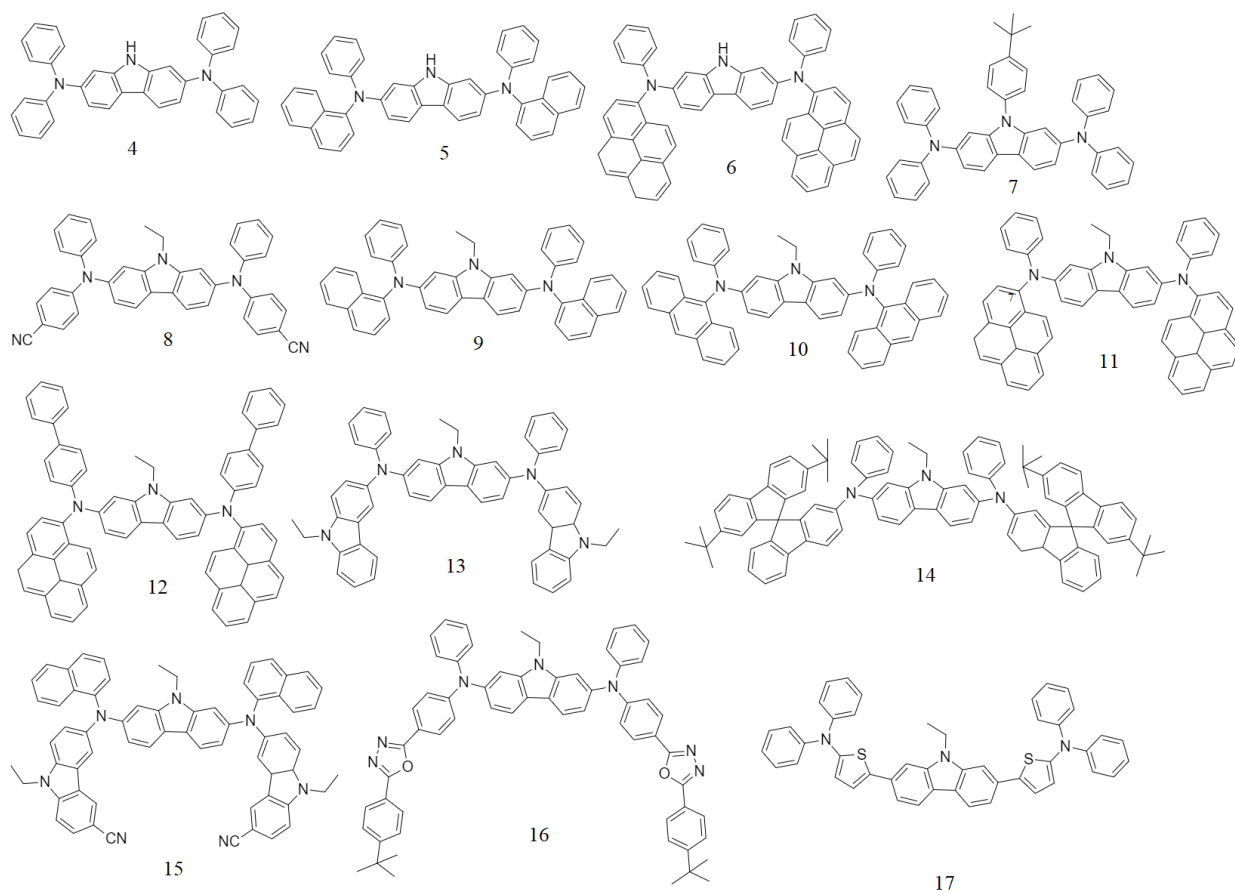


4 pav. 3 junginys.

Šis junginys buvo naudojamas gaminant mėlyną fosforescencinį šviesą emituojantį diodą, kurio EQE siekė 6,8 %. Terminių savybių tyrimai parodė, jog 3 junginys 5 % savo masės praranda ties 487 °C. Atliekant tiriamojo junginio kaitinimą diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metu 25–350 °C intervale, nebuvo nustatyta nei kristalizavimosi, nei stiklėjimo ar lydymosi temperatūros. Tai reiškia, jog medžiaga yra stabilios amorfinės būsenos ir yra labai vertinama fotoelektronikos prietaisų gamyboje. Tolimesni eksperimentai parodė, jog junginio HOMO ir LUMO energijos atitinkamai yra -5,24 eV ir -1,81 eV. Absorbcijos spektre buvo užfiksuotos trys bangos ties 240–350 nm. Fotoluminescencijos grafike tiriamojo junginio tirpalo emisijos maksimumas užfiksuotas ties 402 nm.

#### 1.4.2. 2,7- pakeisti karbazolo junginiai

2,7- Padėtyse pakeisti karbazolo junginiai nėra labai populiarūs tyrimo srityje. Tai nulemia sintezės sudėtingumas, tačiau J. Shen su kitais mokslininkais susintetino 16 junginių (5 pav.) pasinaudodami sintezės metodu, kurį pristatė M. Leclerc ir K. Mullen su bendradarbiais, kurdami naujus 2,7-dihalokarbazolų sintetinimo metodus [18]. Gautas tiriamųjų junginių savybės pateikiamos 1 lentelėje.



5 pav. 4-17 junginiai.

Gautos junginių destrukcijos temperatūros kinta intervale nuo 388 °C iki 490 °C. **4, 8, 10, 17** junginių lydymosi temperatūros buvo užfiksuotos ties 228 °C, 286 °C, 302 °C, 178 °C temperatūromis pirmojo kaitinimo metu, tačiau greitai atvėsinus bandinius susiformavo molekulinio stiklo fazė, kuri išliko stabili kitų kaitinimų metu. Visiems kitiems junginiams buvo užfiksuotos stiklėjimo temperatūros pirmojo kaitinimo metu, tačiau vykdant tolimesnį kaitinimą, kristalizavimosi ir lydymosi temperatūros užfiksuotos nebuvo. Lyginant gautus rezultatus galima pastebėti, jog didėjant pakaitų molekulinei masei, molekulės poliškumui ir standumui, didėja ir junginio stiklėjimo temperatūra. Nustatyti junginių absorbcijos maksimumai kinta nuo 300 nm iki 444 nm, o emisijos spalvos – nuo oranžinės iki violetinei mėlynos. Tarp visų junginių mažiausia LUMO energija ir tuo pačiu mažesniu barjerų krūvininkų injekcijai iš elektronų pernešančio sluoksnio, pasižymėjo **6, 11, 12, ir 17** junginiai (2,24–2,33 eV).



**1 lentelė.** Eksperimentiniai 4–17 junginių rezultatai.

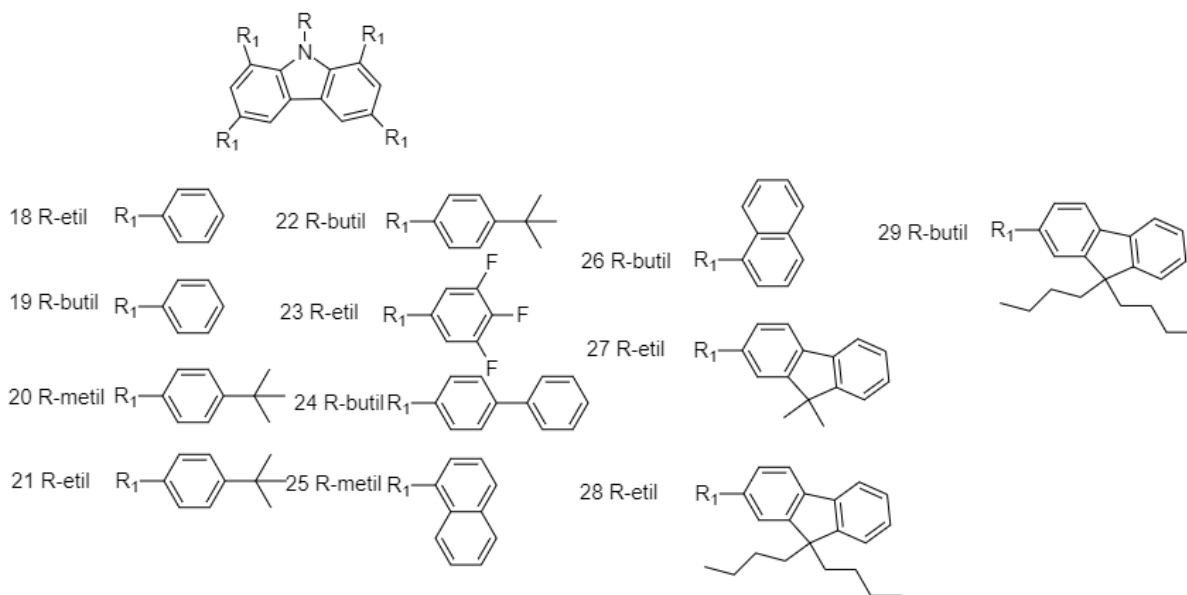
Junginys	T <sub>s</sub> , °C	T <sub>dest-5%</sub> , °C	λ <sub>abs<sup>max</sup></sub> , nm	λ <sub>F<sup>max</sup></sub> , nm	HOMO/LUMO, eV
4	109	390	375	400	4,88/1,75
5	133	403	368	500	4,90/1,89
6	191	487	417	550	4,91/2,24
7	100	388	375	401	4,96/1,85
8	123	448	372	493	5,19/2,14
9	111	388	373	498	4,92/1,91
10	166	418	444	596	4,94/2,44
11	171	490	419	551	4,92/2,24
12	196	454	424	542	4,92/2,33
13	155	465	378	430	4,78/1,83
14	210	460	392	416	4,90/1,91
15	217	480	368	513	4,83/1,87
16	169	440	386	522	5,08/2,17
17	87	430	405	481	4,96/2,26

Dauguma susintetintų junginių pasižymi aukšta stiklėjimo temperatūra (T<sub>s</sub>) ir gali būti naudojami kaip spinduolio arba kaip skyles pernešantys sluoksniai.

Lyginant 2,7- ir 3,6- padėtyse pakeistus karbazolo junginius galime pastebėti, jog 1 ir 3 junginiai pasižymi aukštesne destrukcijos temperatūra nei 2,7 padėtyse pakeisti karbazolo junginiai. Iš visų junginių aukščiausia stiklėjimo temperatūra pasižymėjo 14 ir 15 junginiai, turintys didžiausios molekulės masės pakaitus.

### 1.4.3. 1,3,6,8- padėtyse pakeisti karbazolo junginiai

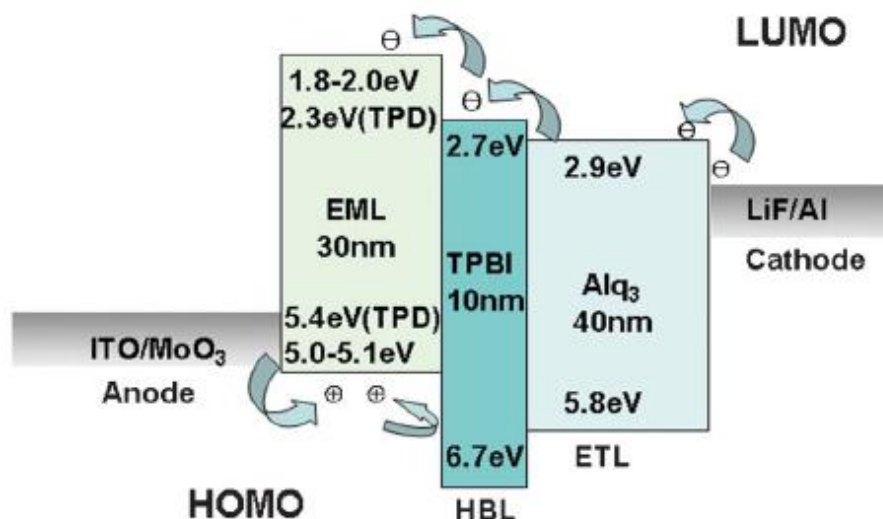
Tiriant žvaigždės formos karbazolus buvo susintetinta visa eilė tetrapakeistų molekulių su skirtingais pakaitais ties 1, 3, 6 ir 8 anglies atomais ir įvairių ilgių alkanų grandinėmis ties 9 anglies atomu [10]. Junginių sintezė buvo atlikta naudojantis Suzuki reakcija, o gautų tiriamųjų molekulių formulės pateiktos 6 pav.



**6 pav.** 18–29 junginių struktūrinės formulės [10].

Fotofizikiniu savybių tyrimams buvo išmatuoti junginių absorbcijos ir fotoluminescencijos spektrai chloroformo tirpiklyje. Absorbcijos maksimumai išsidėsto ties 372–294 nm. **24**, **26**, **27** ir **28** junginių maksimumai išsidėstę 294–322 nm intervale, kurie parodo vykstančią karbazolo ir difenilo, naftaleno ar fluoro sąveiką. Emisijos spektro maksimumai kinta intervale nuo 389 nm iki 409 nm ir pasižymi geru spalvos grynumu. Lyginant skirtingų struktūrų junginius buvo padaryta išvada, jog alkilo pakaito ilgis ties 9 anglies atomu jokios įtakos fotofizikinėms junginių savybėms neturi. Tiriamieji junginiai pasižymėjo puikiomis terminėmis savybėmis. 5 % masės nuostolių temperatūros buvo užfiksuotos 321–485 °C temperatūros intervale, o DSK analizė užfiksavo junginių stiklėjimo temperatūras antrojo kaitinimo metu, kurios siekė iki 199 °C. Po eksperimento buvo padarytos išvados, jog norint pagerinti junginių termines savybes reikia mažinti alkilo grupės pakaito ilgį ir didinti ties 1,3,6 ir 8 anglies atomais prijungtų pakaitų molekulinę masę. Ciklinės voltampermetrijos eksperimentai buvo atlikti nustatinėjant elektrochemines junginių savybes. HOMO reikšmės svyravo nuo -5,11 eV iki -5,01 eV, LUMO nuo -1,99 eV iki 1,78 eV. Buvo pastebėta, jog HOMO reikšmės kito priklausomai nuo pakaitų, kurie pasižymėjo elektronų donorinėmis arba elektronų akceptorinėmis savybėmis (**23** junginys > **21** junginys).

Naudojant **18**, **21** ir **27** junginius, buvo pagaminti OLED prietaisai, kurių schema pavaizduota 7 pav. Dėl blogo elektronų pernešimo, kuriuo pasižymi karbazolo junginiai, buvo įterptas skyles blokuojantis sluoksnis TPBI tarp emituojančio ir elektronų pernešančio sluoksnio (Alq<sub>3</sub>). Gauti šviestukai emitavo 394–415 nm bangų ilgyje, o jų EQE siekė 2,04 % ir 3,4 %.



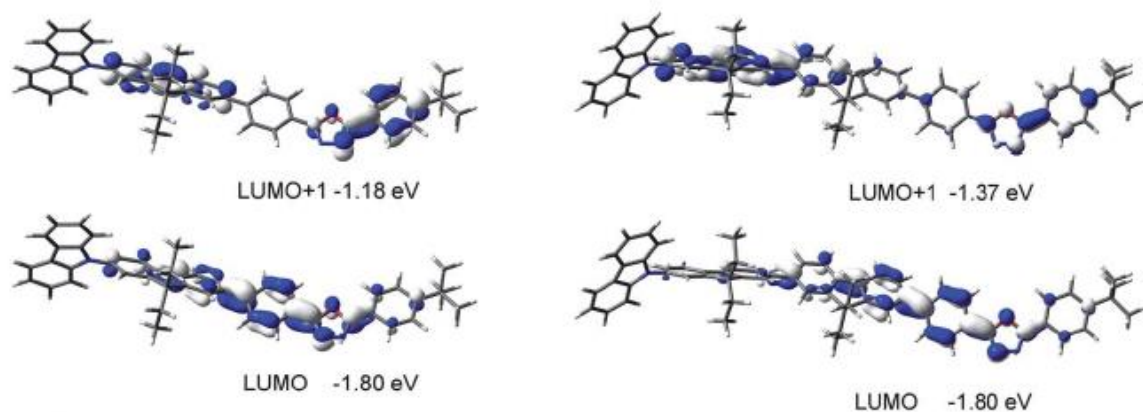
7 pav. Pagaminto prietaiso struktūra [10].

Lyginant 1,3,6,8 tetra-pakeistus karbazolo junginius su prieš tai aptartais 3,6- ir 2,7- padėtyse pakeistais karbazolais, galima teigti, jog tetra-pakeisti junginiai pasižymi nežymiai prastesnėmis terminėmis savybėmis, tačiau didesnėmis HOMO vertėmis, kurios yra svarbios norint naudoti junginius kaip skyles pernešančius sluoksnius.

