



**VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA**

Donatas Pleškys

Pagrindinių studijų programa Chemija – 4 kursas
Bakalauro baigiamasis darbas

Naujų antraceno darinių sintezė šviesos konversijai sluoksniuose

Darbo vadovas (-ė)
prof. dr. Edvinas Orentas

Vilnius 2023

TURINYS

SANTRUMPOS	3
ĮVADAS	4
1. LITERATŪROS APŽVALGA	5
1.1 Antraceno junginių reikšmė technologijose	5
1.1.1 Organiniai šviesą išskiriantys šviestukai	5
1.1.2 Saulės baterijos	6
1.2 Šviesos apkonversija	7
1.3 Apkonvertuojančių antraceno junginių sintezė	9
1.3.1 Brominimo reakcijos	10
1.3.2 Suzuki sintezė	11
1.3.3 Miyaura borinimas	15
2. REZULTATAI JŲ APTARIMAS	18
2.1 Antraceno fragmento sintezė	18
2.2 Fluoreno fragmento sintezė	20
2.3 Dibenzofurano fragmento sintezė	22
2.3 Fluorescencijos savybės	24
2.3 Šviesos apkonversijos emisija	27
3. EKSPERIMENTO METODIKA	28
IŠVADOS	36
LITERATŪROS SĄRAŠAS	37
SANTRAUKA	40
SUMMARY	41

SANTRUMPOS

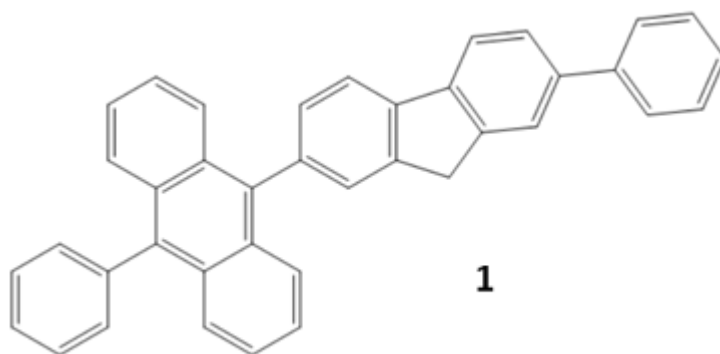
OLED – *angl. Organic light emitting diodes*, organiniai šviesą skleidžiantys šviestukai
EL – elektroliuminescencija
PUC – *angl. Photon upconversion*, fotonų (šviesos) apkonversija
LED – *angl. Light-emitting diode*, šviesą išskiriantys šviestukai
HOMO – *angl. Highest occupied molecular orbital*, aukščiausia užimta molekulinė orbitalė
LUMO – *angl. Lowest unoccupied molecular orbital*, žemiausia neužimta molekulinė orbitalė
LCD – *angl. Liquid crystal display*, skystųjų kristalų ekranas
TET – *angl. Triplet energy transfer*, tripletų energijos perdavimas
TTA – tripletų-tripletų anihiliacija
NBS – N-bromosukcinimidas
DMF – dimetilformamidas
PdTFF - tetrakis(trifenilfosfino) paladis(0)
Xantphos - 4,5'-bis(difenilfosfino)-9,9'-dimetilksantenas
Pd(dppf)Cl₂ - [1,1'-bis(difenilfosfino)feroceno]dichloropaladis(II)
B₂pin₂ - bis(pinakolato)diboronika
EtOH – etanolis
PE – petroleteris
EA – etilacetatas
MeOH – metanolis
DMSO – dimetilsulfoksidas
DCM – dichlorometanas
TLC – *angl. Thin layer chromatography*, plonasluoksnė chromatografija
DPA - 9,10-difenilantracenas
FL – fluorescencijos
PMMA – polimetilmetakrilatas
PtOEP - platinos oktaetilporfirinas
QY – *angl. quantum yield*, kvantinis našumas

IVADAS

Pastaraisiais dešimtmečiais organiniai šviestukai (*angl. OLED*) tiek akademiniiais, tiek pramoniniais tikslais, buvo intensyviai tyrinėjami siekiant pritaikyti šių medžiagų fluorescencines, elektroluminescencines ir šviesos apkonversijos savybes (*angl. upconversion, PUC*) skaitmeninių prietaisų ekranuose ir kietojo kūno apšvietimo aparatuose. Iki šiol, iš trijų pagrindinių spalvų, žalią ir raudoną šviesą išskiriantys junginiai parodėdavo geriausiai praktiniam pritaikymui tinkančias savybes. Mėlyną šviesą fluorescuojantys junginiai su aukštu efektyvumu ir ilga veikimo trukme dar nebuvo realizuoti, nepaisant daugelio mokslinių tyrimų, nukreiptų šia tema. Tad mėlynai fluorescuojančios medžiagos vis dar yra itin svarbi tyrimų sritis, siekiant tobulinti technologijoje naudojamus įrenginius [1]. Pagrindinė kliūtis, siekiant gauti geras savybes turinčius junginius šiai spalvai yra didelė draudžiamosios juostos (*angl. band gap*) vertė - dėl sudėtingo elektros srovės tekėjimo per medžiagą yra sunku išgauti palankias elektroluminescencines (EL) savybes [2], [3]. To pasekoje buvo aptikta, kad tokie junginiai kaip antracenas ar papildomomis grupėmis modifikuotas antracenas turi daug potencialo pagerinti mėlyną šviesą fluorescuojančių junginių savybes. Antraceno junginiai - vieni anksčiausiai žinomų liuminescencinių medžiagų, kurios sužadintos geba spinduliuoti violetinę šviesą tiek kietoje būsenoje, tiek tirpale. Šio darbo metu buvo siekiama gauti tokį junginį, kuris geba efektyviausiai liuminescuoti sluoksniuose, t.y. plėvelės pavidalu kietafazėje būsenoje. Jie pasižymi puikiu potencialu šioje srityje dėl savo didelio atsparumo aukštomis temperatūroms, fotofizikinių savybių ir nesudėtingo prietaisų gamybos proceso [2]. Šio tiriamojo darbo tikslas yra toliau tobulinti junginius, kurių pagrindą sudaro antracenas, siekiant išgauti dar geresnes savybes, kurių dėka būtų artėjama prie šiuolaikiniame pasaulyje stokojančio mėlynos šviesos fosforescuojančių junginių optimalumo ir efektyvumo. Tam pasiekti buvo pasirinkti fluoreno pagrindo junginiai. Junginiai, kaip dibenzofuranas, išvien su antraceno pagrindu paremta pirmine struktūra, tokių kompanijų kaip „Samsung“ jau yra komercializuotos ir plačiai naudojamos įvairiuose OLED ekranuose, kaip kad televizoriuose, monitoriuose ar išmaniuosiuose mobiliuosiuose įrenginiuose. Yra tikimasi, kad šie junginiai bus puikūs EL savybes gerinantys statybiniai vienetai juos kombinuojant su modifikuotom antraceno molekulėmis, taip padedant tobulinti OLED technologijas dėl savo labai gerų fluorescencinių savybių, gero morfologinio, elektrocheminio bei terminio stabilumo [2]. Tyrimo metu bus ieškomi ir nustatomi efektyviausi sintezės keliai, bei stabiliausi ir tinkamiausi prekursoriai gauti galutiniam produktui. Didelis dėmesys taipogi skiriamas organinių sintezių, tokių kaip Suzuki sintezė, brominimo ir kitų reakcijų ypatumų ir specifikos nagrinėjimui. Susintetintų galutinių produktų su skirtingais modifikuoto fluoreno dariniais savybėmis palyginti atlikti fizikiniai matavimai, kurių pagalba galima įvertinti junginių EL savybes bei jų potencialą būti pritaikomiems OLED technologijose kaip mėlynos šviesos emiteriai.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

Šioje dalyje bus aptariama OLED reikšmė ir panaudojimas dabartiniame sparčiai besivystančiame technologijų pasaulyje, bei po jais slypinčia teorija, t.y. fizikiniai reiškiniai tokie kaip šviesos apkonversija (PUC) ir tripletų anihiliacija. Taip pat didelis dėmesys bus skiriamas praktinei tyrimo daliai, tiksliau tokioms reakcijoms, kaip Suzuki kopuliavimo, brominimo ir Miyaura borinimo reakcijos, jų pobūdžiui bei mechanizmui. Daug dėmesio bus skiriama aprašant antraceno ir fluoreno pagrindo junginius, kadangi šių medžiagų tolimesnis modifikavimas ir apjungimas į 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno (junginys **1**; **1 pav.**) ir panašios sudėties junginius yra šio tiriamojo darbo dėmesio centras.



1 pav. 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antracenas

1.1 Antraceno junginių reikšmė technologijose

1.1.1 Organiniai šviesą išskiriantys šviestukai

OLED, dar žinomi kaip organiniai EL šviestukai, yra LED įrenginiai, kuriuose yra papildomas EL spinduliuojantis sluoksnis sudarytas iš organinių junginių, kurie išskiria šviesą juos sužadinus elektros srove [4]. Tiriamojo darbo metu šis sluoksnis bus sudarytas būtent iš šių naujų antraceno junginių sudaromos plėvelės. Kadangi antraceno ir fluoreno molekulės, priklausomai nuo prie jų prijungtų grupių, turi arba visiškai arba dalinai konjuguotas sistemas, dėl π elektronų delokalizacijos jos yra elektra laidžios. Tokios medžiagos pagal laidumą esant skirtingiems potencialams gali varijuoti nuo izoliatorių iki laidininkų, todėl bendrai jie yra laikomi puslaidininkais. Organinių puslaidininkų HOMO ir LUMO orbitalės yra analogiškos valentinėms ir laidumo juostoms neorganiniuose puslaidininkuose [5].

Mažos organinės molekulės, tokios kaip antracenas ar fluorenas, turi privalumą dėl savo lengvo gryninimo, galimybės nesunkiai būti chemiškai modifikuotiems, siekiant pageidaujamo šviestuko išskiriamos bangos ilgio. Tai daugiausia yra kontroliuojama keičiant molekulės konjuguotos sistemos ilgį, pavyzdžiui prie pradinės prekursoriaus molekulės pridėjus papildomų fenil grupių – konjugacija sistemoje didėja, fotofizikinės savybės keičiasi. Bendru atveju, kuo ilgesnis atstumas π elektronų konjuguotos sistemos, tuo ilgesnis bangos ilgis bus emituojamos šviesos. Toks reiškinys matomas ir antraceno junginiuose – didinat benzeno žiedų skaičių, stebimas fluorescencinės emisijos pikas slenkasi iš 283 nm į 480 nm, mėlynos spalvos sritį [5]. Dėl savo struktūrinio lankstumo, antraceno tipo mažų molekulių EL medžiagos gali būti formuojamos į plonas plėveles vakuuminio garų

nusodinimo būdu. Visas procesas nuo sluoksnio auginimo iki OLED įrenginio paruošimo vykdomas kontroliuojamoje aplinkoje, taip leidžiant pasiekti labai aukštą sluoksnių stabilumą ir vientisumą. Tokiu būdu vėlgi siekiama išgauti didesnę OLED prietaisų efektyvumą. Dauguma mažų organinių molekulių pagrindu paremtos kietafazės plėvelės pasižymi fluorescenciniu gesinimu [6], o tai mažina liuminescencijos efektyvumą. Mažų organinių molekulių sluoksniais padengti OLED įrenginiai yra linkę kristalizuotis, tai vėlgi sukelia problemų siekiant didesnio liuminescencinio našumo. Dėl to mažų molekulių EL medžiagų pagrindu sudarytų sluoksnių prietaisuose vystymasis yra limituojamas aukštos gamybos kainos, žemo junginių stabilumo ir trumpos jų gyvavimo trukmės [7]. Šiuos trūkumus bus siekiama išspręsti padidinant molekulės dydį ir prijungiant kartu modifikuotą fluoreno molekulę, pasižyminčią puikiomis EL savybėmis.

Šiuo metu pagrindinis OLED panaudojimas yra dviejose technologijų srityse. Pirmoji susijusi su kietųjų-kūnų apšvietimo įrenginiais – apšvietimo šaltiniai kaip lemputės, juostelės ar panelės. Jis yra daug pranašesnis už prieš tai naudojamus LED ar tiesiog elektrinius, plazminius ar dujinius filamentus, nes sukuria žymiai natūresnį apšvietimą, daug platesnį ir ryškesnį spalvų diapozoną ir yra saugesnis aplinkai. Kita OLED'ų itin išplėtotą sferą yra plokščiakraniuose prietaisuose – išmanieji mobilieji telefonai, plačiaekraniai televizoriai, kompiuterių monitoriai [4]. Dėl savo pranašesnių savybių už prieš tai naudojamus LED ar LCD ekranus, jie šiuo metu yra plačiausiai naudojami skaitmeninių ekranų gamyboje. Taipogi verta paminėti, kad 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno tipo junginiai naudojami ir kitose sferose, ne tik OLED technologijose. Pastaruoju metu jie taipogi pradėti naudoti ir biologijoje, žymint įvairius baltymus ar kitus stambiamolekulinius junginius.

1.1.2 Saulės baterijos

Dar viena sritis, kuriai vystyti ir tobulinti antraceno junginiai turi daug potencialo yra saulės baterijos. Saulės baterijos yra elektroniniai prietaisai, kurie paverčia tiesiogiai į juos sklindančią saulės šviesą į elektros energiją. Draudžiamoji juosta nusako, kokia šviesa yra sugerama saulės baterijos ir kokia šviesa pereina per ją. Kuo ji didesnė, tuo daugiau šviesos pereina, tačiau, jei ji per didelė – per daug šviesos pereina per saulės bateriją, pernelyg didelis kiekis jos yra prarandamas ir gaunamas mažas efektyvumas. Šviesa, kuri yra sugerama saulės baterijų yra paverčiama kinetine energija ir elektronais, dalis energijos išsiskiria kaip šiluma, taip vadinama relaksacija, ir ji taip pat priklauso nuo draudžiamosios juostos dydžio - kuo ji didesnė, tuo mažesnis relaksacijos kiekis ir atvirkščiai. Kuriant saulės bateriją svarbu pasirinkti tinkamą draudžiamosios juostos dydį, kad maksimizuoti jos efektyvumą. Vienas svarbiausių reiškinų, gerinančių saulės elemento efektyvumą, yra fotonų arba šviesos apkonversija (*angl. photon/light upconversion*, PUC) (**žiūrėti skyr. 1.2**). Jos metu sugerta šviesa yra paverčiama į aukštesnės energijos šviesą, tokiu būdu didinant prietaiso našumą. Gauta aukštesnės energijos šviesa savo ruožtu jau gali būti naudojama elektros energijai generuoti. Po PUC bendras energijos kiekis saulės baterijoje išlieka nepakitęs, tačiau energijos kiekis, kurį ji gali panaudoti yra ženkliai padidėjęs, dėl to didėja prietaiso efektyvumas. Siekiant pagerinti saulės baterijų savybes su šiuo reiškiniu reikia patobulinti saulės energijos absorbavimą, t.y. pasirinkti sensibilizatorių, kuris sugeba efektyviai sugerti šviesas joms jau perėjus per saulės bateriją. Viena dažniausiai sutinkamų problemų šiuose junginiuose – limituotas ilgaamžiškumas, svarbu, kad saulės baterija tarnautų kuo ilgiau. Deguonis, patekęs į sistemą, sunaikina tripletines būsenas, o tai mažina efektyvumą. Dėl to reikia pasirinkti atitinkamą sensibilizatorių sistemą, kuri būtų pakankamai stabili, kad išlaikytų saulės elemento našumą [8].

Dažais žadinami saulės elementai - tai yra lengvai prieinamos saulės baterijos kurių veikimo principas grindžiamas jame ant anodų padengtu plono puslaidininko sluoksniu, sudarant fotoelektrine sistema [9]. Antracenas ir jo išvestiniai junginiai jau kurį laiką pritraukia daug dėmesio optoelektroniniuose tyrimuose kaip labai geromis savybėmis pasižymintys puslaidininkai. Antraceno molekulės - trys konjuguoti benzeno žiedai - pasižymi itin geromis fotoelektrinėmis savybėmis, dėl kurių šie junginiai labai sėkmingai taikomi OLED sistemose, organiniuose lauko efekto tranzistoriuose bei fotoelektriniuose prietaisuose. Kadangi jie taip pat turi labai platų absorbcijos spektrą regimojoje srityje, antraceno junginiai gali būti naudojami kaip sensibilizatoriai. Yra tikima, kad plokščia antraceno forma, jo ryšių standumas [10-11], morfologija bei kitos prieš tai minėtos junginio charakteristikos suteikia daugelį pageidaujamų parametų reikalaujamų sudaryti organinę plonasluoksne plėvelę efektyviame dažams jautriame saulės elemente.

1.2 Šviesos apkonversija

Šviesos apkonversija, dar žinoma kaip fotonų apkonversija (PUC), yra procesas, kurio metu absorbavus du ar daugiau fotonų, išsiskiria šviesa su mažesniu bangos ilgiu nei kad buvo naudojama žadinimui, t.y spontaniškai padidėja šviesos energija. Pavyzdžiui, infraraudonosios šviesos konversija į regimosios srities šviesą. Tai yra anti-Stokso tipo emisija. Šis procesas gali vykti tiek organinėse, tiek neorganinėse medžiagose per keletą skirtingų mechanizmų. Organinės molekulės, kurios įvykdo PUC per tripletų-tripletų anihiliaciją (TTA) dažniausiai yra policikliniai aromatiniai angliavandeniliai [12]. Fotonų apkonversija dėl TTA, pirmą kartą buvo aprašyta maždaug prieš 60 metų Parkeriui, Hatchhardui ir Joycei pastebėjus, kad donorų/akceptorų mišiniuose, kuriuose buvo fenantrenas/naftalenas arba proflavino hidrochloridas/antracenas, fluorescencijos išspinduliavimo laikas pailgėjo ir išspinduliuota trumpesnio ilgio banga nei panaudota sužadimui [13].

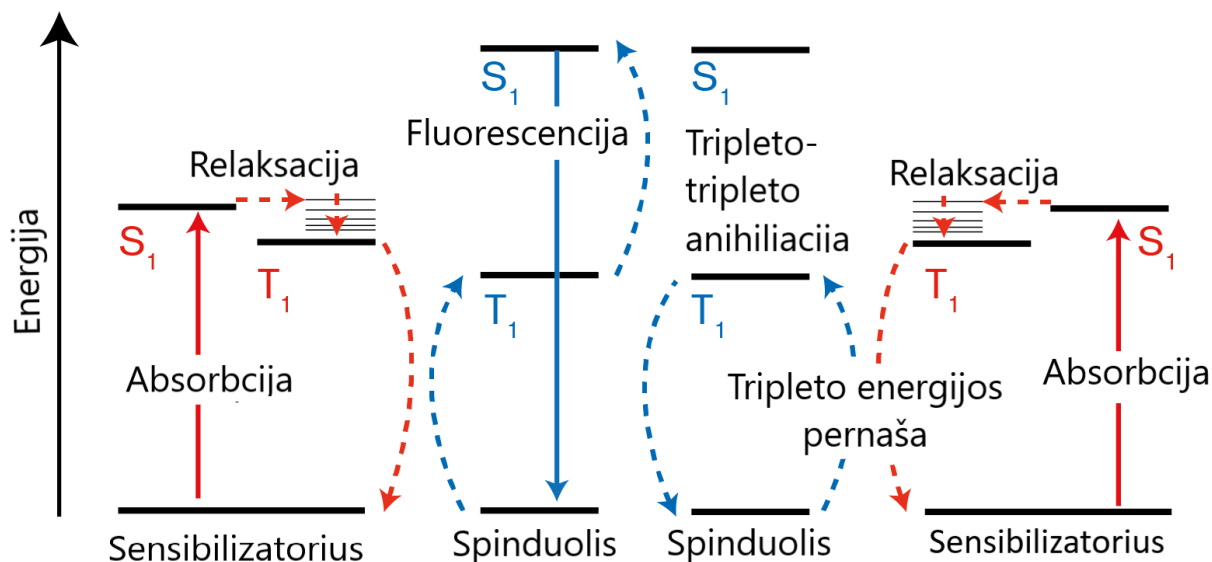
Medžiagos atliekančios PUC sugeria žemos energijos šviesą ir paverčia ją į didelės energijos šviesą. Procesui įvykti reikia dviejų tipų molekulių – sensibilizatorių ir spinduolio. Šios molekulės turi tris būsenas:

- Pagrindinė būsena (*angl. ground state*) – tai yra žemiausios energijos būsena, kurioje dažniausiai būna molekulės. Jos šioje būsenoje gali sugerti saulės šviesą.
- Tripletinė būsena – tai yra sužadinta molekulės būsena, kurioje yra saugoma energija.
- Singuletinė būsena – būsena, kurioje sukaupta energija yra paverčiama į šviesą ir išspinduliuojama.

PUC susideda iš penkių pagrindinių etapų, vaizduojamų **2 pav.:**

1. Sensibilizatoriaus (*angl. sensitizer*) molekulė absorbuoja šviesą ir pereina iš pagrindinės būsenos į singuletinę būseną (S_1).
2. Singuletinė būsena paverčiama į tripletinę (T_1). Dalis energijos prarandama šilumos pavidalu (relaksacija). Šioje stadijoje svarbu atrinkti tinkamas sensibilizatorių molekules, kad būtų galimi efektyvūs singuleto ir tripleto perėjimai, patiriant kuo mažiau energijos nuostolių. Svarbu energiją perkelti į tripletinę būseną nes tik joje ji gali būti saugoma t.y. neleidžiama išsiskirti šviesos pavidalu singuletinėje būsenoje.
3. Sensibilizatoriaus ir spinduolio (*angl. emitter*) molekulės apsikeičia energija tarp savo tripletų T_1 . Tai nutinka spinduolio molekulei priartėjus prie sensibilizatoriaus. Ilga tripletinės būsenos gyvavimo trukmė užtikrina pakankamai efektyvią sąveiką tarp sužadinto sensibilizatoriaus ir spinduolio.