### 1.5. Molekulių kvantmechaninis modeliavimas

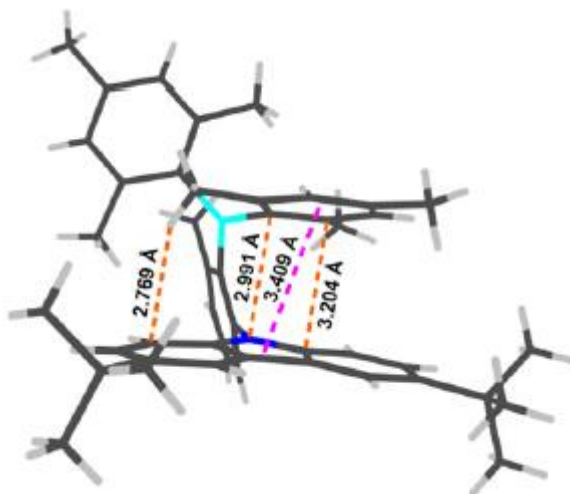
Vienas naujausių junginių tyrimų būdų prieš sintetinant juos yra matematinis molekulių modeliavimas. Šis metodas yra ekonomiškėsnis, nes nereikalauja reagentų ir darbo laboratorijose. Taip pat, žinant junginiams keliamus reikalavimus galima apskaičiuoti reikalingus teorinius parametrus, kurie padėtų nuspręsti ar tiriamieji junginiai yra potencialiai tinkami OLED gamybai. Naudojantis molekulinio modeliavimo programomis (Spartan, Gaussian) galima rinktis iš kelių skaičiavimo modelių (molekulinių orbitalių (angl. *Molecular mechanics*), pusiau empirinis ( angl. *Semi-empirical*), Hartree-Foko (angl. *Hartree-Fock*), tankio funkcionalo (angl. *Density functional*)), bei aproksimacijų (BP, BLYP, EDF1 EDF2, B3LYP), kurios apsprendžia gaunamų rezultatų tikslumą.

Vienas svarbiausių parametru, kurį galima sužinoti naudojantis molekulių modeliavimu yra HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas ir jų reikšmės [20, 22, 23, 24, 25]. Šiuo metodu galima įsitikinti elektronų akceptorinėmis ar elektronų donorinėmis pakaitų savybėmis molekulėse ir vaizdžiai pamatyti kaip atrodo orbitalių pasiskirstymas (8 pav.).



**8 pav.** HOMO ir LUMO orbitalių pasiskirstymas ir reikšmės tiriamosiose molekulėse.[24]

Kitas svarbus parametras, nulemiantis molekulių savybes yra erdvinis išsidėstymas. Atliekant molekulių optimizaciją yra vykdomas kampų ir tarpmolekulinių ryšių ilgio nustatymas. Šios savybės yra svarbios nustatant HOMO ir LUMO orbitalių atsiskyrimą ir pakaitų standumą [20, 21].



**9 pav.** Tarpmolekulinė struktūra ir apskaičiuoti atstumai [14].

### 1.6. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Literatūros apžvalgoje aptarti įvairūs 3,6, 2,7, ir 1,3,6,8 pakeisti karbazolo junginiai. Buvo nustatyta skirtingų pakaitų įtaka terminėms, fotofizikinėms ir elektrocheminėms junginių savybėms. Taip pat išnagrinėtos pagrindinės junginių charakteristikos, kurios yra svarbios OLED gamybai. Atsižvelgus į aptartas molekules bei jų savybes, tiriamajame darbe buvo pasirinkti eksperimentai tyrinėjant junginius ir ieškant jų tinkamumo organinių šviestukų gamybos panaudojime.

## 2. Eksperimentinė dalis

### 2.1. Aparatūra ir metodai

#### Magnetinis branduolių rezonansas

Tiriamųjų junginių anglies  $^{13}\text{C}$  ir protonų  $^1\text{H}$  magnetinio branduolių rezonanso spektrai buvo užrašyti *Varian unity Inova* 101 MHz ( $^{13}\text{C}$ ), 400 MHz ( $^1\text{H}$ ). Junginių analizei atlikti naudotas tirpiklis – chloroformas ( $\text{CDCl}_3$ ). Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.).

#### Furjė transformacinė infraraudonoji spektroskopija (FT-IR)

Junginių spektrai užrašyti naudojant *Bruker Tensor 27* spektrometrą. Tiriamieji junginiai buvo paruošti presuojant juos į tabletes kartu su kalio bromidu (KBr).

#### Masių spektrometrija (MS)

Spektrai buvo užrašyti naudojant *Waters ZQ 2000* spektrometru.

#### Termogravimetrinė analizė (TGA)

Tiriamųjų junginių kreivės buvo užrašytos naudojantis *Mettler Toledo TGA/SDTA 851<sup>e</sup>* aparatu. Tyrimas buvo atliekamas azoto aplinkoje temperatūrą keliant  $20\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu.

#### Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Tyrimui atlikti buvo naudojamas *Q100 TA DSC* aparatas. Eksperimento metu kaitinimas/šaldymas buvo vykdomas  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$  greičiu azoto atmosferoje. Po pirmojo kaitinimo bandinys buvo atvėsintas ir pradėtas vykdyti antras kaitinimas.

#### Ultravioletinė ir regimoji spektroskopija (UV-vis)

Analizuojamų junginių absorbcijos spektrai užrašyti naudojant *Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS* spektrofotometrą. Prieš matavimą tiriamieji junginiai buvo ištirpinti tetrahidrofurane (THF) ir paruošti praskiesti tirpalai ( $10^{-5}\text{M}$ ). Tiriamojo tirpalo sluoksnis – 1 cm. Spektų registracijos greitis – 1 mm/s.

#### Fluorescencinė spektroskopija (FL)

Prieš matavimą paruošti praskiesti ( $10^{-5}\text{M}$ ) tiriamųjų junginių tirpalai tetrahidrofurane (THF). Fluorescencijos spektrai buvo užrašyti naudojantis *Edinburgh instruments FLS 980* fluorescencijos spektrometru. Tiriamojo tirpalo sluoksnis – 1 cm.

#### Ciklinė votampermetrija (CV)

Naudota aparatūra – *micro-AUTOLAB III*. Tyrimas atliktas matavimo celėje naudojant tris elektrodus: anglies darbinį, lyginamąjį  $\text{Ag}/\text{AgNO}_3$  ir standartinį platinos. Prieš matavimą kalibravimas atliktas naudojant standartinę ferocenas/ferocenas<sup>+</sup> redokso sistemą ( $\text{Fe}/\text{Fe}^+$ ). Kaip elektrolitas naudotas tetrabutilamonio perchlorate tirpalas bevandeniame dichlormetane (0,1 M). Skenavimo greitis –  $150\text{ mV}/\text{s}$ . Jonizacijos potencialas ( $I_{p(\text{CV})}$ ) apskaičiuojamas pagal [26] šaltinyje nurodytą metodiką  $I_{p(\text{CV})} = 4,8 + E_{\text{pr}}$ .

## Lydimosi taško temperatūros nustatymas

Tiriamųjų medžiagų bandiniai ištirti *Melt point 1302D 200W* aparatu. Junginiai buvo suberti į stiklinį kapiliarą ir keliama temperatūra tol, kol buvo užfiksuotas agregatinės būsenos pokytis.

## Teoriniai skaičiavimai

Teoriniai molekulių skaičiavimai buvo atliekami *Spartan14* programa. Naudojantis šia programa apskaičiuota tiriamųjų junginių molekulių konformerų pasiskirstymas, atlikta molekulių geometrijos optimizacija bei apskaičiuotos molekulių energetinės būsenos. Molekulių optimizacijai naudojami modeliai: pusiau empirinis, Hartrio-Foko (3-21G\*) ir tankio funkcionalo (3-21G\* B3LYP). Molekulių energetinės būsenos skaičiavimams naudojami modeliai: pusiau empirinis, Hartrio-Foko (3-21G\*) ir tankio funkcionalo (3-21G\* BP/BLYP/EDF1/EDF2/B3LYP).

## 2.2. Naudotos medžiagos

**9-etilkarbazolas** (Sigma-Aldrich), C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N, 97 %.

**Ledinė acto rūgštis** (Sigma-Aldrich, Labochema), C<sub>2</sub>H<sub>4</sub>O<sub>2</sub>, 99,85 %.

**N-bromsukcinimidas** (Sigma-Aldrich), C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>BrNO<sub>2</sub>, 99 %.

**Toluenas** (UAB, Eurochemicals), C<sub>7</sub>H<sub>8</sub>, 99,8 %.

**Paladžio (II) acetatas** (Sigma-Aldrich), C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>O<sub>4</sub>Pd, 99,9 %.

**1-Vinilnaftalenas** (Sigma-Aldrich), C<sub>12</sub>H<sub>10</sub>, 98 %.

**2,3,4,5,6-Pentafluorostirenas** (Sigma-Aldrich), C<sub>8</sub>H<sub>3</sub>F<sub>5</sub>, 99 %.

**4-Vinilpiridinas** (Sigma-Aldrich), C<sub>7</sub>H<sub>7</sub>N, 95 %.

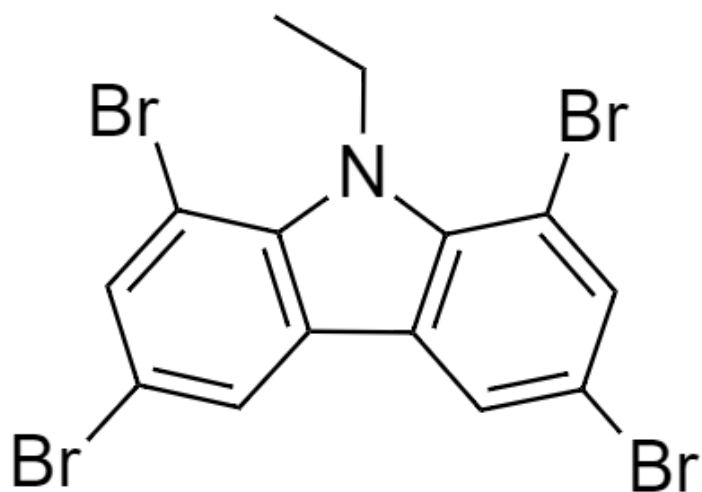
**Dimetilformamidas (DMF)** (Eurochemicals), C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>NO, 99,8 %.

**Trietilaminas (TEA)** (Eurochemicals), C<sub>6</sub>H<sub>15</sub>N, 99,5 %.

**o-Tolilfosfinas** (Sigma-Aldrich), C<sub>21</sub>H<sub>21</sub>P, 97 %.

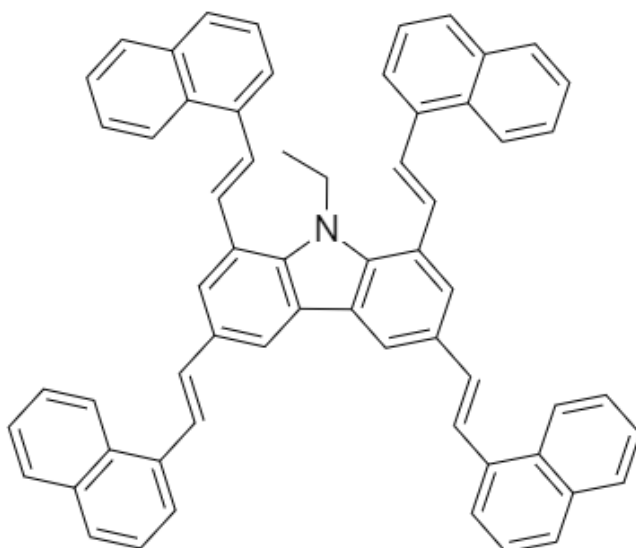
**Magnio sulfatas** (Eurochemicals), MgSO<sub>4</sub>, 98 %.

### 2.3. Eksperimentų aprašymas



#### 1,3,6,8-Tetrabrom-9-etil-9H-karbazolas (1)

Junginys buvo susintetintas remiantis [10] straipsnyje aprašyta metodika. 9-etilkarbazolas (2,72 g, 15 mmol) ištirpinamas 60 ml ledinės acto rūgšties. Į gautą tirpalą, nuolat maišant kambario temperatūroje, lėtai supilamas N-bromsukcinimido (12,11 g, 68 mmol) tirpalas ledinėje acto rūgštyje (40 ml). Reakcijos mišinys maišomas 90 °C temperatūroje 10 valandų. Po reakcijos mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros, paliekamas stovėti per naktį ir gautas junginys surenkamas nufiltruojant ir perkristalizuojant iš tolueno ir ledinės acto rūgšties mišinio. Gauti gelsvos spalvos kristalai. Reakcijos išeiga: 84 %, 6,44 g. M (C<sub>14</sub>H<sub>9</sub>Br<sub>4</sub>N) = 510,84 g/mol.



#### 9-Etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naftalen-2-il)vinil)-9H-karbazolas (2)

1,3,6,8-tetrabromo-9-etil-9H-karbazolas (1 g, 1,96 mmol) ir 1-vinilnaftalenas (1,21 g, 7,84 mmol) ištirpinamas 10 ml DMF ir 1 ml trietilamino mišinyje. Po 15 min. į reakcijos mišinį sudedamas *o*-

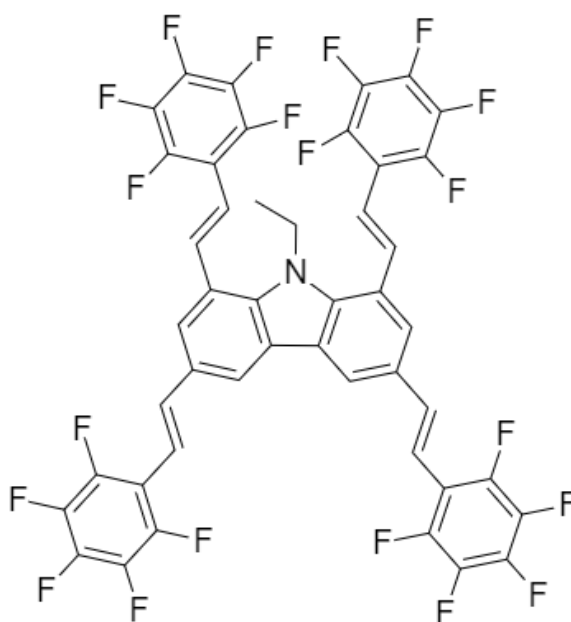
tolilfosfinas (0,08 ekv., 47,79 mg, 0,157 mmol). Dar po 15 min. suberiamas paladžio(II) acetatas (0,04 ekv., 17,5 mg, 0,078 mmol). Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje maišant 24 val. 90 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama ant silikagelio ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas: etilacetatas ir heksanas (1:6)). Perkristalinama iš metanolio. Gauname geltonos spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 287–288 °C. Išeiga: 31 %, 0,14 g. M (C<sub>62</sub>H<sub>45</sub>N) = 803,36 g/mol.

<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (m.d.): 8,25 (d, 1H, Ar), 8,12 (d, 1H, Ar), 7,95 (m, 8H, Ar), 7,83 (m, 12H, Ar), 7,51 (m, 8H, Ar), 7,44 (d, 2H, Ar), 6,95 (s, 8H, Ar), 4,53 (m, 2H), 1,37 (t, 3H).

<sup>13</sup>C BMR (101 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (m.d.): 137,9, 135,5, 133,6, 133,5, 133,2, 128,2, 128,1, 128,0, 127,8, 127,7, 127,4, 126,4, 126, 125,7, 125,9, 124,2, 124,0, 123,3, 121,7, 120,5, 119,6, 127,1, 124,9, 119,3, 115,9, 115,0, 108,1, 31, 41,1, 14,6.

IR (KBr) ν, (cm<sup>-1</sup>): 3059, 3061 (CH, Ar), 1578, 1463, 1445 (C=C, Ar), 1307, 1257 (C-N, Ar), 786, 744, 717 (C-H, Ar).

MS (APCI<sup>+</sup>, 20 V), m/z: 804 ([M+H]<sup>+</sup>).



### 9-Etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorofenil)vinil)-9H-karbazolas (3)

3 junginys buvo susintetintas taip pat, kaip 2 junginys naudojant 2,3,4,5,6-pentafluorostireną (1,08 ml, 7,84 mmol). Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje maišant 24 val. 90 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama ant silikagelio ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas: etilacetatas ir heksanas (1:4)). Perkristalinama iš metanolio. Gauname geltonos spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 172–173 °C. Išeiga: 36 %, 0,15 g. M (C<sub>46</sub>H<sub>17</sub>F<sub>20</sub>N) = 963,62 g/mol.

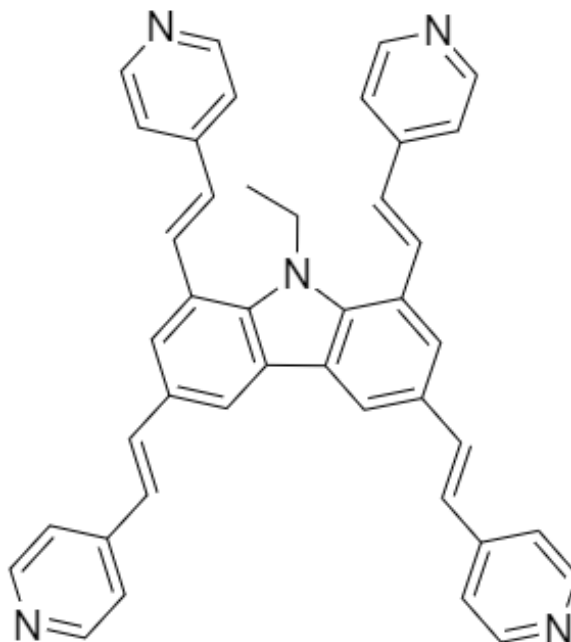
<sup>1</sup>H BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>), δ (m.d.): 8,24 (s, 1H, Ar), 8,11 (d, 1H, Ar), 7,42 (d, 2H, Ar), 7,22 (d, 4H, Ar), 6,78 (d, 4H, Ar), 4,51 (m, 2H), 1,34 (t, 3H).



$^{13}\text{C}$  BMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 145,2, 142,5, 137,9, 137,7, 127,4, 124,2, 124,0, 115,9, 115,0, 111,0, 108,1, 41,1, 14,6.

IR (KBr)  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3054, 3058 (CH, Ar), 1573, 1461, 1440 (C=C, Ar), 1300, 1253 (C-N, Ar), 781, 741, 721 (C-H, Ar).

MS (APCI $^+$ , 20 V),  $m/z$ : 965 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).



#### 9-Etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(piridin-4-il)vinil)-9H-karbazolas (4)

4 junginys buvo susintetintas taip pat, kaip 2 junginys naudojant 4-vinilpiridiną (0,830 ml, 7,84 mmol). Reakcija vykdoma inertinėje azoto atmosferoje maišant 24 val. 90 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus mišinys atvėsinaamas, medžiaga absorbuojama ant silikagelio ir valoma chromatografiškai per silikagelio kolonėlę (eliuentas: etilacetatas ir heksanas (1:7)). Perkristalinama iš metanolio. Gauname geltonos spalvos kristalus. Lyd. temp. kapiliare: 157–158 °C. Išėiga: 32 %, 0,13 g. M ( $\text{C}_{42}\text{H}_{33}\text{N}_5$ )= 607,27 g/mol.

$^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 8,72 (d, 8H, Ar), 8,16 (s, 1H, Ar), 8,03 (s, 1H, Ar), 7,91 (d, 2H), 7,53 (m, 8H, Ar), 7,20 (m, 6H, Ar), 6,93 (d, 2H), 4,53 (m, 2H), 1,35 (t, 3H).

$^{13}\text{C}$  BMR (101 MHz,  $\text{CDCl}_3$ ),  $\delta$  (m.d.): 149,6, 144,5, 137,9, 134,0, 127,1, 124,2, 124,0, 123,0, 115,9, 115,0, 108,1, 41,1, 14,6.

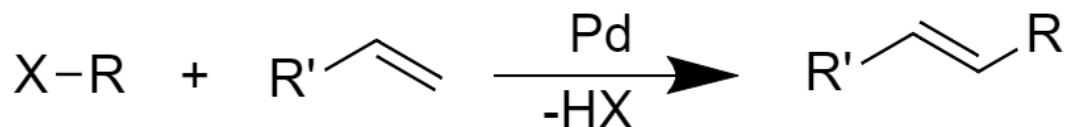
IR (KBr)  $\nu$ , ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3055, 3063 (CH, Ar), 1572, 1464, 1442 (C=C, Ar), 1305, 1252 (C-N, Ar), 789, 742, 719 (C-H, Ar).

MS (APCI $^+$ , 20 V),  $m/z$ : 608 ( $[\text{M}+\text{H}]^+$ ).

## 2.4. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

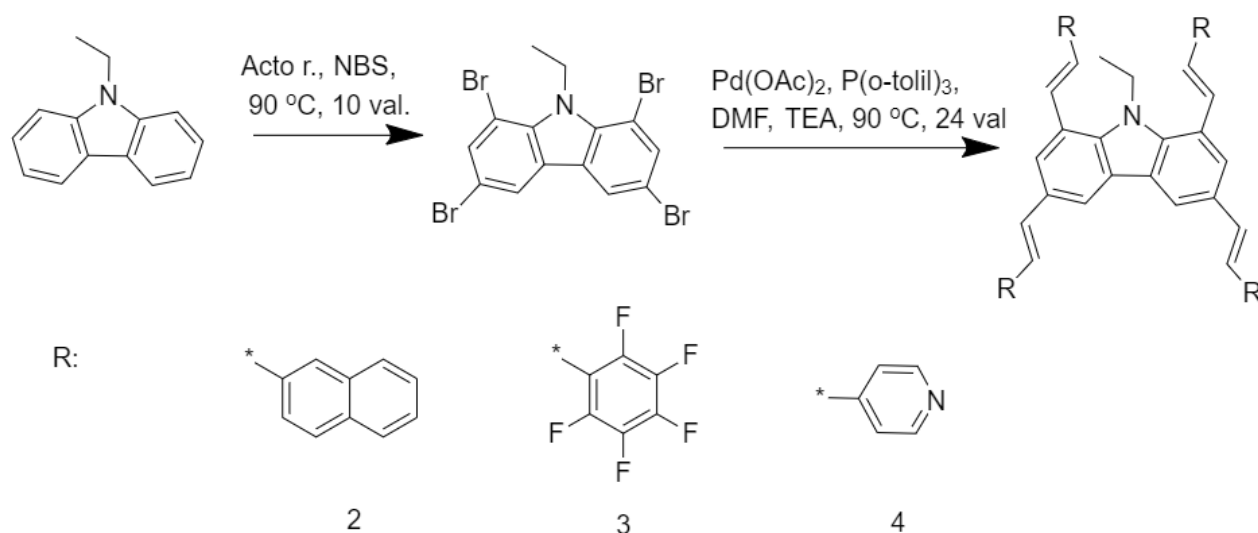
### 2.4.1. Karbazolo junginių sintezė

Tiriamųjų junginių sintezė buvo atlikta naudojantis Heck'o reakcijos metodu. Ši reakcija vyksta tarp nesočių angliavandenilių ir arilhalidų, tarp kurių suformuojama dviguba jungtis reakcijoje dalyvaujant paladžio katalizatoriui. Principinis reakcijos mechanizmas pavaizduotas 10 paveiksle.



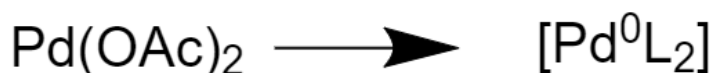
10 pav. Heck'o reakcijos schema. X- halido jonas (Cl, Br, I).

Tiriamąjį darbu metu buvo atlikta 9-etilkarbazolo brominimo reakcija, kurios metu prie 1, 3, 6 ir 8 anglies atomų prijungiamas bromas. Toliau tarpinis tetrabromintas karbazolas Heck'o metodu sujungiamas su komerciniais vinilnaftaleno, 2,3,4,5,6-pentafluorstireno ir vinilpiridino junginiais susintetinti naudojant *o*-tolilfosfiną ir paladžio katalizatorių. Reakcijos schema pateikta 11 paveiksle.



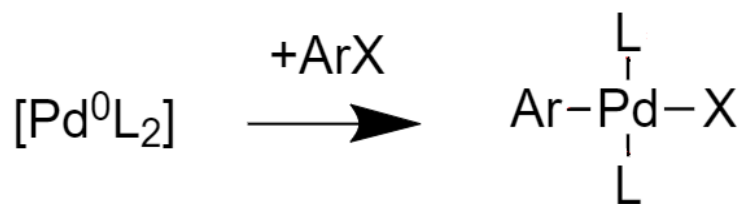
11 pav. Tiriamųjų junginių sintezės schema.

Pirmojo Heck'o reakcijos mechanizmo dalyje (12 pav.) vyksta katalizatoriaus redukcija iš paladžio (II) acetato į paladį (0). Gautas paladžio atomas iš reakcijos mišinyje esančios *o*-tolilfosfino druskos, prisijungia ligandus (L).



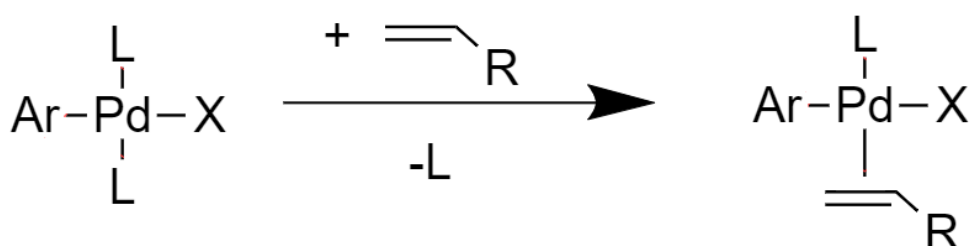
12 pav. Pirmoji Heck'o reakcijos mechanizmo dalis.

Antrojoje dalyje prie (13 pav.) paladžio katalizatoriaus prisijungia arilhalidas (ArX), kuris mūsų reakcijoje yra tetrabromokarbazolas ir susiformuoja kompleksinis junginys.



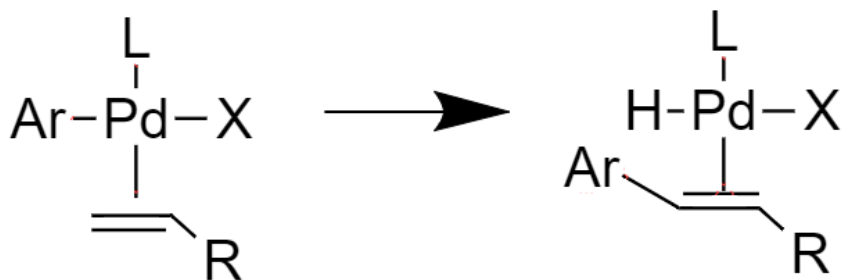
13 pav. Antroji Heck'o reakcijos mechanizmo dalis.

Šis junginys veikia kaip prekursorius ir vietoj vieno iš ligandų prie komplekso per dvigubą jungtį prisijungia norimus alkeno pakaitas (14 pav.). Priklausomai nuo norimo reakcijos produkto kaip alkenai tiriamojo darbo metu buvo naudojami vinilnaftalenas, 2,3,4,5,6-pentafluorstirenas arba vinilpiridinas.



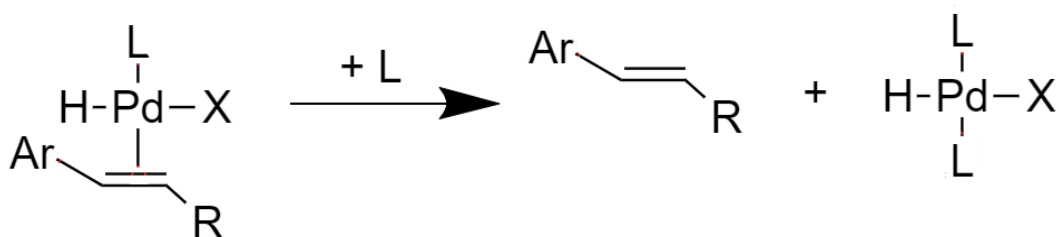
14 pav. Trečioji Heck'o reakcijos mechanizmo dalis.

Toliau vykstant reakcijai įvyksta ryšių persigrupavimas komplekse ir aromatinė arilhalido dalis prisijungia prie alkeno (15 pav.).



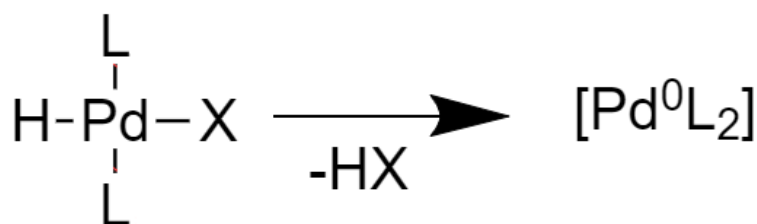
15 pav. Ketvirtoji Heck'o reakcijos mechanizmo dalis.

Gautas junginys atskyla nuo paladžio komplekso, o jo vietą prisijungia fosfato ligandas (16 pav.).



16 pav. Penktoji Heck'o reakcijos mechanizmo dalis.

Paskutinės reakcijos etape vyksta eliminavimo reakcija ir nuo paladžio katalizatoriaus atskyla bromo rūgštis (17 pav.). Dėl šios priežasties, Heko reakcijos metu, į reakcijos mišinį yra dedama bazė, kad būtų neutralizuojamas reakcijos šalutinis produktas. [27, 28].



17 pav. Šeštoji Heko reakcijos mechanizmo dalis.

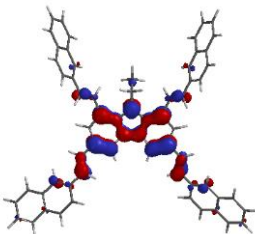
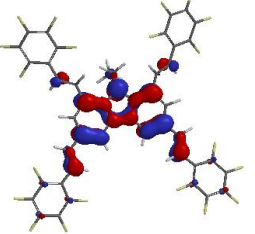
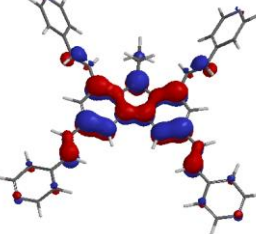
Reakcijos mechanizmo metu yra pakeičiamas vienas bromo atomas, todėl norint pakeisti visus keturis tetrabromokarbazolo bromo atomus, reakcijos mechanizmas turi įvykti keturis kartus.

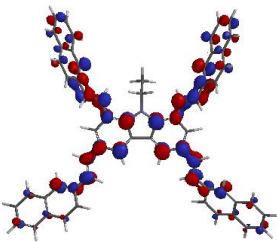
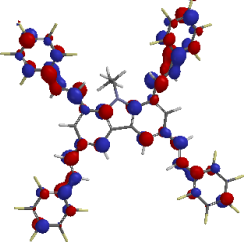
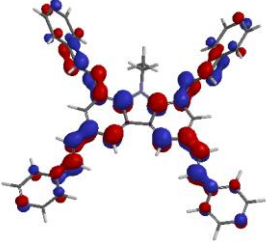
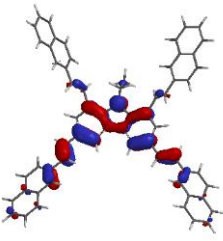
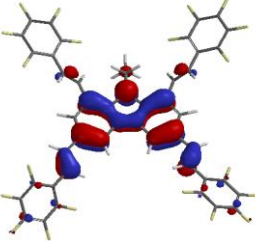
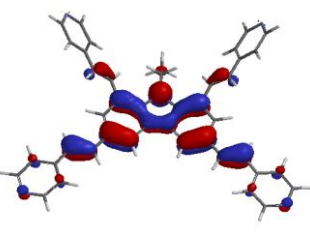
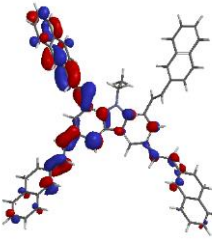
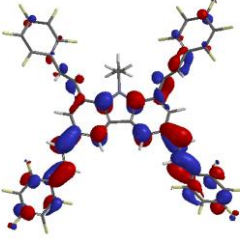
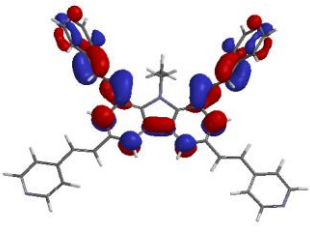
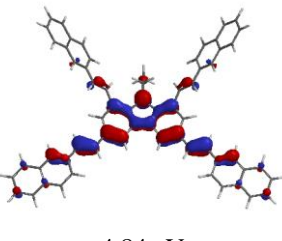
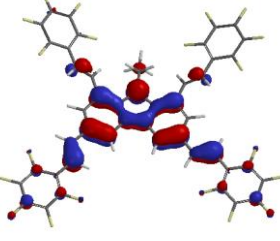
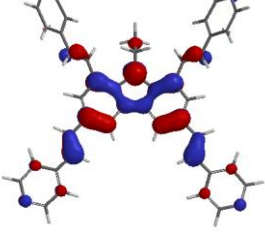
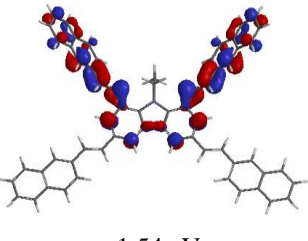
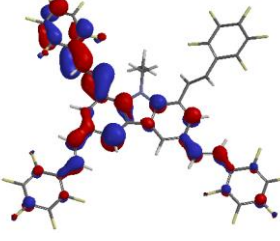
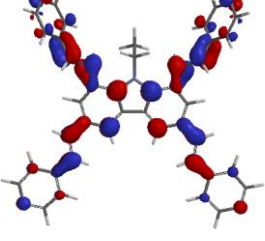
#### 2.4.2. Teorinis karbazolo junginių modeliavimas ir skaičiavimai

Norint geriau išsiaiškinti tiriamųjų molekulių savybes ir jų tinkamumą organinių šviestukų gamybai buvo atlikti teoriniai junginių skaičiavimai. Tam buvo pasinaudota Spartan'14 programa. Visų pirma, buvo apskaičiuoti visi galimi molekulių konformeriai ir naudojantis Bolcmano pasiskirstymu buvo atrinktos molekulės, kurių Bolcmano konstanta buvo didesnė nei 50 % lyginant su molekule, turinčia didžiausią Bolcmano konstantą. Kiekvieno tiriamojo junginio skaičiavimai buvo atliekami su skirtingu molekulių skaičiumi: 2 junginio su 54 konformerais, 3 su 85, o 4 su 55 konformerais.