4. Kai didžioji dalis spinduolio molekulių yra tripletinėje būsenoje, prasideda tripletų-tripletų anihiliacija (TTA). Esant dviems tripletams šalia, jie sunaikina viena kitą. Viena molekulė grįžta į pagrindinę būseną, o kita – pakyla iš tripletinės (T_1) būsenos į singuletinę (S_1).
5. Singuletinė būsena fluorescuodama išskiria aukštesnio energijos lygmens šviesą, taip pat grįžtant į pagrindinę būseną.



2 pav. Jablonskio diagrama vaizduojanti fotonų apkonversiją per tripletų-tripletų anihiliaciją

PUC metu žemos energijos šviesa buvo pakeista į aukštos energijos šviesą. Kiekviena dalis šio proceso praranda dalį energijos relaksacijos metu, išskiriant ją šilumos pavidalu [8]. Reiškinių principas remiasi tripletų būsenų ilgaamžiškumu laikinai saugant fotonų energiją [12]. TTA pradedama esant dviems tripletinėms būsenoms, o baigiama esant vienai singletinei būsenai, todėl maksimali proceso išeiga - 50%. Svarbu parinkti spinduolio molekulę taip, kad singuletinė būsena turėtų truputėlį mažiau energijos, negu dvi tripletinės būsenos.

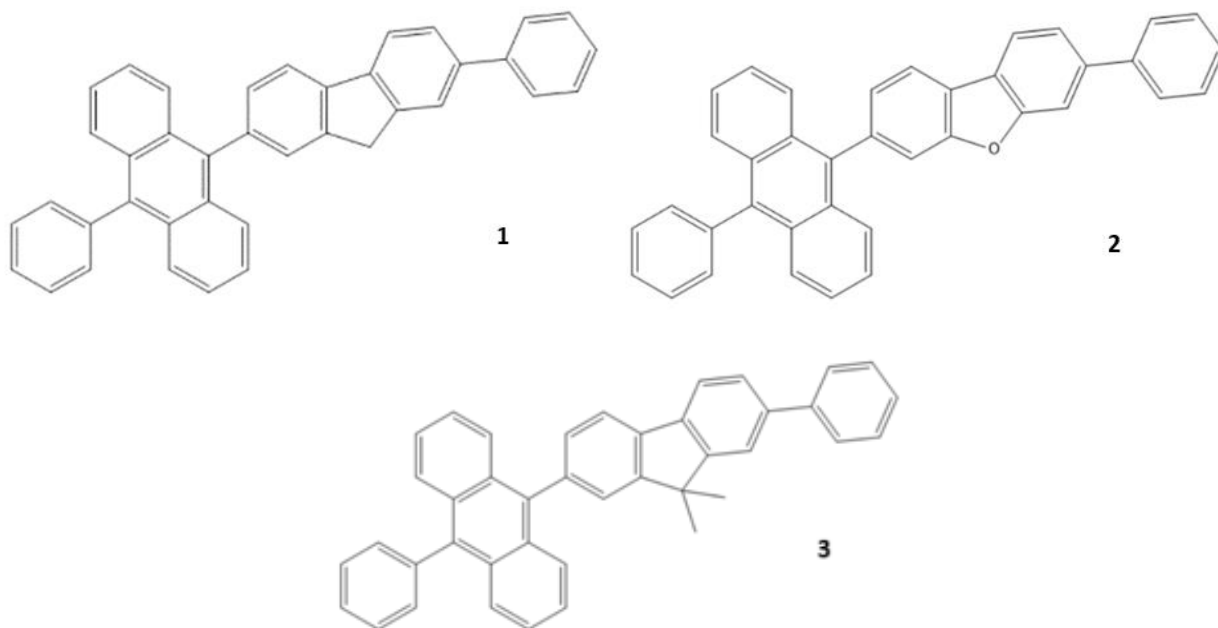
Termodinamikos dėsniai teigia, kad energija negali būti sukurta arba sunaikinta. Pradedantys fotonai turi mažiau energijos, negu dalelės, likusios fluorescavus singletui po TTA, tačiau pats fotonų kiekis yra pamažėjęs bent per du kartus. Išskiriama šviesa, pasibaigus PUC, santykinai didėja sulyg dalelių skaičiaus mažėjimu.

Siekiant tobulinti PUC savybes, reikia padidinti energijos išsaugojimą tripletuose, gerinti anihiliacijos eigą, kad ji vyktų didesniu greičiu, būtų užtikrinamas TTA rezultato vientisumas singuletinėmis būsenomis [8]. Kadangi antraceno molekulė šviesos apkonversijos metu veikia kaip spinduolis, t.y. molekulė kuri fluorescuoja išskirdama šviesą pereinant iš singuletinės į pagrindinę būseną, ji yra slopinama koncentracinio fluorescencijos gesinimo dėl π - π sąveikų tarp molekulių. Efektyvumui taip pat daro įtaką molekulės polinkis į fotooksidaciją. [14]. Dėl šios priežasties siekiama susintetinti antraceno junginius su didesniais pakaitais, kad π - π sąveika būtų kuo mažesnė ir būtų pasiekiamas efektyvesnė PUC. Idealiu atveju, reikia, kad molekulės π - π sąveikos nebūtų per daug, kitaip ji agreguojasi su kitomis molekulėmis, sudarant sluoksnį, tačiau taip pat svarbu išlaikyti palankias junginio PUC savybes, tad molekulė ir jos pakaitai turi būti atitinkamai parinkti, kad junginys gebėtų formuoti gerą sluoksnį. Pavyzdžiui, prijungus fenilo pakaitus, jie steriškai tampa statmeni poliaromatinės molekulės atžvilgiu, taip slopinant π - π sąveiką. Junginiai kaip, kad

vaizduojami 1 pav., savo sužadintose būsenose yra itin jautrūs molekuliniam deguoniui, kuris patekęs į sistemą su šiuo junginiu gesina tripleto būsenas, dėl to ruošiant mėginius itin svarbu juos tinkamai nuorinti ar inkapsuliuoti, kad jie galėtų efektyviai funkcionuoti [12].

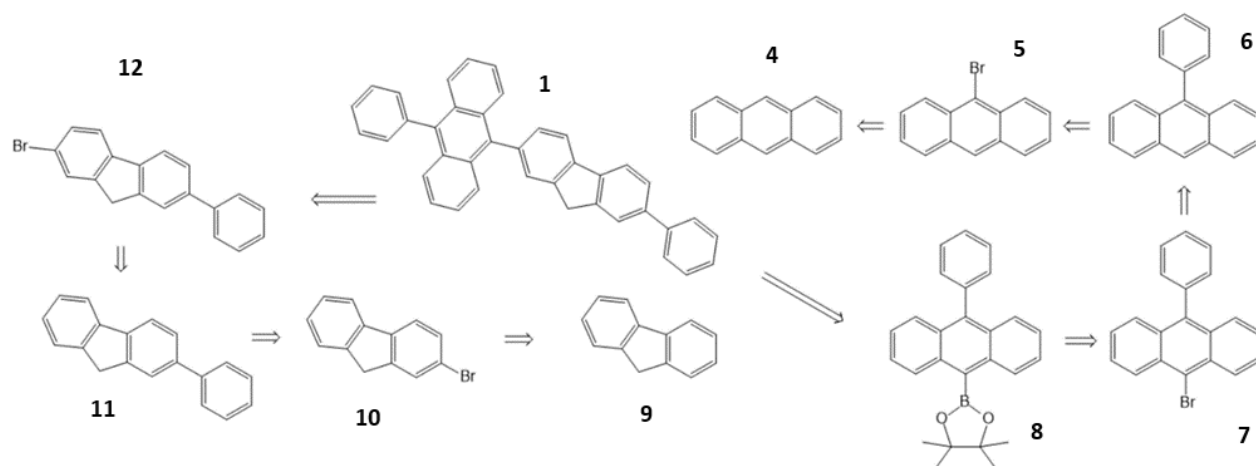
1.3 Apkonvertuojančių antraceno junginių sintezė

Antracenas yra policiklinis aromatinis angliavandenilis, susidedantis iš 3 kondensuotų benzeno žiedų. Natūraliai jis randamas akmens anglies dervose, kartu su kitais aromatiniais junginiais, tokiais kaip fenantrenas ir karbazolas. Nors pats junginys yra bespalvis, jis mėlynai fluorescuoja jį veikiant ultravioletinei spinduliutei [15]. Literatūriniai duomenys apibūdina jį kaip geromis PUC savybėmis pasižyminčią medžiagą. Siekiant toliau tobulinti antraceno gebėjimą atlikti šviesos apkonversiją sluoksniuose, jis buvo naudojamas kaip prekursorius sintetinant **3 pav.** pavaizduotus junginius - 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno, 3-fenil-7-(10-fenilantracen-9-il)dibenzofuraną ir 9-(9,9-dimetil-7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantraceno. Sintetinami keli junginiai, kad būtų galimybė palyginti fizikinių matavimų rezultatus, esant skirtingiems modifikuotiems fluoreno junginių pakaitams prie antraceno molekulės.



3 pav. 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno (**1**), 3-fenil-7-(10-fenilantracen-9-il)dibenzofurano (**2**), 9-(9,9-dimetil-7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantraceno (**3**) molekulių struktūros

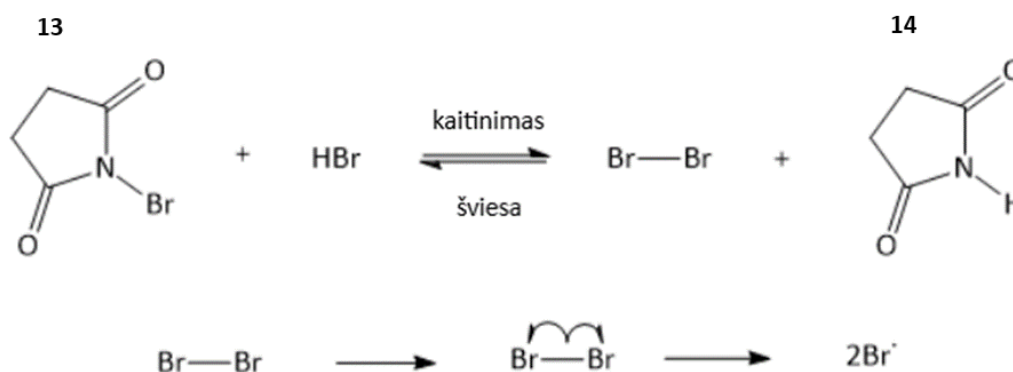
Sintetinant iliustracijoje pavaizduotus junginius dažniausiai naudojamos tokio tipo reakcijomis kaip brominimas, Suzuki kopuliavimo reakcija (*angl. coupling*), Miyaura borinimas ir kai kuriais atvejais metilinimo reakcija, priklausomai, kuris junginys yra sintetinamas. Apibendrintoje literatūroje **1** ir **3** junginių sintezė yra labai panaši, skiriasi tik skirtingų fluoreno pusės darinių prekursoriai, įvedamos grupės ar reakcijos specifika. Tad galima būtų teigti, kad jų retrosintezė daugmaž atspindima imant **1** junginio pavyzdį pavaizduotą **1-oje** **chemoje**.



1 schema. 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno (**1**) retrosintezė

1.3.1 Brominimo reakcijos

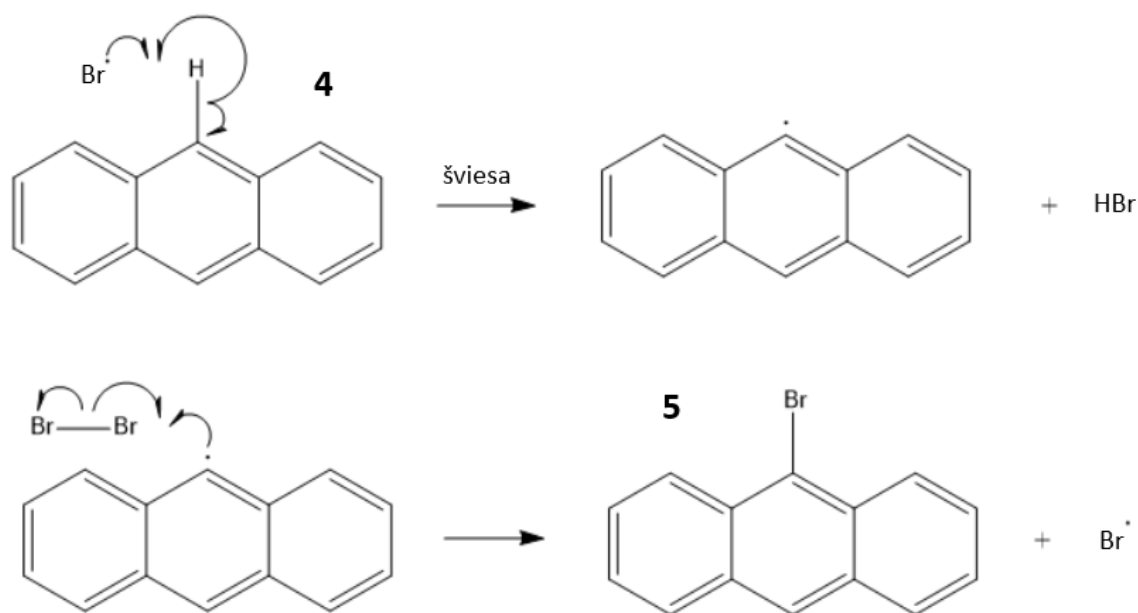
Šio tiriamojo darbo metu viena dažniausiai atliekamų reakcijų yra ta, kurios metu prie molekulės prisijungia bromo atomas. Šių sintezių pagrindinė reikšmė yra įvesti į aromatinės sistemos lengvai pakeičiamas grupes, per kurias vėliau dažniausiai atliekamos Suzuki kopuliavimo reakcijos, tačiau taip pat veikia kaip aktyvusis centras borinimo reakcijose. Literatūroje aprašomi du pagrindiniai reagentai, kurių pagalba brominamos aromatinės padėtys junginiuose – molekulinis bromas arba N-bromosukcinimidas (NBS). Pastarasis reagentas yra naudojamas dažniau dėl jo paprastesnio naudojimo, lyginant su elementiniu bromu. Dirbant su Br_2 yra taikomi griežti reikalavimai tiek įrangai, tiek saugumui, tiek naudojimui. Kai tuo tarpu NBS yra balta kristalinė medžiaga su daug mažiau vartojimo reikalavimų. Jos struktūra susideda iš sukcinimido fragmento, per azotą sujungto su elektrofiliniu bromo atomu (**13** molekulė, **2 schema**). Šis elektrofilinis bromo atomas yra daug selektyvesnis brominant poliaromatinčius junginius negu molekulinis bromas, juo galima brominti individualias grupes atskirai, skirtingai nei gauti sunkiai chromatografiškai atskiriamus mono-, di- ar tri- bromidų mišinius naudojant Br_2 . NBS naudingas tuo, kad jis geba pusiausvyriškai išlaikyti pakankamai mažą koncentraciją bromo, kaip vaizduojama **2 scheme**je, kad jos pakaktų brominti vieną padėtį, tačiau nepakankamai didelę, kad kelias.



2 schema. NBS radikalinio skilimo mechanizmas, iniciacija

Skilimas katalizuojamas likutiniais kiekiais HBr randamo reagente. Susiformavus bromo molekulei ji homolitiškai skyla į radikalus [16].

Remiantis išnagrinėta literatūra, antraceno modifikavimas yra pradedamas naudojant būtent šį reagentą. Antracenas suberiamas į DMF ištirpintą NBS ir paliekamas reaguoti keletai valandų [17]. Po iniciacijos iš NBS susidarius bromo radikalams, jie dalyvauja antraceno molekulės brominimo reakcijoje, pavaizduotoje **3 scheme**. Esant šviesos poveikiui, reakcija prasideda jam nuplėšiant nuo **4** molekulės 9-oje padėtyje esantį vandenilio atomą, sudarant antraceno radikalo molekulę, kurią stabilizuoja rezonansas, ir vandenilio bromidą, kuris ir toliau katalizuoja NBS iniciacija, kurios metu susidaro papildomi bromo radikalai. Jiems susidarius, jie reaguoja su antraceno radikalu, taip susidarant 9-bromoantracenui - **5**, tuo pačiu atsiregeneruojant bromo radikalui. Procesas kartojasi tol, kol NBS susinaudoja. Reagentas taip pat dažnai naudojamas bromohidrinų sintezėje bei daugelyje kitų rečiau atliekamų sintezių [16].



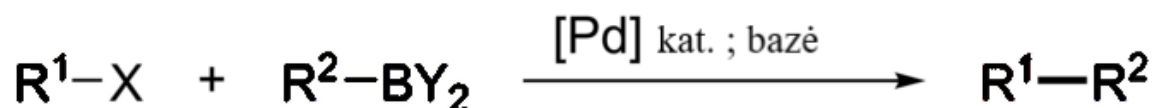
3 schema. Antraceno (**4**) radikalinis brominimas, propagacija.

Didžioji dalis toliau atliekamų sintezių modifikuojant antraceną, fluoreną ar dibenzofuraną literatūroje yra aprašoma panašiu principu, kuomet yra naudojamas NBS reagentas. Skysto bromo poliaromatinių junginių brominimas veikia identišku mechanizmu kaip ir su NBS, tačiau kadangi nėra išlaikoma žema koncentracija molekulinio bromo, yra sudėtinga gauti sistemingus tų pačių pakaitų junginius. Susidaro su skirtingu kiekiu bromu pakeistų padėčių aromatinių junginių mišinys. Bromų radikalų regeneracija, o tuo pačiu ir procesas, terminuojasi Br_2 koncentracijai stipriai sumažėjus [18].

1.3.2 Suzuki sintezė

Suzuki kopuliavimo reakcija tai yra organinė reakcija, klasifikuojama kaip kryžminio sujungimo reakcija, kurios metu kryžminami junginiai yra boroninė rūgštis ir organohalogenidas [20]. Reakcija pirmą kartą aprašyta 1979 metais Akiros Suzuki, už kurią jis kartu su Richard F. Heck ir Ei-ichi Negishi pelnė 2010 Nobelio chemijos premiją [19]. Antraceno OLED junginių sintezės atveju

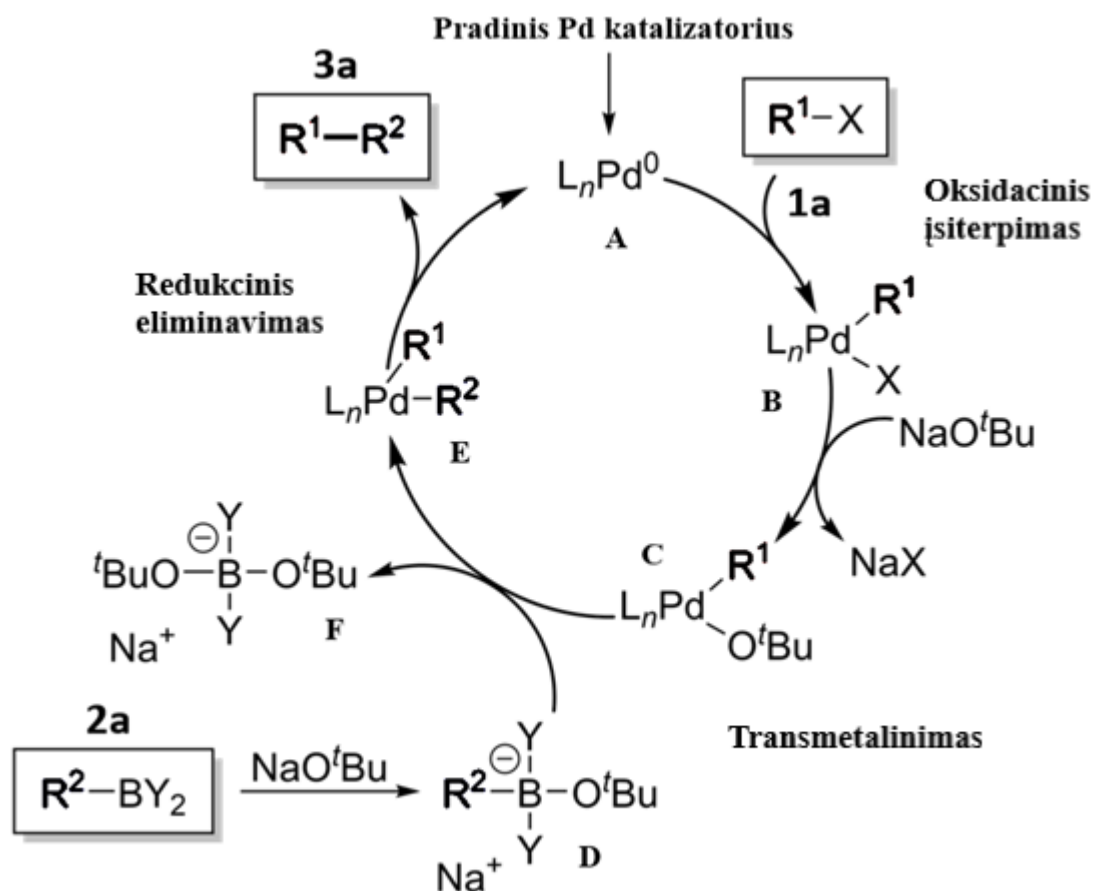
dažniausiai naudojama fenilboroninė rūgštis ir brominti poliaromatiniai junginiai. Reakcija taip pat reikalauja specialaus paladžio katalizatoriaus, dažniausiai tai tetrakis(trifenilfosfino) paladis(0) (PdTFF). Kadangi katalizatorius yra itin jautrus skilimui kontaktuojant su oru, atliekant sintezes su juo yra būtinos inertinės salygos. Dėl to reakcijos dažniausiai atliekamos pasitelkiant Schlenk'o vakuuminę liniją, kurioje argono dujų pagalba reaktoriuje yra išlaikoma sintezei palankios aplinkos salygos. Suzuki reakcijoje svarbų vaidmenį taip pat atlieka bazė – ji dalyvauja paladžio komplekso ir trialkil borato formavime bei redukcinio eliminavimo proceso pagreitinime alkoksidiui reaguojant su paladžio kompleksu [21]. Bendra reakcijos schema apibūdinama **4 schema**je.