Tolimesni skaičiavimai buvo atliekami norint sužinoti teorines molekulių HOMO (aukščiausios neužimtos molekulinės orbitalės) ir LUMO (žemiausios užimtos molekulių orbitalės) reikšmes ir jų pasiskirstymą molekulėje. Gautų skaičiavimų rezultatai pateikiami 2 lentelėje. Skaičiavimai buvo atliekami naudojantis trimis skirtingai skaičiavimo modeliais: pusiau empiriniu, Hartio-Foko ir tankio funkcionalo. Iš gautų rezultatų matoma, jog HOMO orbitalėse elektronų tankis yra pasiskirstęs ant elektrodonorinių grupių, t.y ant karbazolo esančio molekulių centre. LUMO orbitalėse elektronų tankis yra pasiskirstęs ant pakaitų, kurie pasižymi elektroakceptorinėmis savybėmis.

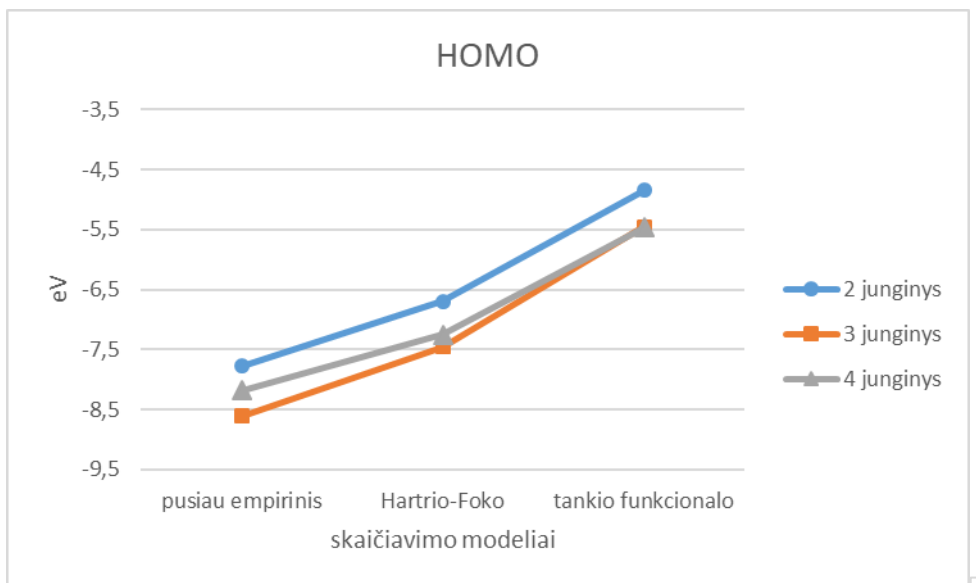
2 lentelė. Teoriniai HOMO ir LUMO orbitalių skaičiavimai keičiant skaičiavimo modelius.

Modelis	Orbitalė	2 junginys	3 junginys	4 junginys
Pusiau empirinis	HOMO	 -7,78 eV	 -8,61 eV	 -8,19 eV

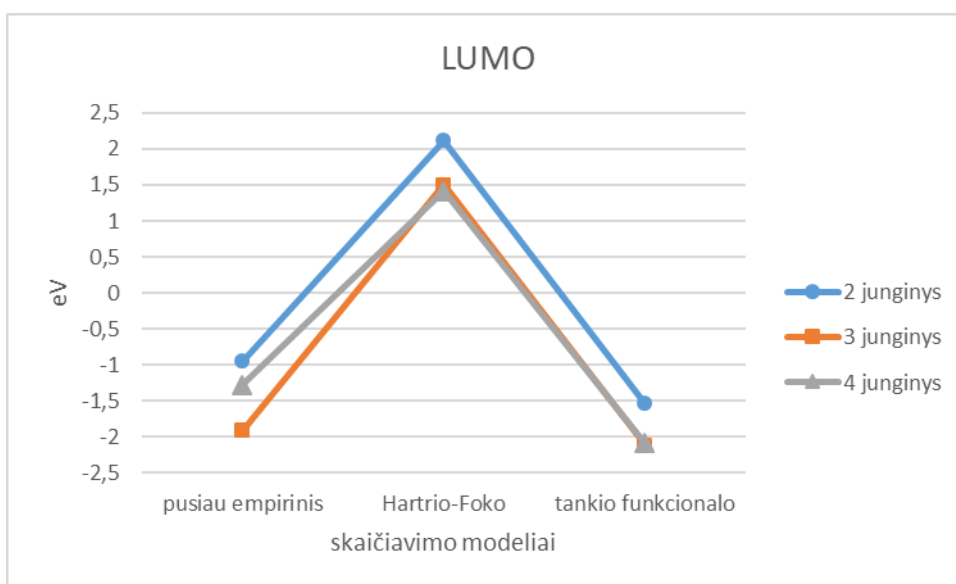
	LUMO	 -0,95 eV	 -1,91 eV	 -1,28 eV
Hartree-Foko	HOMO	 -6,70 eV	 -7,46 eV	 -7,25 eV
	LUMO	 2,12 eV	 1,50 eV	 1,41 eV
Tanko funkcionalo	HOMO	 -4,84 eV	 -5,45 eV	 -5,47 eV
	LUMO	 -1,54 eV	 -2,12 eV	 -2,09 eV

Tarpusavyje lyginant gautus duomenis galima pastebėti, jog naudojant tą patį metodą gautos HOMO ir LUMO vertės visų trijų junginių yra panašios. Grafinis gautų duomenų palyginimas pateiktas 18 ir 19 paveiksluose. HOMO orbitalių rezultatai tarpusavyje yra skirtingi, tačiau lyginant tarpusavyje LUMO rezultatus galima pastebėti, jog rezultatai gauti naudojantis pusiau empirinio ir tankio funkcionalo skaičiavimo metodais yra labai panašūs. Taip pat nagrinėjant diagramas matome, jog pusiau empiriniame metode visų junginių HOMO ir LUMO orbitalių reikšmės yra skirtingos, tačiau keičiantis modeliams į Hartree-Foko ir tankio funkcionalo, gautos 3 ir 4 junginio reikšmės beveik sutampa. 2 junginio HOMO vertės kinta nuo -7,78 eV iki -4,84 eV, 3 junginio nuo -8,61 eV iki -5,45

eV, o 4 junginio nuo -8,19 eV iki -5,47 eV. LUMO orbitalių vertės atitinkamai kinta: 2 junginio nuo -1,54 eV iki 2,12 eV, 3 – nuo -2,12 eV iki 1,5 eV, o 4 junginio nuo -2,09 eV iki 1,41 eV.



**18 pav.** Teoriniai HOMO orbitalių skaičiavimų rezultatai.



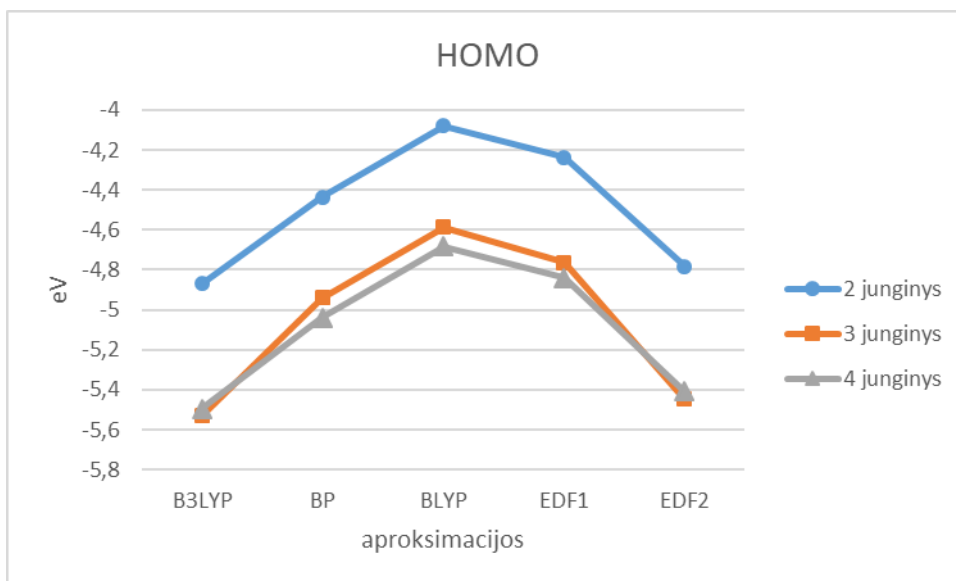
**19 pav.** Teoriniai LUMO orbitalių skaičiavimų rezultatai.

Vykdamas tolimesnius skaičiavimus buvo atliekamas sužadintos būsenos tiriamųjų junginių modeliavimas. Kaip pagrindinis modelis buvo pasirinktas tankio funkcionalo modelis. Keičiant bazines aproksimacijas (B3LYP, BP, BLYP, EDF1, EDF2) buvo apskaičiuoti galimi elektronų šuoliai, jų tikimybės, išspinduliuojamas bangos ilgis ir jos intensyvumas bei kaip kinta HOMO ir LUMO reikšmės keičiant tik aproksimacijas. Apskaičiuotos HOMO ir LUMO orbitalių reikšmės pateiktos 3 lentelėje.

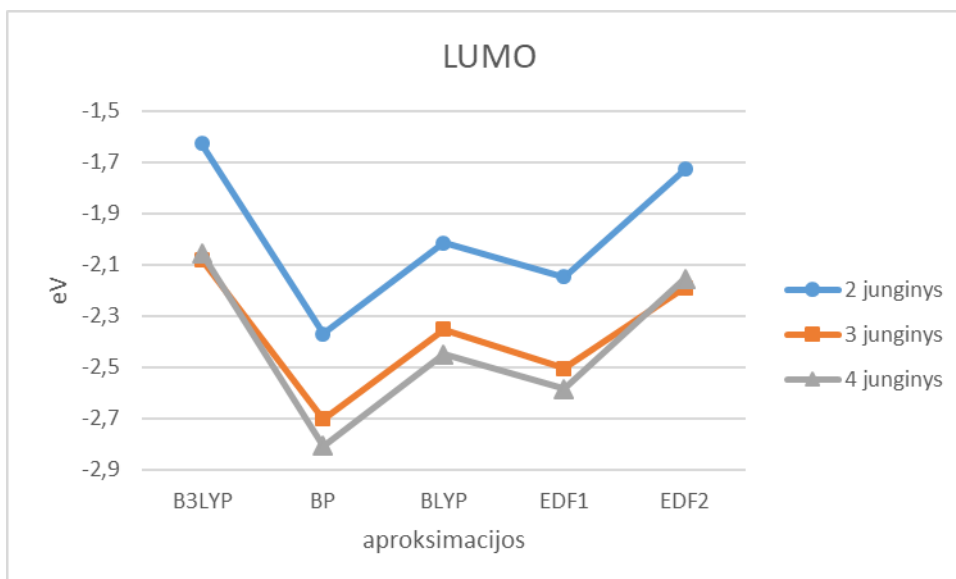
**3 lentelė.** Teoriniai HOMO ir LUMO orbitalių skaičiavimai keičiant aproksimacijas.

HOMO, eV					
	B3LYP	BP	BLYP	EDF1	EDF2
2 junginys	-4,8690	-4,4362	-4,0796	-4,2361	-4,7842
3 junginys	-5,5328	-4,9393	-4,5865	-4,7637	-5,4463
4 junginys	-5,4955	-5,0404	-4,6828	-4,8413	-5,4083
LUMO, eV					
	B3LYP	BP	BLYP	EDF1	EDF2
2 junginys	-1,6289	-2,3685	-2,0139	-2,1476	-1,7283
3 junginys	-2,0802	-2,702	-2,3526	-2,5056	-2,1909
4 junginys	-2,0541	-2,8058	-2,4498	-2,5846	-2,1553

Nagrinėjant gautus duomenis matome, jog atskiros tiriamųjų junginių orbitalių vertės kinta vienodai, priklausomai nuo naudojamos aproksimacijos (20 pav., 21 pav.). Tačiau skirtumai tarp gautų verčių yra mažesni. Mažiausios HOMO reikšmės buvo gautos skaičiuojant su B3LYP ir EDF2 aproksimacijomis, o didžiausios naudojant BLYP.

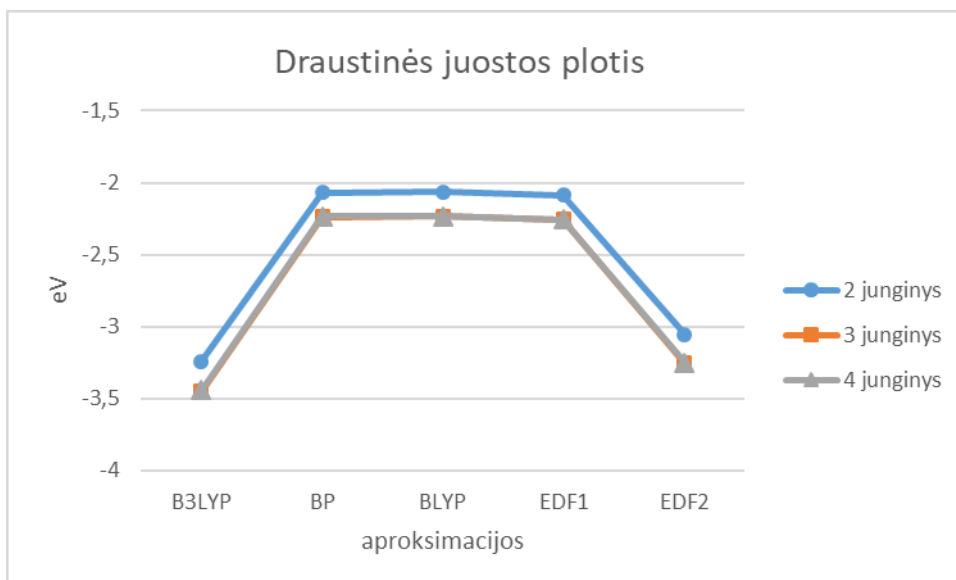


**20 pav.** Teoriniai HOMO orbitalių skaičiavimų rezultatai.



**21 pav.** Teoriniai LUMO orbitalių skaičiavimų rezultatai.

Naudojantis gautais duomenimis buvo apskaičiuotas draustinės juostos plotis, kuris parodo skirtumą tarp HOMO ir LUMO orbitalių. Gauti duomenys pateikiami 22 paveiksle. Didžiausi draustinės juostos pločiai gaunami naudojant B3LYP (nuo -3,4526 eV iki -3,2401 eV) ir EDF2 (nuo -3,2554 eV iki -3,0559 eV) aproksimacijas. Skaičiavimus vykdant su BP BLYP ir EDF1 aproksimacijomis gaunami mažesni rezultatai, kurių vertės tarpusavyje beveik nesiskiria ir kinta nuo -2,2581 eV iki -2,0657 eV.