4 schema. Bendra Suzuki reakcijos schema.

Suzuki reakcijos pabaigoje, veikiant paladžio katalizatoriui ir bazei, susiformuoja viengubas ryšys tarp dviejų anglių, vienai jų susijungus iš organohalogenido (R^1-X) su kita esančia arilboro rūgšties grupėje (R^2-BY_2).

Suzuki reakcijos mechanizmas pavaizduotas **5 schema**je.



5 schema. Suzuki reakcijos bendras mechanizmas.

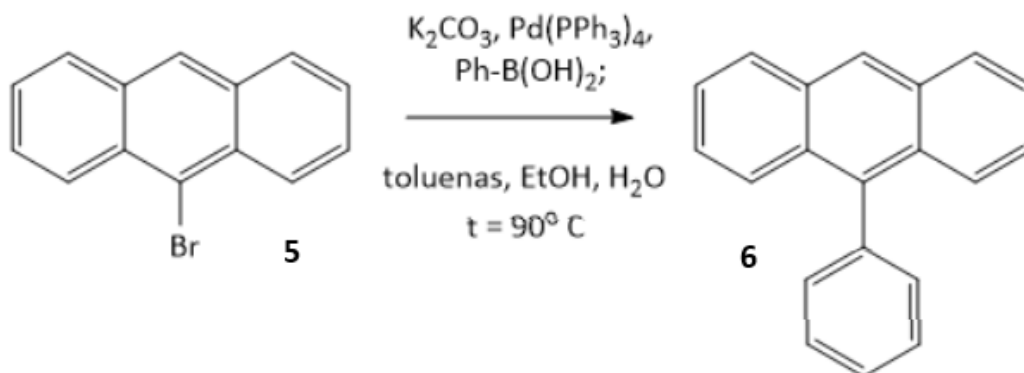
Katalitinis ciklas prasideda susiformavus aktyviam Pd^0 (**A**). Jis dalyvauja oksidaciniame įsiterpime, kurio metu oksiduojasi iš $\text{Pd}(0)$ iki $\text{Pd}(\text{II})$. Tapus katalitiškai aktyviu, jis susikabina su aril halogenidu (**1a**) suformuojant organopaladžio kompleksą **B**. Oksidacinio įsiterpimo metu nutrūksta anglies ir halogenido ryšys, kurio vietoje atsiranda paladis, kuris susijungia tiek su aril grupe, tiek su halogenidu. Dauguma atveju šis etapas yra greitį limituojanti stadija Suzuki sintezėje [22]. Oksidacinis įsiterpimo metu stereochemija nekinta, kai reakcijoje dalyvauja vinil halogenidai, tačiau dalyvaujant aliliniams ar benziliniams halogenidams, įvyksta stereogeninio centro inversija [23].

Transmetalimas (*angl. Transmetalation*) - tai organometalinė reakcija, kurios metu ligandai yra perkeliami iš vieno junginio į kitą. Suzuki sukabinimo atveju, ligandai perkeliami iš organoboro junginio (**D**), susidariusio reaguojant boroninei rūgščiai (**2a**) su baze, į paladžio (II) kompleksą (**C**). Tačiau organoboro junginys negali dalyvauti transmetaliniame jei nėra bazės, todėl tikima, kad bazės paskirtis yra ne tik pagreitinant oksidacinio įsiterpimo produkto **B** formavimą į intermediatą **C**, bet ir dalyvauti organoboro junginio aktyvavime, kurio metu sudaromas naujas paladžio (II) kompleksas **E** [22].

Paskutinis Suzuki sintezės etapas yra redukcinis eliminavimas – paladžio (II) kompleksas **E** suformuoja produktą (**3a**) ir tuo pačiu regeneruoja paladžio katalizatorių **A**. Rigdway savo tyrimuose, naudodant žymėjimą deuterio atomais, nustatė, kad redukcinis eliminavimas vyksta išlaikant molekulės stereochemiją [24].

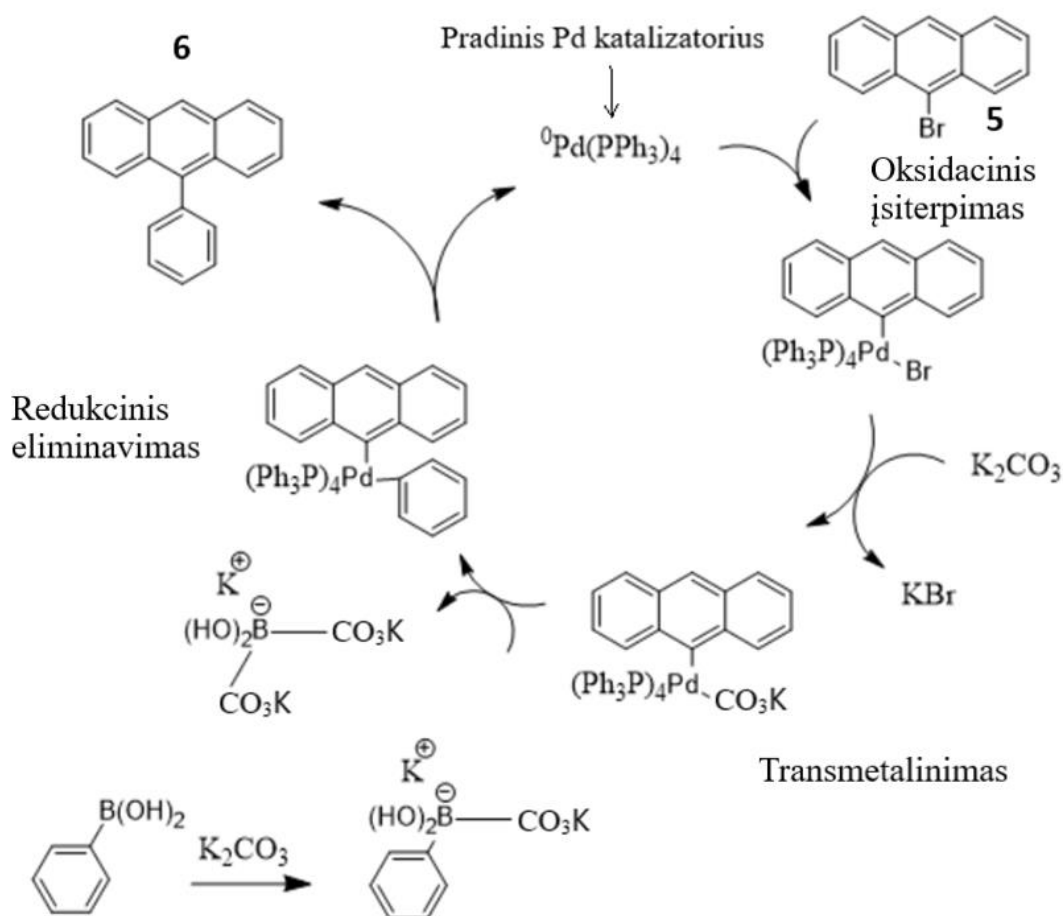
Ligandai atlieka svarbų vaidmenį Suzuki reakcijos metu. Dažniausiai yra pasirenkami fosfino ligandai, t.y. PdTFF , kadangi jie padidina elektroninį tankį metalo atomui esančiam komplekso centre, taip pagreitindami oksidacinio įsiterpimo reakciją, kuris kaip žinoma yra greitį limituojanti stadija. Tuo pačiu, trifenilfosfino grupės stambumas palengvina redukcinį eliminavimą. Dėl šių faktorių, aprašytų apkonversinių antraceno darinių sintezių literatūroje, taip pat pasirenkamas PdTFF . Tam tikrose reakcijose aprašomos ir paladžio (II) acetato išvien su 4,5'-bis(difenilfosfino)-9,9'-dimetilksanteno (Xanthphos) atliekamos Suzuki sintezės, tačiau nėra pakankamai išsamių šaltinių, kuriuose plačiau aprašyta šios reakcijos specifika.

Y. Yamashita ir kt. [25] savo straipsnyje apie OLED medžiagų sintezę aprašė Suzuki kopuliacijos tipo reakciją gauti 9-fenilantracenui (**6 schema**). Joje, kaip ir daugelyje sekančių sintetinių junginių Suzuki reakcijų, naudojami tie patys reagentai. Kaip pradinis prekursorius naudotas antracenas su prijungtu bromo atomu (**5**), per kurį vyks sukabinimas iš fenilboroninės rūgšties, veikiant PdTFF katalizatoriui ir kalio karbonatui kaip bazei, susidarant **6** junginiui. Reakcija atliekama trifaziame tirpiklių mišinyje, stipriai maišant, kad neatsiskirtų organinis ir neorganinis tirpiklių sluoksnis. Trifazis tirpiklių mišinys parenkamas tam, kad etanolis galėtų veikti kaip tarpfazinis agentas tarp toluene ištirpinto prekursoriaus ir produkto bei bazės ištirpintos vandenyje, taip maksimizuojant reagentų įsitraukimą reakcijos metu. Dėl reagentų jautrumo deguoniui, reakcijos atmosfera turi būti inertinė, tad Schlenk'o sistemos pagalba yra sukurama palanki argono dujų atmosfera reakcijai.



6 schema. 9-fenilantraceno (**6**) Suzuki sintezė iš 9-bromoantraceno.

Reakcijos mechanizmas seka bendrą Suzuki kopuliacijos seką, kaip pavaizduota **7 scheme**. PdTFF oksidacinio įsiterpimo metu nutraukia **5** molekulės antraceno ir bromo ryšį ir įsiterpia tarp jų prijungdamas bromą ir antraceno kaip ligandus. Tuomet veikiant bazei, kalio karbonatui, yra inicijuojamas transmetalimas, kurio metu nuplėšiama bromo grupė ir prijungiama karbonato, kuri vėliau transmetalimo metu yra pakeičiama fenilo grupės iš fenilboroninės rūgšties. Galiausiai, redukcinio eliminavimo metu paladžio kompleksas eliminuoja produktą – naujai susidariusį 9-fenilantraceno (**6**), o pats regeneruojasi į PdTFF.



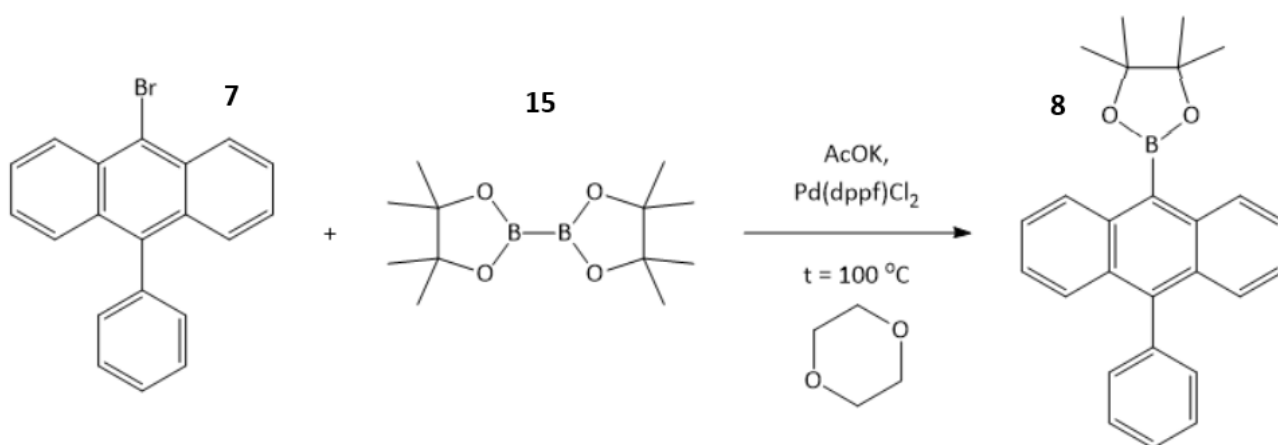
7 schema. 9-fenilantraceno (**6**) Suzuki sintezės mechanizmas.

Sekant tolimesnę retrosintezės schemas (**1 schema**) eigą bei remiantis Y.Yamashita aprašytais sintezės metodais [25], **6** junginys vėl bus brominamas panašiu principu kaip ir **3** schemos atveju, pasitelkiant NBS, susidarant **7** junginiui.

Modifikuojant kitus prekursorius, su kuriais bus sujungiamas antracenas, literatūroje yra aprašoma panaši reakcijų seka, kaip ir su antracenu. Fluorenas bei dibenzofuranas yra brominami NBS reagentu, vykdomos Suzuki reakcijos su identiškais reagentais trifazėje tirpiklių aplinkoje. Reikšmingiausias skirtumas yra metilinto fluoreno variante, jis reikalauja papildomos reakcijos su metiljodidu.

1.3.3 Miyaura borinimas

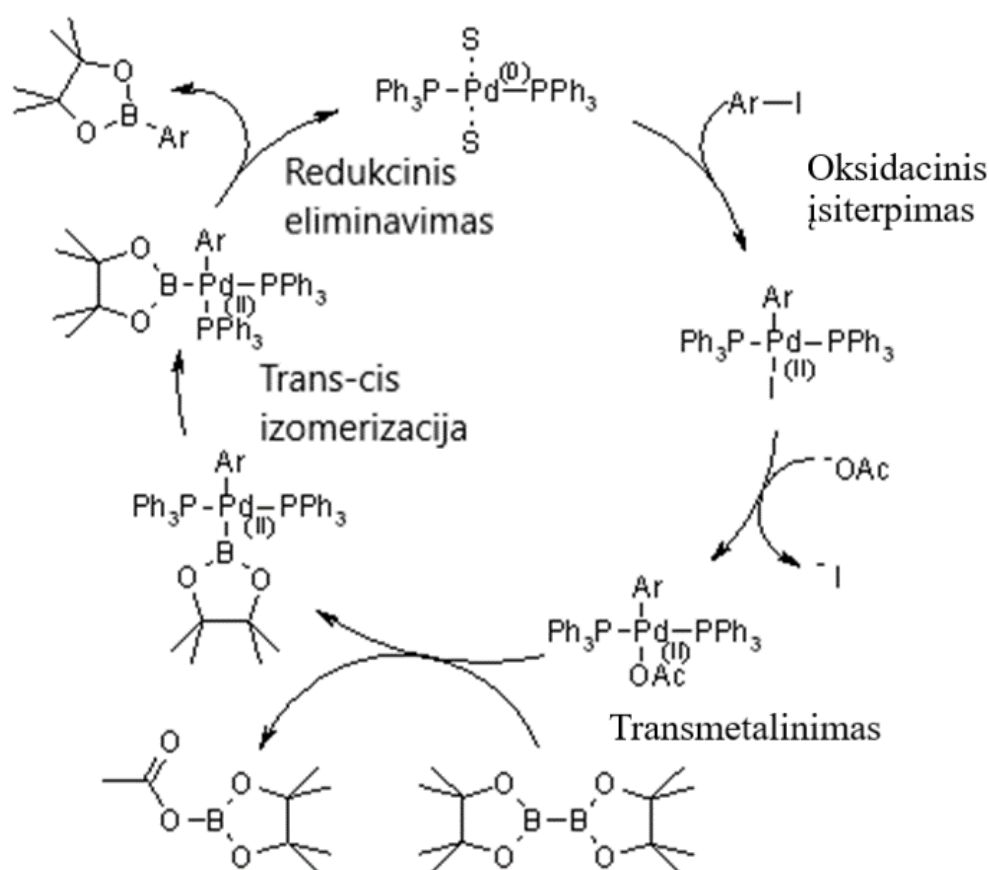
Siekiant gauti galutinį junginį - 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceną, gautam 9-bromo-10-fenilantracenui (**7**) taip pat reikės atlikti Suzuki sintezę, kad apjungti jį su atitinkamai modifikuotu fluoreno dariniu. Reikia, kad viena pusė iš sujungiamų junginių turėtų organoboro fragmentą, kita - bromo atomą. Per šias grupes bus vykdomas Suzuki sukabinimas. Organoboro fragmentui gauti C. He aprašo **8** *schemoje* pavaizduotą 9-bromo-10-fenilantraceno (**7**) reakciją su bis(pinakol)diboranu (**15**, arba B_2pin_2) veikiant kalio acetatui ir [1,1'-bis(difenilfosfino)feroceno]dichloropalačžiui(II) (arba $Pd(dppf)Cl_2$) kaip katalizatoriui, reakciją atliekant dioksane. Susidaro junginys **8**. Reakcija jautri atmosferos sąlygoms, dėl to atliekama inertinėje argono aplinkoje naudojant sausus tirpiklius [26]. Ši reakcija vadinama Miyaura borinimu.



8 schema. 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolano (**8**) sintezė

Miyaura borinimo reakcijos leidžia sintetinti boronatus kryžmiškai sujungiant B_2pin_2 su aril halogenidais arba vinil halogenidais. Borinti junginiai gauti iš B_2pin_2 sudaro stabilius junginius deguonies aplinkoje, juos galima lengvai chromatografiškai atskirti. Pinakolesteriai yra sunkiai hidrolizuojami, bet jie yra plačiai naudojami kaip sukabinimo junginiai Suzuki sintezėse bei panašiose reakcijose be išankstinės hidrolizės.

Pradinis reagentas bis(pinakol)diboranas yra silpna Lewis rūgštis, jos dalyvavimas aril halogenidų borinime seka kone identišką mechanizmą kaip ir Suzuki sintezėje (**9 schema**) ir susideda iš trijų pagrindinių stadijų – oksidacinio įsiterpimo, transmetalavimo ir redukcinio eliminavimo.

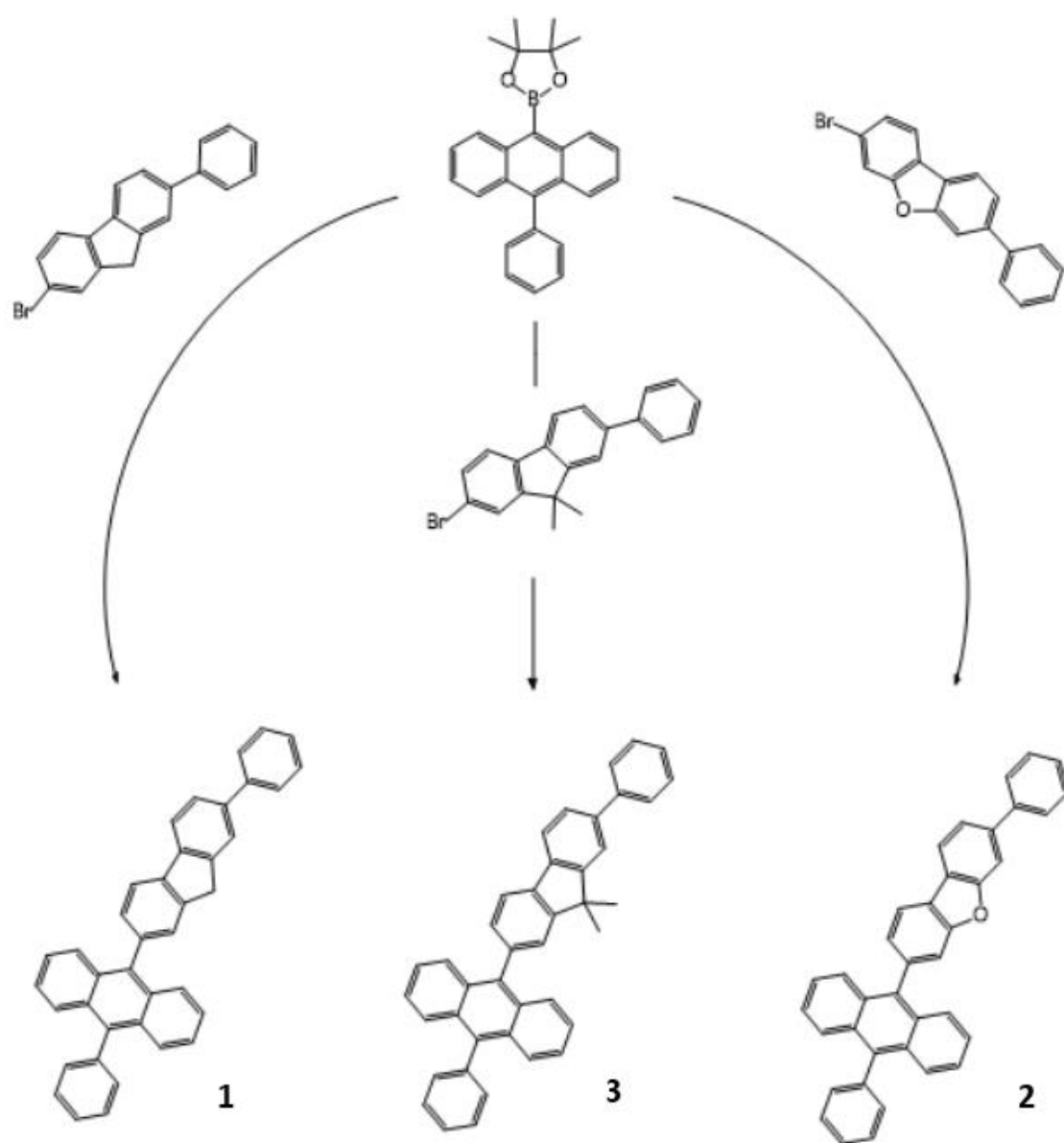


9 schema. Miyaura borinimo mechanizmo schema.