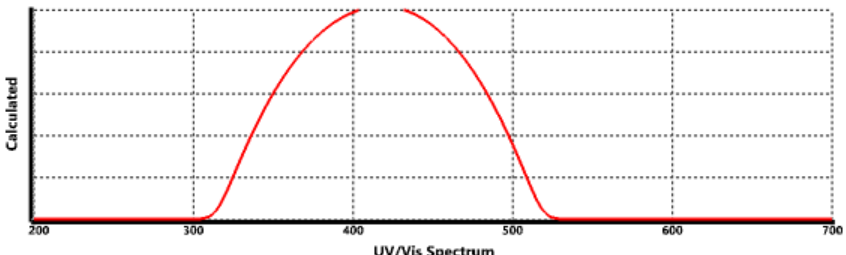
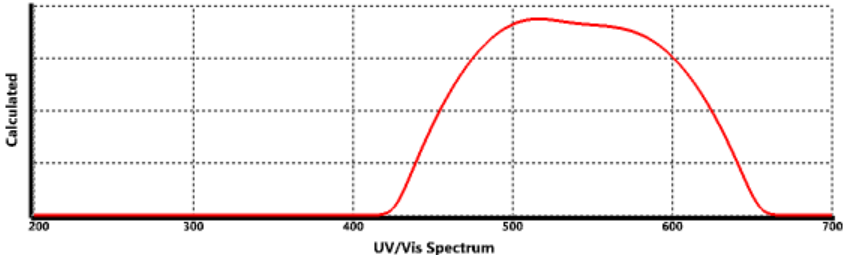
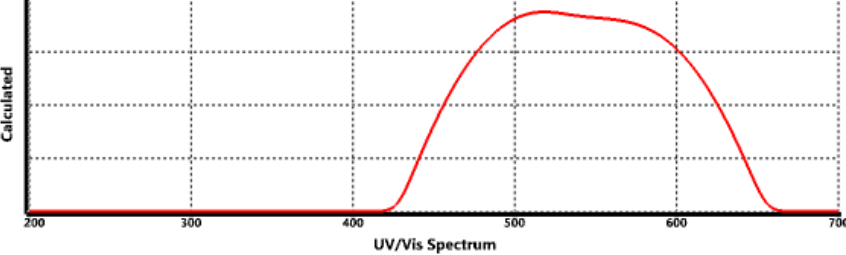
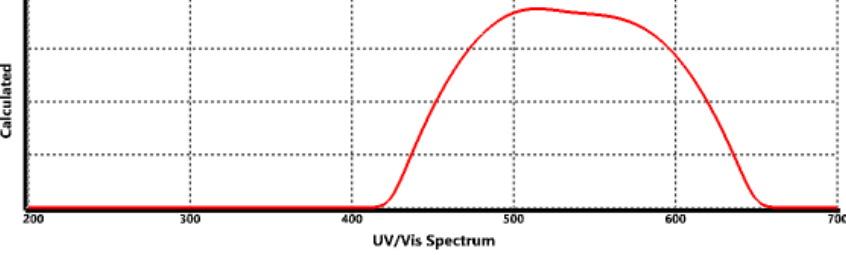
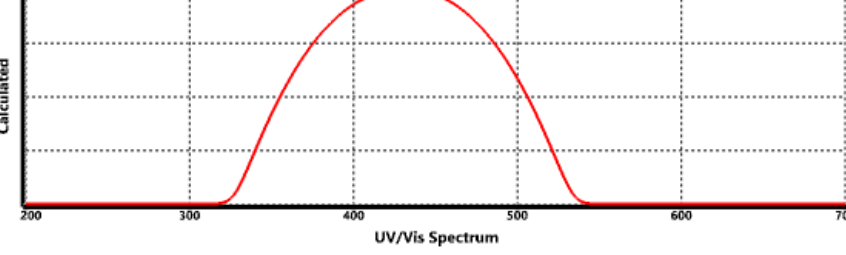


**22 pav.** Teoriniai draustinės juostos pločio skaičiavimų rezultatai.

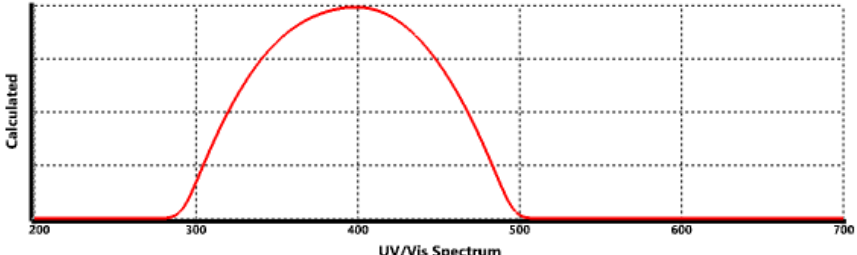
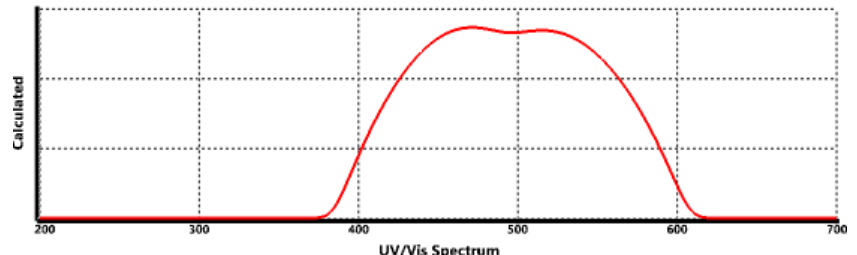
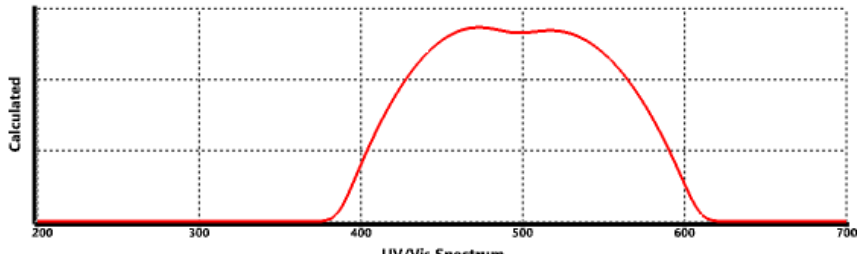
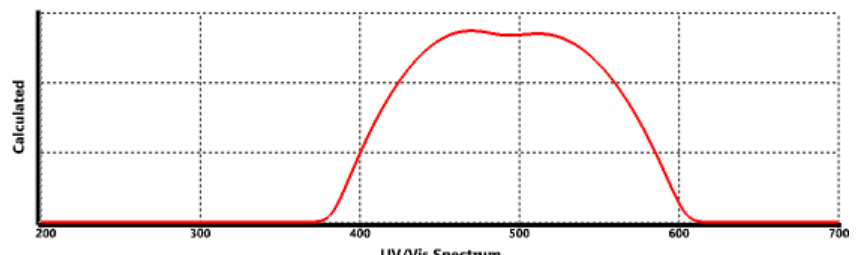
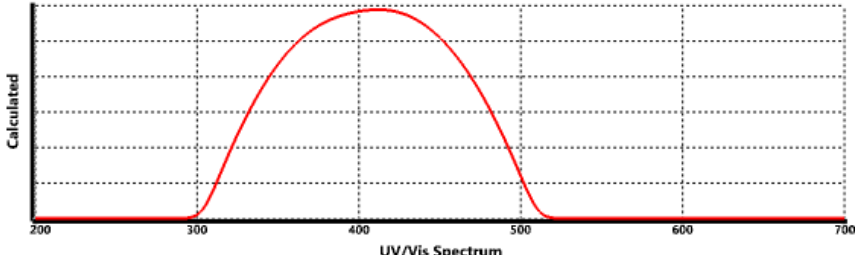
Visų tiriamųjų junginių sužadintų būsenų skaičiavimų rezultatai pateikiami 4–6 lentelėse. Iš gautų duomenų matome, jog visų tiriamųjų junginių absorbcijos spektrai yra pasislinkę į trumpesnių bangų pusę. Absorbuojamas bangos ilgis ir elektronų šuolio tikimybė apskaičiuota vykstant elektrono perėjimui iš HOMO į LUMO orbitale.



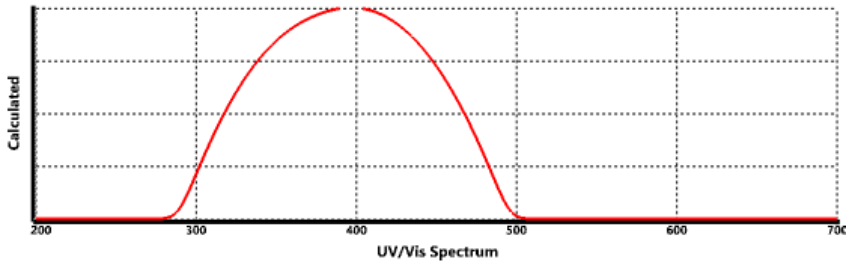
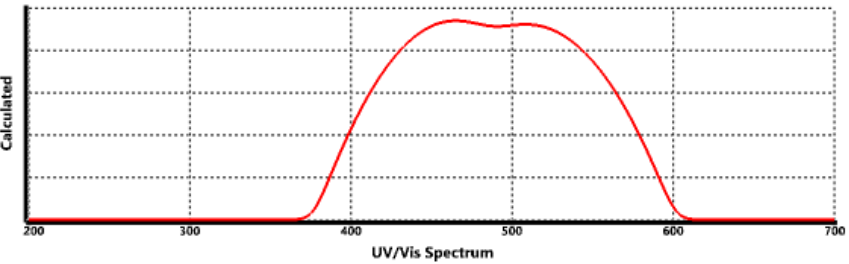
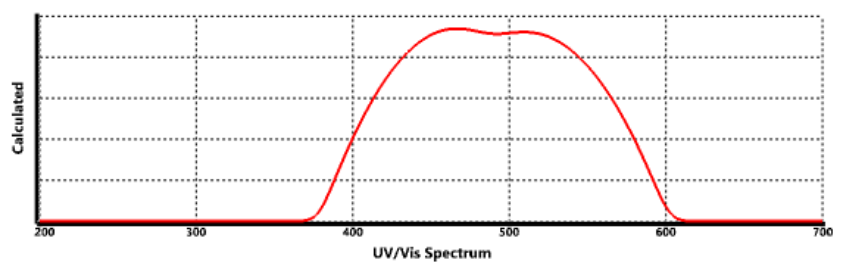
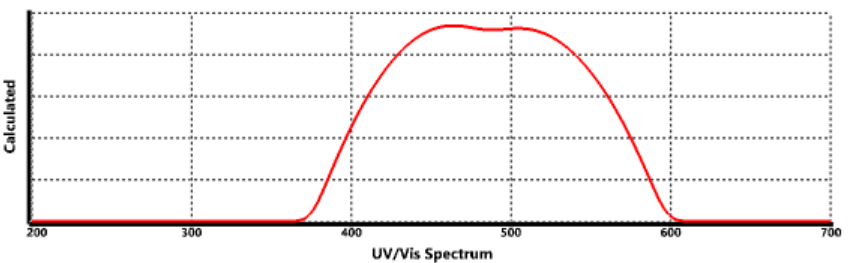
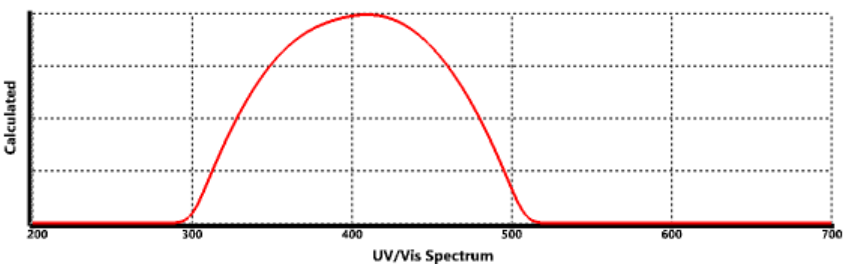
**4 lentelė.** Teorinis 2 junginio apskaičiuotas absorbcijos spektras ir jo parametrai

Aproksimacijos	Bangos ilgis, nm	Elektronų šuolio tikimybė	Absorbcijos spektras
B3LYP	432,16	0,3746	
BP	570,77	0,1484	
BLYP	571,76	0,1462	
EDF1	565,89	0,1475	
EDF2	448,02	0,3260	

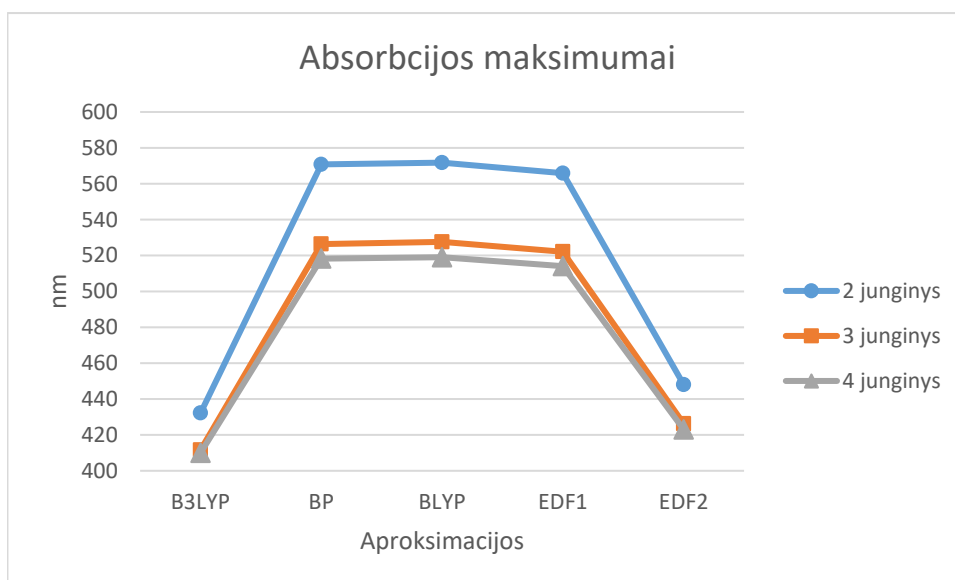
5 lentelė. Teorinis 3 junginio apskaičiuotas absorbcijos spektras ir jo parametrai

Aproksimacijos	Bangos ilgis, nm	Elektronų šuolio tikimybė	Absorbcijos spektras
B3LYP	411,60	0,1776	
BP	526,40	0,0869	
BLYP	527,60	0,0866	
EDF1	522,13	0,0876	
EDF2	426,25	0,5174	

6 lentelė. Teorinis 4 junginio apskaičiuotas absorbcijos spektras ir jo parametrai

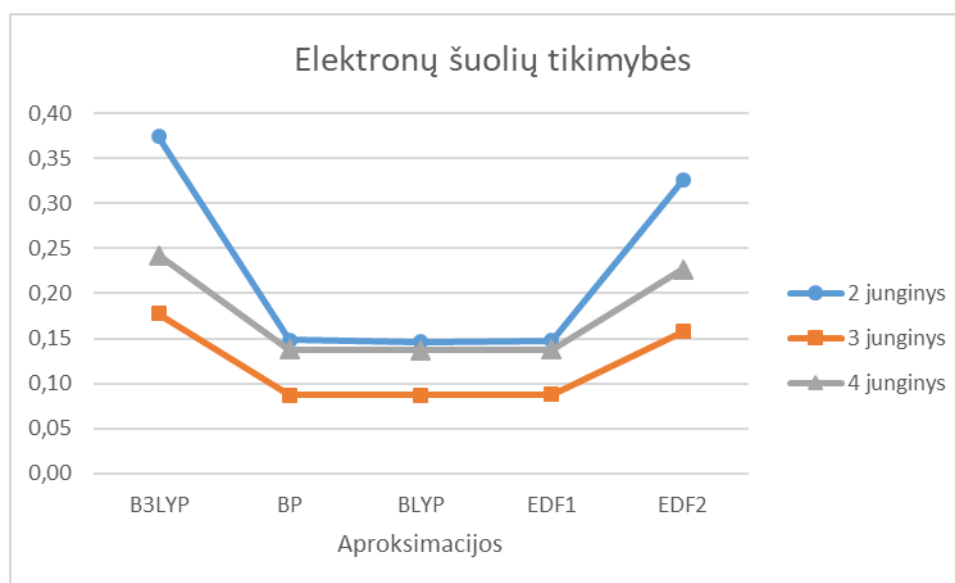
Aproksimacijos	Bangos ilgis, nm	Elektronų šuolio tikimybė	Absorbcijos spektras
B3LYP	409,96	0,2422	
BP	518,27	0,1378	
BLYP	519,05	0,1368	
EDF1	514,08	0,1372	
EDF2	423,03	0,227	

Tiriamųjų junginių teoriniai absorbcijos maksimumai išsidėsto nuo 410 nm iki 572 nm. 3 ir 4 junginio bangų ilgiai keičiantis naudojamai aproksimacijai tarpusavyje skyrėsi nežymiai. Labiausiai į trumpesnių bangų pusę pasislinkę rezultatai gaunami su B3LYP ir EDF2 aproksimacijomis. Į ilgesnių bangų pusę pasislinkę rezultatai gaunami naudojant BP, BLYP ir EDF1 aproksimacijas ir su nedideliais skirtumais kiekvienam iš tiriamųjų junginių.



**23 pav.** Teoriniai absorbcijos maksimumų skaičiavimų rezultatai

Nagrinėjant apskaičiuotas elektronų šuolių tikimybes galima pastebėti, jog nepriklausomai nuo naudojamos aproksimacijos 2 junginio gautos vertės yra didžiausios. Skaičiavimuose naudojant BP, BLYP arba EDF1 aproksimacijas gaunamos mažiausios vertės nuo 0,0866 iki 0,1484, o su B3LYP ir EDF2 gaunamos vertės yra didesnės ir kinta nuo 0,1574 iki 0,3746.



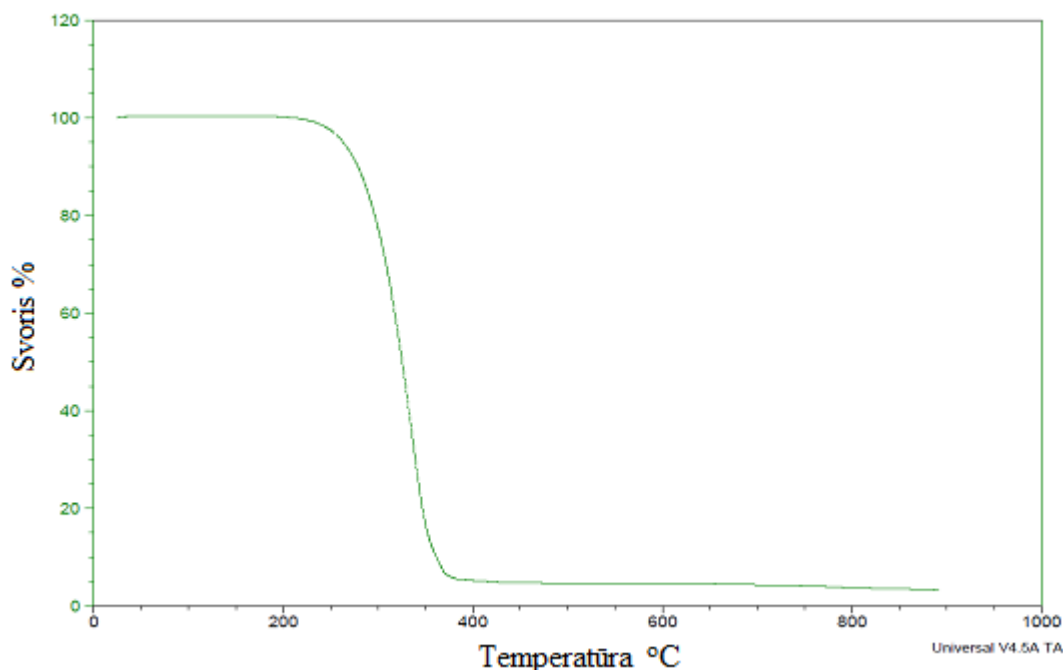
**24 pav.** Teoriniai elektronų šuolių tikimybių skaičiavimų rezultatai

### 2.4.3. Karbazolo junginių terminės savybės

Eksperimentiniai tiriamųjų junginių terminių savybių tyrimai atlikti pasinaudojus termogravimetrinės (TGA) bei diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) analizėmis. Visų nustatytų terminių savybių (stiklėjimo temperatūra ( $T_s$ ), lydymosi temperatūra ( $T_{lyd}$ ), kristalizacijos temperatūra ( $T_{kr}$ ) ir 5 % masės nuostolių temperatūra ( $T_{dest-5\%}$ )) charakteristikos pateiktos 7 lentelėje.

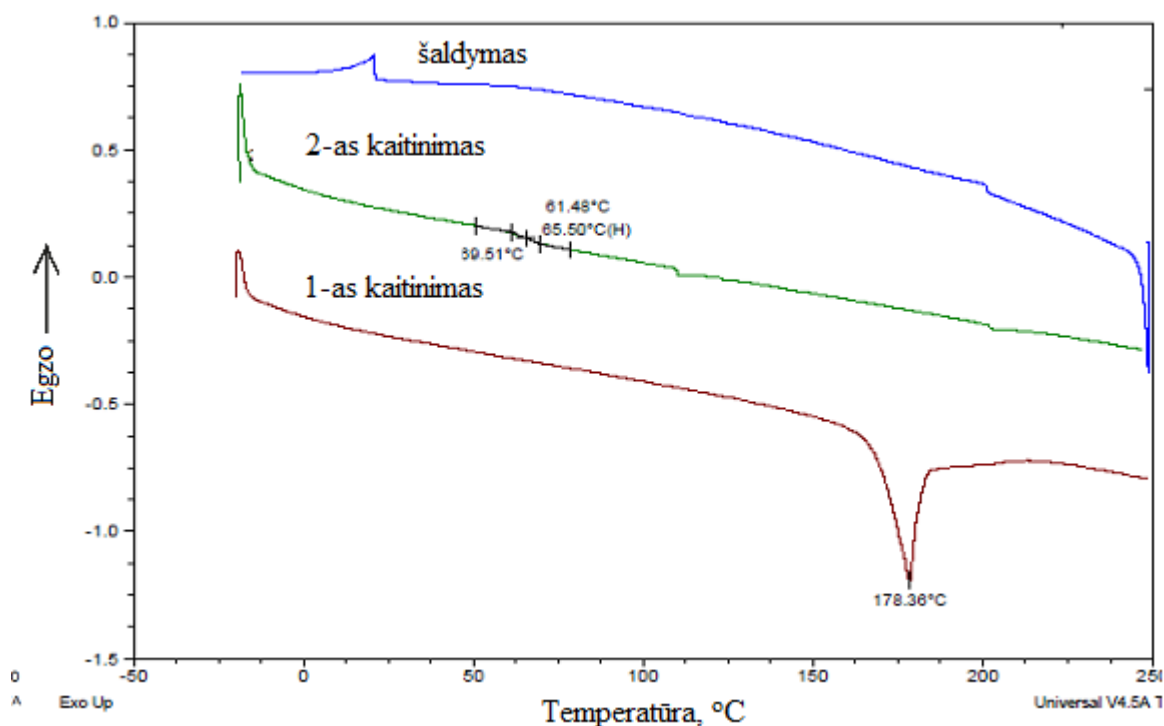
Nagrinėjant termogravimetrinės analizės duomenis galima teigti, jog visi trys junginiai pasižymi pakankamai aukštu terminiu stabilumu, tačiau skirtingi pakaitai karbazolo junginiuose nulemia

skirtumus terminėse savybėse. Junginys 4 turintis etenil-naftaleno pakaitą yra termiškai patvariausias ir 5 % savo masės praranda esant 415 °C. Mažiausiu terminiu stabilumu pasižymėjo 6 junginys, kurio  $T_{\text{dest-5\%}} = 289$  °C.



**25 pav.** 4 junginio TGA kreivė

Visi tiriamieji junginiai po sintezės buvo išskirti kaip kristalai. Iš pateiktų duomenų galima matyti, jog pirmojo kaitinimo metu buvo užfiksuotos lydymosi temperatūros. Aukščiausia lydymosi temperatūra pasižymėjo 2 junginys, turintis etilennaftaleno pakaitą. Nagrinėjant turimus duomenis galima teigti, jog visi junginiai pereina fazinį virsmą stiklas-skystis, nes antrojo kaitinimo metu buvo užfiksuotos stiklėjimo temperatūros 59–134 °C temperatūrų intervale. Toliau vykdant kaitinimą 4 junginyje buvo užfiksuota kristalizavimosi temperatūra, kuri parodo, jog junginys kietoje būsenoje egzistuoja tik kaip kristalinė medžiaga. Tai patvirtina ir šio junginio antrojo kaitinimo metu užfiksuota tokia pati lydymosi temperatūra kaip ir pirmajame kaitinime.



26 pav. 3 junginio DSK kreivė

7 lentelė. 2–4 junginių terminės savybės.

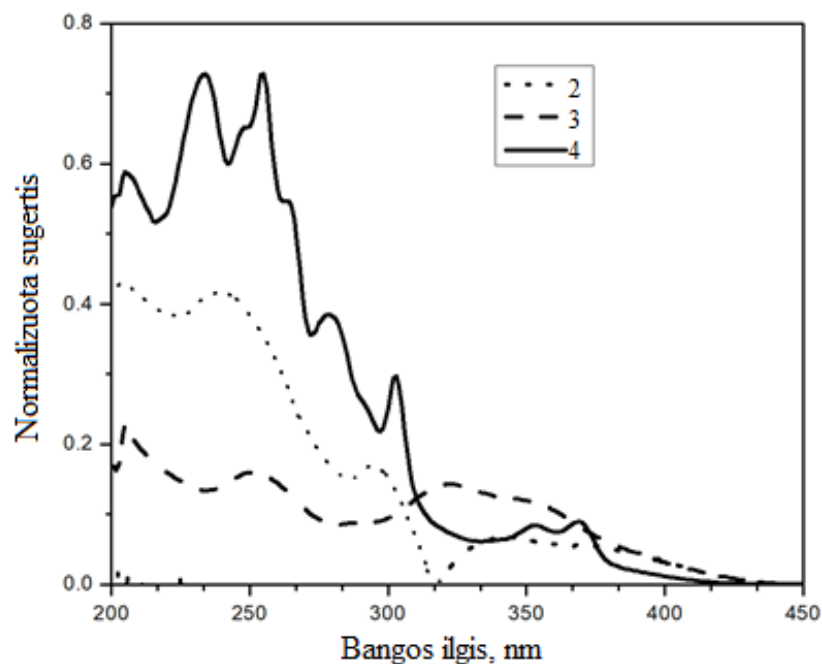
Junginys	$T_s$	$T_{lyd}$	$T_{kr}$	$T_{dest-5\%}$
2	134 °C	291 °C	-	415 °C
3	66 °C	178 °C	-	376 °C
4	59 °C	163 °C, 163a °C	73 °C	289 °C

Tiriamuosius junginius lyginant su literatūroje aptartais junginiais galima daryti išvadas, jog 3 ir 4 junginiai savo destrukcijos temperatūromis yra tokie pat patvarūs kaip 1,3,6,8-tetra pakeisti karbazolo junginiai, tačiau savo terminiu patvarumu nusileidžia 3,6 ir 2,7 pakeistiems karbazolo junginiams. Nustatytos tiriamųjų junginių stiklėjimo temperatūros taip pat yra žemesnės nei nagrinėtos 3,6 ir 2,7 karbazolo junginių terminės savybės. Galima daryti išvadas, jog 1,3,6,8-tetra pakeistų junginių terminės savybės labiausiai priklauso nuo pakaito molekulinės masės ir papildoma dviguba jungtis terminių savybių neblogina.

#### 2.4.4. Karbazolo junginių optinės ir fluorescencinės savybės

Junginių (2–4) optinės ir fluorescencinės savybės buvo tiriamos užrašant jų absorbcijos ir emisijos spektrus. Iš tiriamųjų junginių buvo pagaminti praskiesti ( $10^{-5}$  M) tirpalai toluene ir užrašomi spektrai.

Nagrinėjant gautus absorbcijos spektrus galima pastebėti, jog absorbcijos maksimumai išsidėsto intervale 355–380 nm.



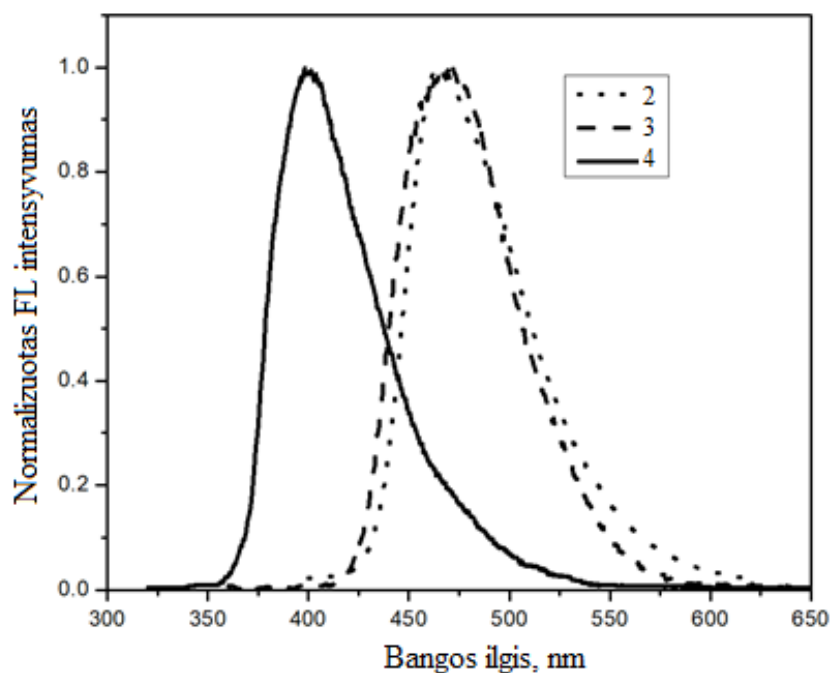
27 pav. 2–4 junginių, praskiestų THF, tirpalų ( $10^{-5}$  M) absorbcijos spektrai

8 lentelė. Tiriamųjų junginių 2–4 absorbcijos ir fotoluminescencijos maksimumai.

Junginys	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}$ , nm	$\lambda_{\text{F}}^{\text{max}}$ , nm
2	355	470
3	355	470
4	380	400

Lyginant teorinius ir eksperimentinius duomenis galima pastebėti, jog tiksliausi absorbcijos skaičiavimai buvo gauti naudojantis tankio funkcionalo metodu su B3LYP aproksimacijomis. Apskaičiuotų teorinių absorbcijos maksimumų intervalas buvo 410–432 nm. Naudojant kitas aproksimacijas, skirtumai didėja nuo 43 nm iki 215 nm. Skirtumai tarp teorinių ir praktinių rezultatų gali būti aiškinami tuo, jog teoriniuose skaičiavimuose yra vertinami elektronų šuoliai iš pirmos HOMO orbitalės į pirmą LUMO orbitalę, tačiau praktikoje vyksta šuoliai ir iš žemesnių HOMO orbitalių į aukštesnes LUMO orbitales. Dėl šios priežasties elektronų šuolių metu bus absorbuotas didesnis energijos kiekis, kuris pasireikš poslinkiu į trumpesnių bangų pusę.

Nagrinėjant emisijos spektrą galima pastebėti, kad fluorescencijos intensyvumo maksimumai išsidėsto srityje nuo 400 nm iki 470 nm. Gauti 4 ir 5 junginių spektrai beveik nesiskiria, o jų fluorescencijos maksimumai fiksuojami ties 470 nm bangos ilgiu. Junginio 6 spektras yra pasislinkęs trumpesnių bangų pusę ir jo fotoluminescencija fiksuojama ties 400 nm. Remiantis gautais rezultatais buvo nustatyta, jog junginiai 4 ir 5 skleis violetinę spalvą, o junginys 5 turėtų skleisti šviesiai mėlyną spalvą.



28 pav. 2–4 junginių, praskiestų THF, tirpalų ( $10^{-5}$  M) fluorescencijos spektrai

#### 2.4.5. Karbazolo junginių elektrocheminės savybės

Tiriamųjų junginių elektrocheminės savybės buvo tiriamos ciklinės voltampermetrijos metodu (CV) kaip tirpiklį naudojant bevandenį dichlormetaną ir tyrimą atliekant kambario temperatūroje. Gautų rezultatų santrauka pateikiama 9 lentelėje.

9 lentelė. 2–4 junginių elektrocheminės savybės.

Junginys	$E_{\text{oks}}$ , V <sup>a)</sup>	$I_{\text{p}}$ (CV), eV <sup>b)</sup>	$E_{\text{A}}$ (CV), eV <sup>c)</sup>	$E_{\text{gopt}}$ , eV <sup>d)</sup>
2	0,47	5,27	-2,41	2,86
3	0,78	5,58	-2,72	2,86
4	0,67	5,47	-2,25	3,22

<sup>a)</sup>  $E_{\text{oks}}$  – oksidacijos potencialas apskaičiuojamas iš voltamperogramos. <sup>b)</sup>  $I_{\text{p}}$  – jonizacijos potencialas apskaičiuotas pagal formulę:  $I_{\text{p}} = E_{\text{oks}} + 4,8$  (eV), <sup>c)</sup>  $E_{\text{A}}$  – giminingumo elektronui energija apskaičiuojama pagal formulę:  $E_{\text{A}} = -(I_{\text{p}} - E_{\text{gopt}})$ , <sup>d)</sup>  $E_{\text{gopt}}$  – draustinės juostos plotis gautas iš tiriamųjų junginių UV absorbcijos spektrų.

Gauti tiriamųjų junginių jonizacijos potencialai kinta intervale nuo 5,27 iki 5,58 eV, o giminingumo elektronui energija nuo -2,72 iki -2,25 eV. 5 ir 6 junginių jonizacijos potencialas yra didesnis, nei 4 junginio. Tai galima paaiškinti elektronų akceptorinėmis savybėmis, kuriomis pasižymi 1-etenil-2,3,4,5,6-pentafluorfenilo ir 4-etenilpiridino junginiai. Lyginant tiriamųjų junginių ir kitų 1,3,6,8-tetra-pakeistų karbazolo junginių  $I_{\text{p}}$  ir  $E_{\text{A}}$  galima pastebėti, jog tiriamųjų junginių gautų rezultatų reikšmės yra didesnės nei junginių, kurių pakaitai yra prijungti viengubu ryšiu, kurie yra aptarti literatūros apžvalgoje. Gauta tiriamųjų junginių giminingumo elektronui energija artima 3,6- ir 2,4-pakeistų karbazolo junginiams. Eksperimentinės HOMO orbitalių vertės yra didesnės, nei visų junginių, kurie buvo aprašyti nagrinėjant mokslinius straipsnius.



Eksperimentiškai gautus rezultatus lyginant su teoriniuose skaičiavimuose gautais rezultatais matome, jog artimiausi skaičiai buvo gauti naudojant tankio funkcionalo skaičiavimo modelį. Didžiausias gautas skirtumas HOMO orbitalėse buvo 0,43 eV, o skaičiavimams naudojant kitus metodus skirtumas padidėdavo iki 1,88 eV ir 3,03 eV. LUMO orbitalių verčių skirtumai buvo nežymiai didesni. Mažiausias skirtumas buvo 4 junginio (0,16 eV), o didžiausias 2 junginio (0,87 eV). Naudojant pusiau empirinio arba Hartio-Foko metodus skaičiavimų nuokrypis nuo eksperimentiškai gautų rezultatų dar labiau išauga iki 1,46 eV ir 4,53 eV. Tiksliausiai buvo apskaičiuotas 6 junginio HOMO ir LUMO orbitalių vertės, o didžiausias skirtumas tarp teorinių skaičiavimų ir eksperimentiškai gautų duomenų yra 4 junginiui. Tikslesnes HOMO orbitalių reikšmes galima paaiškinti tuo, jog eksperimentiškai gauti rezultatai buvo nustatyti tiesiogiai iš voltamperogramos. LUMO orbitalių vertės buvo apskaičiuotos naudojantis teorinėmis formulėmis naudojantis gautai duomenimis, o ne iš tiesiogiai užfiksuotos vykstant tiriamojo junginio redukcijai.