Dar yra ir papildoma – trans-cis izomerizacija, kuomet junginys izomerizuojasi ir apsisikeičia organoboroninio ir fosfino fragmento padėtis, pakeisdamas konfigūraciją iš *trans* į *cis*. Tai padeda įvykdyti redukcinį eliminavimą. Po oksidacinio įsiterpimo susiformavęs acetato paladžio(II) kompleksas reguliuoja reakcijos greitį transmetalavimo metu. Pd-O ryšys, susidedantis iš stiprios Lewis bazės ir silpnos Lewis rūgšties yra reaktingesnis negu Pd-X (X = Br, I). Be to, boro didelis oksofiliškumas yra laikomas varomąja jėga transmetalacijos stadijai, kurioje dalyvauja acetato ligandas. Dėl to galima teigti, kad tai yra greitį limituojanti stadija.

Švelnios reakcijos sąlygos leidžia paruošti boronatus, kurie kitaip nėra gaunami per ličio ar Grinjardo reakcijų intermediatus. Miyaura borinimas taip pat galimas naudojant HBpin vietoje B₂pin₂, jos naudojamos didesnės skalės sintezėse kurios labiau toleruoja įvairias jautrias redukavimui funkcines grupes [31].

Gautas antraceno darinys su organoboro fragmentu (**8**) toliau, išvien su modifikuotais skirtingais fluoreno ir dibenzofurano dariniais, yra naudojamas gauti norimus junginius **1**, **2** ir **3** (**3 pav.**), pavaizduotus **10 scheme**, atliekant analogiškas Suzuki sintezes kaip ir reakcijose prieš tai.



10 schema. Galutinių 1, 3 ir 2 junginių gavimo schema.

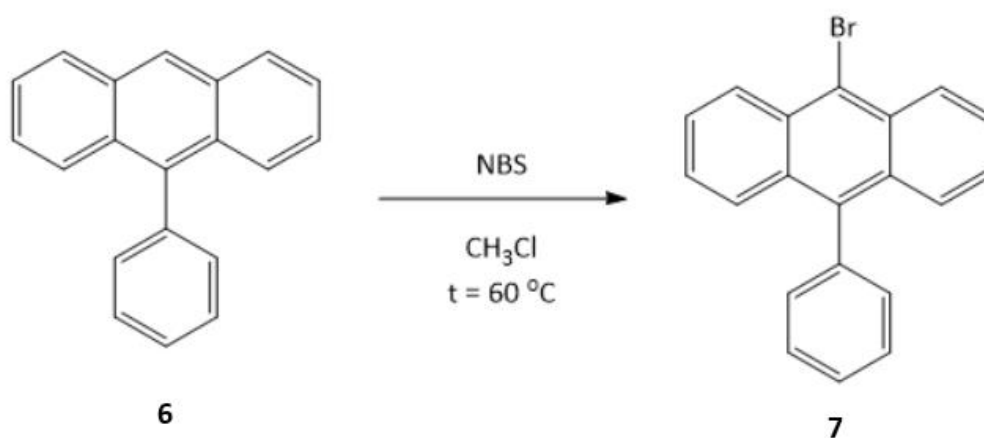
2. REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

2.1 Antraceno fragmento sintezė

Sintetinant šio tipo OLED junginius nurodytus **3 pav.** kintamoji dalis visuomet yra fluoreno struktūriniame molekuliniame fragmente, antraceno modifikuotas pakaitas išlieka pastovus. Tad pirmiausiai buvo modifikuojama antraceno molekulė. Pradedama selektyviai monobrominant ekvivalentišku kiekiu NBS ištirpinto DMF. Ši reakcija tiriamojo darbo metu kartojama daug kartų, jai atlikti yra reliatyviai keliama nedaug reikalavimų dėl jos paprastumo. Gaunamos išeigos taip pat yra ganėtinai aukštos – apie 70-80 %. 9-bromoantraceno sintezė atitiko literatūroje aprašytą [17].

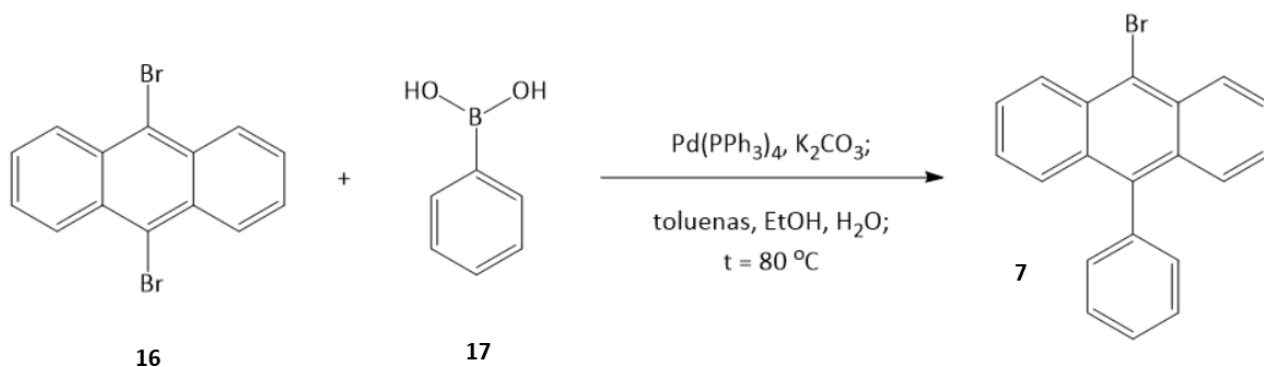
Toliau buvo atliekama 9-fenilantraceno Suzuki sintezė. Kadangi reakcijoje naudojamas PdTFF, ypatingas dėmesys buvo skiriamas reakcijos inertinės atmosferos palaikymui, kitaip paladis oksiduojasi iki paladžio oksido ir tampa neveiksmingu reakcijai katalizuoti. Tam užtikrinti pasitelkta Schlenko sistema su argono dujomis. Prieš atliekant kiekvieną Suzuki sintezę talpa, kurioje vykdoma reakcija, į ją subėrus deguoniui nejautrius reagentus, bent 30 min praleidžiama argono dujomis išstumiant orą į viršų per adatėlę užkimštame kolbos kaklelyje. Užtikrinus, kad deguonies kiekis uždaroje sistemoje yra minimalus, greitai suberiamas reikalingas PdTFF kiekis. Tuomet per kolbos kamštelį su norintu švirkštu sulašinami tirpikliai, kurie taip pat vėl prapučiami argonu pamerkus į tirpalą bent 20 min. Reakcija buvo atliekama pagal Yamashita Y. [25] aprašytą metodą. Praėjus numatytam reakcijai reikalingai įvykti laikui, atlikus TLC buvo pastebėta, kad nemaža dalis 9-bromoantraceno liko nesureagavusi, todėl buvo papildomai pridėta 50 mol% K_2CO_3 ir 5 mol% PdTFF ir palikta reaguoti pernakt prie 110 °C. Po papildomos paros TLC parodė, kad didžioji dalis prekursoriaus jau buvo sureagavusi, tačiau taip pat pastebėta, kad susidarė juodų nuosėdų, kas greičiausiai buvo metalinis paladis. Jis galėjo susiformuoti dėl deguonies patekimo į uždarą sistemą papildant reakciją reagentais, dėl to gauta nedidelė išeiga – 21 %.

Toliau junginys buvo sintetinamas panašiu principu kaip ir pirmoje antraceno reakcijoje (pavaizduota **11 scheme**) – 9-fenilantracenas (**6**) veikiamas NBS chloroforme prie 60 °C, remiantis Yamashita Y. aprašytu metodu [25]. Po reakcijos, susidarius 7 junginiui, mišinį patikrinus TLC buvo matoma, kad labai didelė dalis prekursoriaus **6** nesureagavo, to pasekoje reakcijos išeiga taipogi buvo labai maža – tik 16 %.



11 schema. 9-bromo-10-fenilantraceno gavimo reakcijos schema.

Gauto produkto kiekis dėl mažos išeigos yra per mažas gauti pakankamus kiekius galutinių A, B ir C junginių pavaizduotų **10** **scheme**je. Kitų patikimų metodų 9-bromo-10-fenilantraceno gauti iš 9-fenilantraceno nebuvo rasta, tad buvo pasirinkta naudoti kitą komerciškai prieinamą prekursorių – 9,10-dibromoantraceną (**16** **junginys 12** **scheme**je). Iš jo pageidaujamas junginys buvo gaunamas atliekant Suzuki sintezę su ekvivalentiniu fenilboroninės rūgšties (**17**) kiekiu 80 °C [27]. Kiti reagentai naudoti panašiomis proporcijomis, kaip ir prieš tai aprašytame Suzuki reakcijos metode [25]. Kone visuose jų, yra pasirenkama reakcija atlikti trijų skirtingų tirpiklių trifaziame mišinyje. Reakcijai įvykus, ji apdirbama 1,2 M HCl tirpalu ir ekstrahuojama EA, vandeniu ir užbaigiant sočiu NaCl tirpalu, siekiant organinėje fazėje palikti kuo mažesnę kiekį vandens. Išdžiovinus, nufiltravus ir atlikus chromatografinį gryninimą su PE, gauto **7** junginio išeiga siekė 69 %. Tad buvo nuspręsta, kad siekiant gauti 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolaną, efektyvesnis sintezės kelias yra iš pradžių sintetinti 9,10-dibromoantraceną ir tuomet atlikti sintezę pavaizduotą **12** **scheme**je, negu kad sintetinti monobromintą antraceną, prijungti fenilą ir tuomet dar vieną bromo grupę. Tokiu būdu gaunamos tiek didesnės išeigos, tiek išvengiamas papildomos reakcijos atlikimas.



12 **schema.** 9-bromo-10-fenilantraceno gavimo reakcijos schema.