Lyginant teorinius duomenis gautus naudojant tankio funkcionalo metodą ir keičiant aproksimacijas su eksperimentiniais duomenimis galima pastebėti, jog skirtumai tarp teorinių ir eksperimentinių rezultatų sumažėja. Didžiausi skirtumai HOMO orbitalėi buvo gauti naudojant BLYP aproksimacijas (nuo 1,1904 eV iki 0,7872 eV). Tiksliausi skaičiavimai buvo gauti naudojant B3LYP aproksimacijas ir gauti skirtumai kito nuo 0,401 eV iki 0,0255 eV. Tarpusavyje lyginant tiriamuosius junginius galima pastebėti, jog mažiausi skirtumai buvo gauti 4 junginiui (0,7872–0,0255 eV), o didžiausi 2 junginiui (1,1904–0,401 eV). Nagrinėjant LUMO orbitalių skaičiavimus galima pastebėti, jog kitaip negu prieš tai buvusiuose skaičiavimuose, tiksliausi duomenys 2 ir 3 junginiui buvo gauti naudojant BP aproksimacijas (0,0415 eV ir 0,018 eV), o 4 junginiui EDF2 (0,0947 eV). B3LYP aproksimacijų naudojimas 2 ir 3 tiriamiesiems junginiams pasižymėjo didžiausiais nuokrypiais (0,7811 eV ir 0,6398 eV). Nagrinėjant gautus rezultatus galima daryti išvadą, jog eksperimentiniai duomenys, kurie yra gaunami perskaičiuojant iš kitų turimų duomenų tiksliausiai gali būtų apskaičiuojami naudojant BP arba EDF2 aproksimacijas.

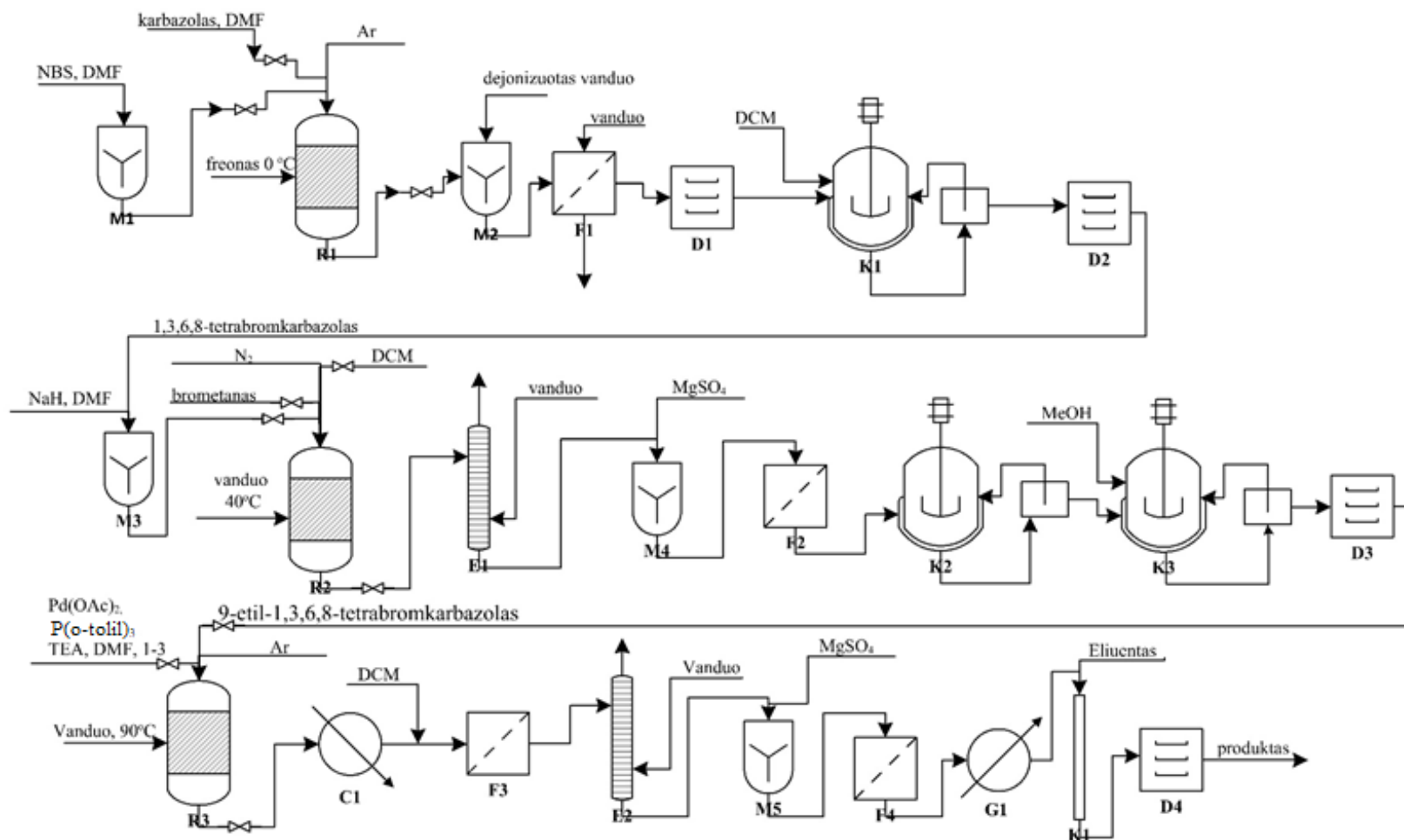
### 3. Rekomendacijos

1,3,6,8-tetra pakeistų karbazolo junginių gamybos technologinė schema pavaizduota 29 pav. Visų junginių gamybos procesas yra trijų stadijų, o aprašytas procesas periodinis, todėl pradiniai junginiai ir nepavojingi tarpiniai produktai yra pakraunami ir išimami rankiniu būdu. Pirmoji ir antroji stadijos vykdomos pagal [29] straipsnyje aprašytą metodiką.

Pirmosios stadijos metu iš karbazolo gaunamas 1,3,6,8 tetrakarbazolas brominimo reakcijos būdu. Maišytuve M1 N-bromsukcinimidas (NBS) ištirpinamas dimetilformamide (DMF) kol gaunamas vienalytis tirpalas. Tuo metu į reaktorių R1 supilamas karbazolas ir DMF. Gautas tirpalas vėsinamas iki 0–2 °C temperatūros freonu, kuris vamzdeliais apteka reaktorių ir šaldo jo sienes. Kai pasiekiami reikiama tirpalo temperatūra šaldymas nutraukiamas ir iš maišytuvo M1 į vidų sulašinamas gautas NBS tirpalas. Reakcija vykdoma 10 valandų argono (Ar) aplinkoje. Reakcijai pasibaigus produktas supilamas į dejonizuotą vandenį maišytuve M2. Susidariusios nuosėdos surenkamos filtruojant per filtrą F1 ir papildomai praplaunamos vandeniu norint pašalinti visą likusį tirpiklį. Surinktos nuosėdos išdžiovinamos džiovyklėje D1, po to patenka į kristalizatorių K1, kuriame perkristalizuojamos ir galutinai išgryninamos naudojant dichlormetano (DCM) tirpiklį. Paskutinio etapo metu gauta medžiaga išdžiovinama džiovyklėje D2.

Antros gamybos stadijos metu prie 9 karbazolo anglies atomo prijungiama etilo grupė. Maišytuve M3 pirmoje stadijoje gautas 1,3,6,8-tetrabromkarbazolas ir natrio hidridas (NaH) ištirpinamas DMF. Gautas tirpalas lėtai supilamas į reaktorių R2, kuriame yra brometanas. Gautas reakcijos mišinys maišomas 4 valandas palaikant 40 °C temperatūrą azoto (N<sub>2</sub>) aplinkoje. Reaktorius apšildomas vandeniu, kuris cirkuliuoja aplink būgną išvedžiotais vamzdeliais. Po 4 valandų į reakcijos tirpalą supilamas dichlormetanas, kad reakcijos produktas pereitų į organinę fazę. Gautas mišinys patenka į ekstrakcijos koloną E1, kurioje reakcijos produktas maišomas su vandeniu, kad iš produkto būtų pašalintas DMF. Likusi organinė fazė patenka į maišytuvą M4 su magnio sulfatu (MgSO<sub>4</sub>), kuri sugeria tirpale likusį vandenį. Iš maišytuvo išeinantis tirpalas filtruojamas filtru F2. Likęs tirpalas patenka į pirmą kristalizatorių K2, kuriame reakcijos produktas iškristalizuojamas naudojant dichlormetano tirpiklį. Gauti kristalai ištirpinami metanolyje (MeOH), dar kartą išgryninami kristalizatoriuje K3, išdžiovinami džiovyklėje D3 gaunant 9-etil-1,3,6,8-tetrabromkarbazolą.

Trečios stadijos metu prie 9-etil-1,3,6,8-tetrabromkarbazolo prijungiami 1-vinilnaftalenas (1), 1-vinilpentafluorbenzeno (2) arba 4-vinilpiridino (3) pakaitai. Visos reakcijų metodika vienoda, skiriasi tik į reakcijos mišinį pridedamų reagentų kiekiai. Į reaktorių R3, kuriame nuolat palaikoma argono aplinka sudedamas katalizatorius paladžio (II) acetatas (Pd(OAc)<sub>2</sub>), *o*-tolilfosfinas (P(*o*-tolil)<sub>3</sub>), trietilaminas (TEA), DMF, 9-etil-1,3,6,8-tetrabromkarbazolas ir vienas iš prieš tai išvardintų junginių (1–3). Reakcija vykdoma 24 valandas palaikant viduje argono (Ar) aplinką ir 90 °C temperatūrą, kuri pasiekiami šildant reaktorių karštu vandeniu. Po reakcijos gautas mišinys atvėsinamas iki kambario temperatūros aušintuve C1, praskiedžiamas dichlormetanu ir nufiltruojamas per filtrą F3. Norint iš likusio tirpalo pašalinti DMF tirpalas praleidžiamas pro ekstrakcijos koloną E2, kurioje vandens pagalba pašalinamas tirpiklis, o vandens likučiai sugeriami sumaišant su magnio sulfatu maišytuve M5. Druska pašalinama filtruojant per filtrą F4 ir likęs tirpalas patenka į garintuvą G1, kuriame nugarinama dalis tirpiklio. Tuomet medžiaga gryninama praleidžiant per chromatografinę koloną K1, kaip eliuentą naudojant etilacetato ir heksano mišinį. Gautas produktas išdžiovinamas vakuomo džiovykloje D2.



29 pav. Tiriųjų junginių gamybos technologinė schema.

#### 4. Darbo sauga ir sveikata

Darbas laboratorijoje reikalauja tam tikrų atsargumo ir prevencinių priemonių laikymosi. Kiekvienas darbuotojas prieš darbą turi būti supažindintas su darbų sauga ir laikytis pateikiamų reikalavimų.

##### Fizikiniai veiksniai

Darbo metu turi būti užtikrinamas tinkamas laboratorijos apšvietimas, kuris yra reglamentuojamas HN98:2014 higienos normos. Apšvietimas turi nesukelti nemalonių regėjimo pojūčių ir nekenkti regėjimui ir sveikatai. Šiluminius darbo vietos parametrai pateikiami HN69:2003 higienos normoje ir nustato kokia oro temperatūra, santykinis oro drėgnumas ir oro judėjimo greitis turi būti užtikrinti laboratorijoje. Traukos spintos turi atitikti EN 14175 normos reikalavimus ir užtikrinti saugų darbą laboratorijos darbuotojams. Triukšmo lygis darbo vietoje, priklausomai nuo darbo laiko neturi viršyti 87 dB (ribinė ekspozicijos vertė: LEX, 8h = 87 dB), o didžiausias akimirkinis svartinis garso slėgis neturi būti didesnis kaip 140 dB [30].



##### Fiziniai veiksniai

Stengiantis išvengti nelaimingų atsitikimų susijusių su fiziniais veiksniais svarbu užtikrinti tvarkingas elektros instaliacijas, apsaugines ir prevencines priemones gaisro kilimo atveju ir evakuacinių išėjimų tvarkingumą. Darbo vietoje yra mechaninių judančių dalių, bei karštų paviršių, todėl ant tokių dalių turi būti klijuojami įspėjamieji lipdukai.


##### Cheminiai veiksniai

Pavojingi veiksniai parinkti naudojantis Europos parlamento ir tarybos reglamentu [31].

10 lentelė. Cheminiai veiksniai

Junginys. Pavojingumo ir atsargumo frazės	Įspėjamieji ženklai	Pirmosios pagalbos priemonės	Priešgaisrinės priemonės
<p><b>Acto rūgštis</b></p> <p>Pavojingumo frazės: H226, H314</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P280 P301+P330+P331 P303+P361+P353 P305+P351+P338 P310</p>	 	<p><b>Bendrosios pastabos</b> Nedelsiant nusivilkti visus užterštus drabužius.</p> <p><b>Įkvėpus</b> Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.</p> <p><b>Patekus ant odos</b> Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p><b>Patekus į akis</b> Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsiant 10–15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p><b>Prarijus</b></p>	<p><b>Tinkamos gesinimo priemonės</b> Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p><b>Netinkamos gesinimo priemonės</b> Vandens srovė.</p> <p><b>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai</b> Degioji. Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogius mišinius. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p><b>Pavojingi degimo produktai</b> Gaisro metu gali susidaryti: anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p><b>Patarimai gaisrininkams</b></p>

		<p>Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nedelsiant kreiptis į gydytoją. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus ėsdinantis poveikis).</p>	<p>Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Dėvėkite chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną.</p>
<p><b>Toluenas</b></p> <p>Pavojingumo frazės: H225, H304, H315, H336, H361d, H373</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P240 P301+P330+P331 P302+P352 P314 P403+P233</p>	  	<p><b>Įkvėpus</b></p> <p>Išveskite į gryną orą. Iškvieskite gydytoją.</p> <p><b>Patekus ant odos</b></p> <p>Nedelsiant nuvilkti visus užterštus drabužius. Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.</p> <p>Kreiptis į gydytoją.</p> <p><b>Po kontakto su akimis</b></p> <p>Nuskalaukite dideliu kiekiu vandens. Iškvieskite oftalmologą. Išimti kontaktinius lęšius.</p> <p><b>Prarijus</b></p> <p>Jei nukentėjusysis vemia, būkite labai atidūs. Įkvėpimo pavojus. Kvėpavimo takai turi būti neužblokuoti. Nedelsiant iškviesti gydytoją. Įtraukus vėmalų, galimas plaučių sutrikimas.</p>	<p><b>Gesinimo priemonės</b></p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: putos, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>), sausi milteliai.</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: šiai medžiagai / junginiui jokių gesinimo priemonių apribojimų nėra.</p> <p><b>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai</b></p> <p>Degus. Atkreipti dėmesį į atgalinį pliūpsnį. Garai yra sunkesni už orą ir gali pasklisti palei grindis. Galimas kenksmingų degių dujų ar garų susidarymas gaisro atveju. Sudaro sprogius mišinius su oru aplinkos temperatūroje.</p> <p><b>Patarimai gaisrininkams</b></p> <p>Speciali apsaugos įranga, skirta gaisrininkams. Pavojaus zonoje būkite tik su autonominiu kvėpavimo aparatu. Venkite kontakto su oda, išlaikydami saugų atstumą arba vilkėdami specialius apsauginius drabužius.</p>
<p><b>Dimetilformamidas</b></p> <p>Pavojingumo frazės: H226, H312+H332, H319, H360D</p> <p>Atsargumo frazės: P280 P302+P352 P305+P351+P338 P308+P313</p>	  	<p><b>Bendrosios pastabos</b></p> <p>Nuvilkti užterštus drabužius.</p> <p><b>Įkvėpus</b></p> <p>Įleiskite gryno oro. Abejotiniais atvejais arba neišnykstant simptomams kreipkitės medicininės pagalbos/ į gydytoją.</p> <p><b>Patekus ant odos</b></p> <p>Odą nuplauti vandeniu/čiurkšle.</p> <p><b>Patekus į akis</b></p> <p>Mažiausiai 10 minučių gausiai skalaukite švariu vandeniu, laikydami vokus atmerktus. Jei peršti akis, kreipkitės į gydytoją.</p> <p><b>Prarijus</b></p> <p>Nelaimingo atsitikimo atveju arba pasijutus blogai, nedelsiant kreiptis į gydytoją (jeigu įmanoma, parodyti šią etiketę).</p>	<p><b>Gesinimo priemonės</b></p> <p>Tinkamos gesinimo priemonės: vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p><b>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai</b></p> <p>Degioji. Garai yra sunkesni už orą, pasklinda pažemiu ir sudaro su oru sprogius mišinius. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p><b>Pavojingi degimo produktai</b></p> <p>Gaisro metu gali susidaryti: amoniakas (NH<sub>3</sub>), azoto oksidai (NO<sub>x</sub>), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>), formaldehidai, aminorai.</p> <p><b>Patarimai gaisrininkams</b></p> <p>Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus.</p>

<p><b>Trietilaminas</b></p> <p>Pavojingumo frazės: H225, H302 H311+H331 H314, H335</p> <p>Atsargumo frazės: P210, P280 P303+P361+P353 P304+P340 P305+P351+P338 P310</p>		<p><b>Bendrosios pastabos</b></p> <p>Nuvilkite užterštus visus užterštus drabužius. Pirmąją pagalbą suteikiančiojo apsauga.</p> <p><b>Įkvėpus</b></p> <p>Įleiskite gryno oro. Jei kvėpuoja netolygiai ar kvėpavimas sustoja, nedelsiant kvieskite greitąją pagalbą ir suteikti pirmąją pagalbą.</p> <p><b>Patekus ant odos</b></p> <p>Patekus ant odos, nedelsiant gerai nuplauti dideliu kiekiu vandens. Reikia nedelsiant kreiptis į gydytoją, nes negydomų nudegimų vietose atsiras sunkiai gyjančios žaizdos.</p> <p><b>Patekus į akis</b></p> <p>Po sąlyčio su akimis atmerktas akis nedelsinat 10–15 minučių skalauti tekančiu vandeniu bei kreiptis į gydytoją. Saugokite nesužeistą akį.</p> <p><b>Prarijus</b></p> <p>Nedelsdami išskalaukite burną ir išgerkite daug vandens. Nurijus kyla stemplės ir skrandžio perforacijos pavojus (stiprus šėdinantis poveikis). Nedelsiant kreiptis į gydytoją.</p>	<p><b>Gesinimo priemonės</b></p> <p>Gesinimo priemonės pritaikykite prie gaisro aplinkos. Vandens purškimas, putos, sausi gesinimo milteliai, anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p>Netinkamos gesinimo priemonės: vandens srovė.</p> <p><b>Specialūs medžiagos ar mišinio keliami pavojai</b></p> <p>Degioji. Garai gali su oru sudaryti sprogstamą mišinį.</p> <p><b>Pavojingi degimo produktai</b></p> <p>Gaisro metu gali susidaryti: azoto oksidai (NO<sub>x</sub>), anglies monoksidas (CO), anglies dioksidas (CO<sub>2</sub>).</p> <p><b>Patarimai gaisrininkams</b></p> <p>Garai sunkesni už orą. Gaisrą gesinti laikantis įprastinio atsargumo pakankamu atstumu. Naudoti autonominius kvėpavimo aparatus. Dėvėkite chemikalams atsparų apsauginį kombinezoną.</p>
---	---	--	---

### Ergonominiai veiksniai

Darbas laboratorijoje yra sėdimo ir stovimo pobūdžio, kuris gali neigiamai įtakoti laikysenos ir kitus fizinius darbuotojo sugebėjimus.

### Psichosocialiniai veiksniai

Darbo metu turi būti užtikrinama aplinka, kuri leistų darbuotojui dirbti be streso ir draugiškoje aplinkoje. Darbuotojai tarpusavyje turi bendrauti su pagarba, nediskriminuojant vieniems kitų dėl lyties, rasės, religijos ar kitų įsitikinamų. Turi būti nustatytos aiškios pasekmės už taisyklių nesilaikymą ir sudarytos sąlygos pranešti apie nusižengimus atsakingam vadovui, kuris imtųsi reikalingų veiksmų ir aiškintųsi susidariusią situaciją.

## Išvados

1. Susintetinti trys nauji tetrapakeisti karbazolo junginiai. Jų struktūra patvirtinta FT-IR, <sup>13</sup>C ir <sup>1</sup>H branduolių rezonanso ir masių spektroskopijos tyrimais.
2. Teorinis tiriamųjų junginių modeliavimas patvirtino, jog elektronų tankis LUMO orbitalėse yra pasiskirstę ant elektroakceptorinių grupių, o HOMO orbitalėse ant elektrodonorinės junginių dalies – karbazolo. Atliktas sužadintos būsenos molekulių modeliavimas parodė jog, tiksliausi skaičiavimai, lyginant su eksperimentiniais duomenimis, buvo gauti naudojant tankio funkcionalo modelį su B3LYP aproksimacijomis.
3. Tiriamųjų junginių 5 % masės nuostoliai buvo užfiksuoti 289–415 oC laipsnių intervale, stiklėjimo temperatūros 59–134 oC laipsnių intervale, o lydymosi temperatūros nuo 163 oC iki 291 oC temperatūrose. 4 junginiui buvo užfiksuota kristalizavimosi temperatūra ties 73 oC, kuri parodė, jog junginys kietoje būsenoje egzistuoja tik kaip kristalinė medžiaga.
4. Tiriant optines ir fluorescencines savybes tiriamųjų junginių absorbcijos maksimumai spektre išsidėstė nuo 355 nm iki 380 nm. Emisijos spektre fluorescencijos maksimumai buvo užfiksuoti 400–470 nm intervale.
5. Susintetintų junginių jonizacijos potencialai kinta intervale nuo 5,27 eV iki 5,58 eV, o giminingumo elektronui energija nuo -2,72 eV iki -2,25 eV. Mažiausiu jonizacijos potencialu pasižymėjo 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(naftalen-2-il)vinil)-9H-karbazolas, o didžiausiu - 9-etil-1,3,6,8-tetra((E)-2-(pentafluorofenil)vinil)-9H-karbazolas.

### **Mokslinės publikacijos konferencijų pranešimų medžiagoje**

Piesliakaitė, Monika; Minickaite, Rūta; Gudeika, Dalius. Synthesis and studies of tetrasubstituted carbazole derivatives: poster // Open readings 2019: 62nd international conference for students of physics and natural sciences, March 19-22, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius: Vilnius University, 2019, P1-62. ISBN 9786090701379. p. 140.

Piesliakaite, Monika; Minickaite, Rūta.; Gudeika, Dalius. Synthesis and studies of tetrasubstituted carbazole compounds: poster // Chemistry and chemical technology: Lithuanian chemists conference, 2019 May 16, Lithuanian Academy of Sciences, Vilnius: conference book. Vilnius: Vilnius University, 2019. eISBN 9786090701676. p. 105.



## **Padėka**

Dr. Daliui Gudeikai už žinias, kantrybę, vadovavimą ir pagalbą rašant baigiamąjį darbą.

Dr. Jūratei Simokaitienei už tiriamųjų junginių terminių savybių tyrimus.

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

Polimerų chemijos ir technologijos katedros darbuotojams už patarimus ir visapusišką pagalbą.

Visiems KTU cheminės technologijos fakulteto darbuotojams prisidėjusiems prie magistro baigiamojo projekto.

## Literatūros sąrašas

1. Sarma, M., and Wong, K. T. Development of Materials for Blue Organic Light Emitting Devices. *The Chemical Record*. The Chemical Society of Japan 2019, vol. 19, pp. 1-27.
2. Yang, Y., Cohn, P., Eom, S.H., Abboud, K.A., Castellano, R.K. and Xue, J. Ultraviolet-violet electroluminescence from highly fluorescent purines. *Journal of Materials Chemistry C*. RSC Publishing 2013, vol 16, pp 2867-2874.
3. Wong, M.Y. and Zysman-Colman, E. Purely organic thermally activated delayed fluorescence materials for organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co 2017, vol 29, no. 22, pp.1605444
4. Wang, K.Y., Chen, C., Liu, J.F., Wang, Q., Chang, J., Zhu, H.J. and Li, C. Novel multifunctional organic semiconductor materials based on 4, 8-substituted 1, 5-naphthyridine: synthesis, single crystal structures, opto-electrical properties and quantum chemistry calculation. *Organic & biomolecular chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 10, no. 33, pp. 6693-6704.
5. Grigralevičius, Saulius. *Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos: mokomoji knyga*. Vilnius: Vilniaus pedagoginio universiteto leidykla, 2008. ISBN 978-9955-20-305-6.
6. Data, P. and Takeda, Y. Recent Advancements in and the Future of Organic Emitters: TADF-and RTP-Active Multifunctional Organic Materials. *Chemistry—An Asian Journal*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co, 2019.
7. Baldo, M.A., Thompson, M.E. and Forrest, S.R.. High-efficiency fluorescent organic light-emitting devices using a phosphorescent sensitizer. *Nature*. Macmillan Magazines Ltd, 2000, vol. 403, no. 6771, pp. 750.
8. Hung, W.Y., Chi, L.C., Chen, W.J., Chen, Y.M., Chou, S.H. and Wong, K.T. A new benzimidazole/carbazole hybrid bipolar material for highly efficient deep-blue electrofluorescence, yellow–green electrophosphorescence, and two-color-based white OLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2010, vol. 20, no. 45, pp. 10113-10119.
9. Zhen, C.G., Chen, Z.K., Liu, Q.D., Dai, Y.F., Shin, R.Y.C., Chang, S.Y. and Kieffer, J. Fluorene-based oligomers for highly efficient and stable organic blue-light-emitting diodes. *Advanced Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2009, vol. 21, no. 23, pp. 2425-2429.
10. Niu, F., Niu, H., Liu, Y., Lian, J. and Zeng, P. Synthesis, characterization and application of starburst 9-alkyl-1, 3, 6, 8-tetraaryl-carbazole derivatives for blue-violet to UV OLEDs. *RSC Advances*. The Royal Society of Chemistry, 2011, vol. 1, no. 3, pp. 415-423.
11. Ye, S., Liu, Y., Chen, J., Lu, K., Wu, W., Du, C., Liu, Y., Wu, T., Shuai, Z. and Yu, G. Solution-processed solid solution of a novel carbazole derivative for high-performance blue phosphorescent organic light-emitting diodes. *Advanced Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2010, vol. 22, no. 37, pp. 4167-4171.
12. Rajamalli, P., Senthilkumar, N., Gandeepan, P., Ren-Wu, C.Z., Lin, H.W. and Cheng, C.H. A thermally activated delayed blue fluorescent emitter with reversible externally tunable emission. *Journal of Materials Chemistry C*. The Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 4, no. 5, pp. 900-904.
13. Yu, J.M., Sakamoto, T., Watanabe, K., Furumi, S., Tamaoki, N., Chen, Y. and Nakano, T. Synthesis and efficient circularly polarized light emission of an optically active hyperbranched poly (fluorenevinylene) derivative. *Chemical Communications*. The Royal Society of Chemistry, 2011, vol. 47, no. 13, pp. 3799-3801.

14. Zhao, Z., Xu, X., Chen, X., Wang, X., Lu, P., Yu, G. and Liu, Y. Synthesis and characterization of deep blue emitters from starburst carbazole/fluorene compounds. *Tetrahedron*. Elsevier Ltd, 2008, vol. 64, no. 11, pp. 2658-2668.
15. Rashidnadi, S., Hung, T.H., Wong, K.T. and Bard, A.J. Electrochemistry and electrogenerated chemiluminescence of 3, 6-di (spirobifluorene)-N-phenylcarbazole. *Journal of the American Chemical Society*. JACS articles, 2008, vol. 130, no. 2, pp. 634-639.
16. Jiang, W., Ge, Z., Cai, P., Huang, B., Dai, Y., Sun, Y., Qiao, J., Wang, L., Duan, L. and Qiu, Y. Star-shaped dendritic hosts based on carbazole moieties for highly efficient blue phosphorescent OLEDs. *Journal of Materials Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 22, no. 24, pp. 12016-12022.
17. Shen, J.Y., Yang, X.L., Huang, T.H., Lin, J.T., Ke, T.H., Chen, L.Y., Wu, C.C. and Yeh, M.C. Ambipolar Conductive 2, 7-Carbazole Derivatives for Electroluminescent Devices. *Advanced Functional Materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2007, vol. 17, no. 6, pp. 983-995.
18. Blouin, N. and Leclerc, M. Poly (2, 7-carbazole) s: structure– property relationships. *Accounts of chemical research*. American Chemical Society, 2008, vol. 41, no. 9, pp. 1110-1119.
19. Linton, K.E., Fisher, A.L., Pearson, C., Fox, M.A., Pålsson, L.O., Bryce, M.R. and Petty, M.C. Colour tuning of blue electroluminescence using bipolar carbazole–oxadiazole molecules in single-active-layer organic light emitting devices (OLEDs). *Journal of Materials Chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2012, vol. 22, no. 23, pp. 11816-11825.
20. Adhikari, R.M., Neckers, D.C. and Shah, B.K. Photophysical study of blue, green, and orange-red light-emitting carbazoles. *The Journal of organic chemistry*. American Chemical Society, 2009, vol. 74, no. 9, pp. 3341-3349.
21. Majchrzak, M., Grzelak, M. and Marciniak, B. Synthesis of novel styryl-N-isopropyl-9 H-carbazoles for designing trans-conjugated regular silicon hybrid materials. *Organic & biomolecular chemistry*. The Royal Society of Chemistry, 2016, vol. 14, no. 39, pp. 9406-9415.
22. Kim, M., Jeon, S.K., Hwang, S.H. and Lee, J.Y. Stable Blue Thermally Activated Delayed Fluorescent Organic Light-Emitting Diodes with Three Times Longer Lifetime than Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *Advanced materials*. WILEY-VCH Verlag GmbH & Co, 2015, vol. 27, no. 15, pp. 2515-2520.
23. Jürgensen, N., Kretzschmar, A., Höfle, S., Freudenberg, J., Bunz, U.H. and Hernandez-Sosa, G. Sulfone-based deep blue thermally activated delayed fluorescence emitters: solution-processed organic light-emitting diodes with high efficiency and brightness. *Chemistry of Materials*. American Chemical Society, 2017, vol. 29, no. 21, pp. 9154-9161.
24. Chen, X.L., Jia, J.H., Yu, R., Liao, J.Z., Yang, M.X. and Lu, C.Z. Combining Charge-Transfer Pathways to Achieve Unique Thermally Activated Delayed Fluorescence Emitters for High-Performance Solution-Processed, Non-doped Blue OLEDs. *Angewandte Chemie International Edition*. Wiley-VCH, 2017, vol. 56, no. 47, pp. 15006-15009.
25. Gagne, R.R., Koval, C.A. and Lisensky, G.C. Ferrocene as an internal standard for electrochemical measurements. *Inorganic Chemistry*. American Chemical Society, 1980, vol. 19, no. 9, pp. 2854-2855.
26. Zilinskaite, V., Gudeika, D., Grazulevicius, J.V., Volyniuk, D., Buika, G., Jankauskas, V., Juska, G., Rutkis, M. and Tokmakov, A. Derivatives of indandione and differently substituted triphenylamine with charge-transporting and NLO properties. *Dyes and Pigments*. Elsevier Ltd, 2015, vol. 113, pp. 38-46.

27. Delbecq, F. and Len, C. Application of Heck Alkenylation Reaction in Modified Nucleoside Synthesis. In: *Palladium-Catalyzed Modification of Nucleosides, Nucleotides and Oligonucleotides*. Elsevier Inc., 2018, pp. 147-166.
28. Xu, H.J., Zhao, Y.Q. and Zhou, X.F. Palladium-catalyzed Heck reaction of aryl chlorides under mild conditions promoted by organic ionic bases. *The Journal of organic chemistry*. ACS Publications, 2011, vol. 76, no. 19, pp. 8036-8041.
29. Chen, Z., Li, H., Zheng, X., Zhang, Q., Li, Z., Hao, Y. and Fang, G. Low-Cost Carbazole-Based Hole-Transport Material for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *ChemSusChem*. Wiley-VCH, 2017, vol. 10, no. 15, pp. 3111-3117.
30. LIETUVOS RESPUBLIKOS SOCIALINĖS APSAUGOS IR DARBO MINISTRAS IR LIETUVOS RESPUBLIKOS SVEIKATOS APSAUGOS MINISTRAS. Įsakymas dėl darbuotojų apsaugos nuo triukšmo keliamos rizikos nuostatų patvirtinim: 2005 m. balandžio 15 d. Nr. A1-103/V-265. Prieiga per: <https://e-seimas.lrs.lt/portal/legalAct/lt/TAD/TAIS.254877/asr>
31. EUROPOS PARLAMENTAS IR EUROPOS SĄJUNGOS TARYBA. Europos parlamento ir tarybos reglamentas (EB) Nr. 1272/2008. 2008 m. gruodžio 16 d. dėl cheminių medžiagų ir mišinių klasifikavimo, ženklinimo ir pakavimo, iš dalies keičiantis ir panaikinantis direktyvas 67/548/EEB bei 1999/45/EB ir iš dalies keičiantis Reglamentą (EB) Nr. 1907/2006. Prieiga per: <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/LT/TXT/?uri=CELEX%3A32008R1272>