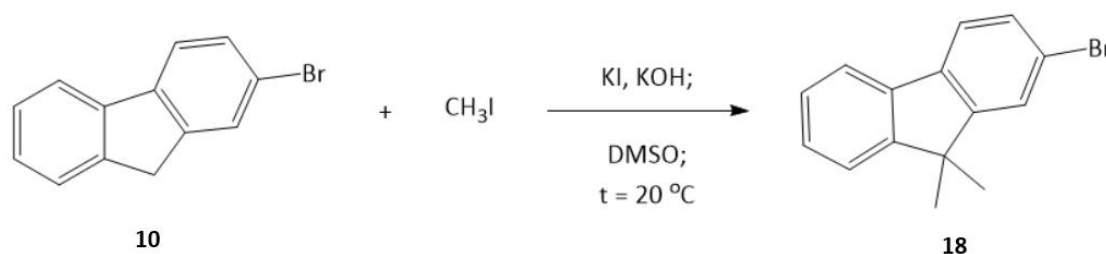
Paskutinė modifikacija antraceno molekulei prieš apjungiant ją su modifikuotais fluoreno tipo junginiais - tai borinimas. Vietoje bromo atomo iš B_2pin_2 prie molekulės prijungiama dioksoborolano grupė, kuri tolimesniame apjungime į galutinį junginį veiks vietoje boroninės rūgšties sujungiant 9-fenilantraceno fragmentą prie modifikuoto fluoreno fragmento. Reakcija atlikta remiantis C. He metodu (pavaizduota **8** **scheme**je) – prekursorius veikiamas bis(pinakol)diboranu išvien su kalio acetatu, Pd(dppf)Cl_2 , viską ištirpinus sausame nudistiliuotame dioksane [27]. Praėjus parai po reakcijos pradžios atlikus TLC buvo pastebėta, kad dar likę nemažai nesureagavusio 9-bromo-10-fenilantraceno, tad papildomai pridėta tirpiklio ir dar tiek pat Pd(dppf)Cl_2 katalizatoriaus. Po papildomų 24 valandų pastebėta, kad didžioji dalis 9-bromo-10-fenilantraceno sureagavo. Atlikus chromatografinį gryninimą naudojant PE:EA 60:1 kaip eluentą, tikslinis junginys gautas didele– 85 % išeiga.

2.2 Fluoreno fragmento sintezė

Pirmuoju sintetinamu galutiniu produktu buvo pasirinktas 9-(9,9-dimetil-7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantracenas, pavaizduotas **3** **pav.** (C junginys), tad pradėdama nuo fluoreno molekulės kaip prekursoriaus. Verta paminėti, kad didžioji dalis sintetinamų fluoreno, dimetilfluoreno ir dibenzofurano fragmentų dar nėra išsamiai aprašyti literatūroje, tad rasti patikimų metodų ar šaltinių

ne visada pavykdavo. Kaip ir praeitų reakcijų atveju, pirmoji reakcija tai prekursoriaus, fluoreno, monobrominimas naudojant NBS, DMF tirpiklyje. Tiesa, Chen J. [29] aprašytame metode prie standartinio NBS brominimo taip pat dar naudojamas FeCl_3 . Ši Lewis rūgštis reakcijoje veikia kaip katalizatorius. Tačiau metode nurodyto laiko tarpo (24 val.) nepakako, kadangi TLC matėsi, kad didžioji dalis fluoreno liko nesureagavusi, tad reakcija buvo palikta papildomai vykti (iš viso 96 val). Įvykus reakcijai, atlikus ekstrakciją ir perkristalinus MeOH, buvo gautas junginys 75 % išeiga.

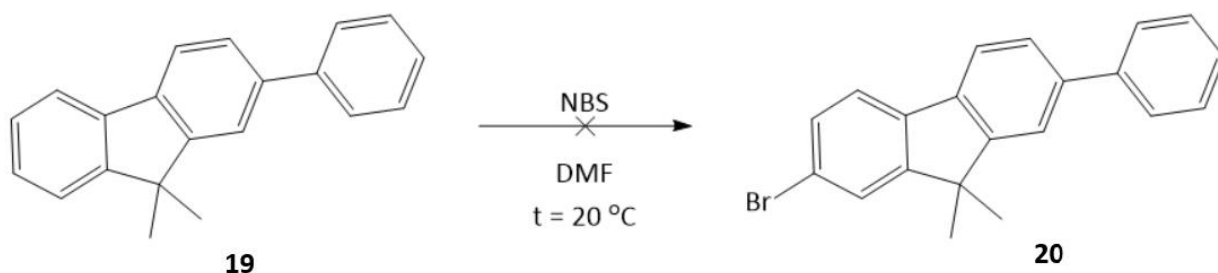
Kitas etapas – 2-bromo-9H-fluoreno metilinimas (pavaizduotas **13 schema**). Buvo pasirinkta metilinti fluoreno molekulėje prie sp^2 anglies esančius 2 laisvus vandenilio atomus, kurie tolimesnių reakcijų ir procesų eigoje galėtų daryti neigiamą įtaką junginio savybėms. Tam išvengti ir palyginti su kitu fluoreną turinčiu galutiniu junginiu be metilo pakaitų 9H pozicijoje, prie minėtos anglies buvo prijungiamos dvi metil grupės. Su 2-bromofluorenu (**10**) suberiamas kalio jodidas, kalio hidroksidas, sulašinamas DMSO ir paliekamas maišytis 30 min. Tuomet iš lėto sulašinamas perteklinis metiljodido kiekis, reakcija vykdoma 48 val. Susidarius **18** junginiui, reakcijos mišinys standartiškai apdorojamas ir gryninamas chromatografiškai naudojant heksano eliuentą. Gauta bespalvė alyva - 52 % išeiga. Naudotas metodas aprašytas dar neužpatentuoto kūrėjo [32].



13 schema. 2-bromo-9H-fluoreno metilinimo į 2-bromo-9,9-dimetil-9H-fluoreną schema.

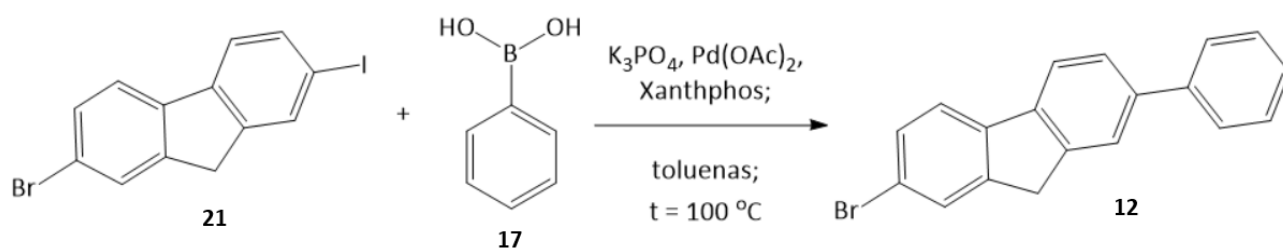
Toliau seka dar viena standartiška Suzuki sintezė, atlikta remiantis Yemam A. aprašytu metodu [30]. Gauta 2-fenil-9,9-dimetil-9H-fluoreno (**19**) išeiga siekė 54 %.

Paskutinis etapas prieš apjungiant fluoreno ir antraceno fragmentus - tai yra grupės, per kurią jungsis boroninės rūgšties fragmentas iš antraceno įvedimas – brominimas (pavaizduota **14 schema**). Iš praeitos reakcijos gautas 9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluorenas (**19**) standartiškai veikiamas NBS, DMF tirpiklio aplinkoje. Po paros kambario temperatūroje reakcijos mišinys ekstrahuojamas, džiovinamas. Tačiau patikrinus ^1H BMR spektrą, pastebėta, kad reakcija neįvyko. Naudotas metodas taip pat aprašytas neužpatentuoto kūrėjo [33].



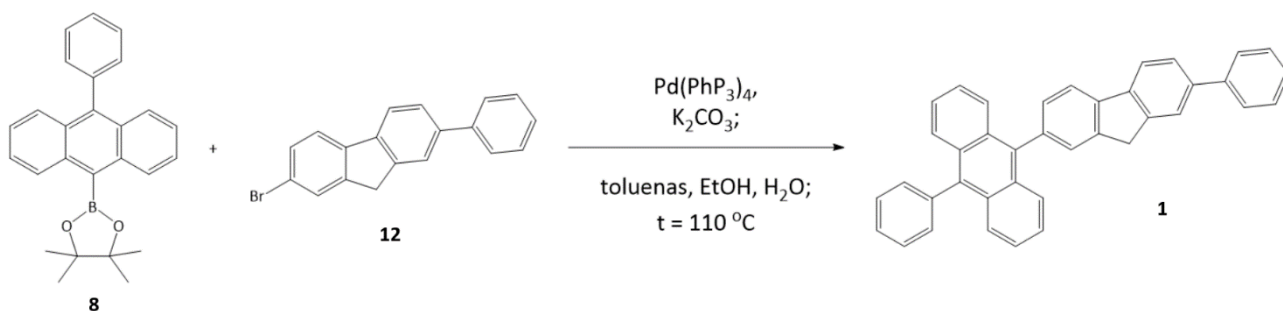
14 schema. Neįvykusios 9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluoreno brominimo reakcijos schema.

Daugiau sintezių su skirtingais metodais iš 9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluoreno gauti 2-bromo-7-fenil-9,9-dimetil-9H-fluoreną aprašyta nebuvo. Praeitų sintetintų medžiagų kiekių likučiai taip pat buvo per maži bandyti gauti pageidaujamam junginiui iš kitų prekursorių. Kitų komerciškai prieinamų junginių leidžiančių tęsti galutinio junginio sintezę su metilo pakaitais fluoreno fragmente taip pat nebuvo. Todėl nuspręsta toliau tęsti sintezes su komerciškai prieinamais reagentais. Pasirinktas 2-bromo-7-jodofluorenas dėl jau esamos bromintos grupės ir dėl lengvai selektyviai pakeičiamos kitos – jodo grupės, kurią pirmos sintezės metu jau būtų įmanoma pakeisti į fenilo grupę. Buvo atliekama Suzuki sintezė, atvaizduota **15 scheme**. 2-bromo-7-jodofluorenas (**21**) reaguoja su fenilboronine rūgštimi (**17**), tačiau kiti reagentai aprašytame metode, šiek tiek skiriasi. Kaip bazė naudojamas kalio fosfatas, $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ veikia kaip katalizatorius, taip pat naudojamas xanthphos reagentas, kuris veikia kaip ligandas - jis suaktyvina ir prailgina paladžio katalizatoriaus veikimą, leidžia reakcijai vykti švelnesnėmis sąlygomis bei pagerina gaunamas išėigas [34]. Verta paminėti, kad kaip tirpikliai buvo naudoti tik toluenas ir vanduo. Sudėjus visus reagentus, reakcija buvo vykdoma 12 valandų 100 °C temperatūroje ir gaunamas **12** junginys. Įvykus reakcijai, reakcijos mišinys gryninimas chromatografiškai. Gauta išėiga siekė 64 %. Metodas taipogi aprašytas dar neužpatentuoto šaltinio [35].



15 schema. 2-bromo-7-fenilfluoreno gavimo reakcijos schema.

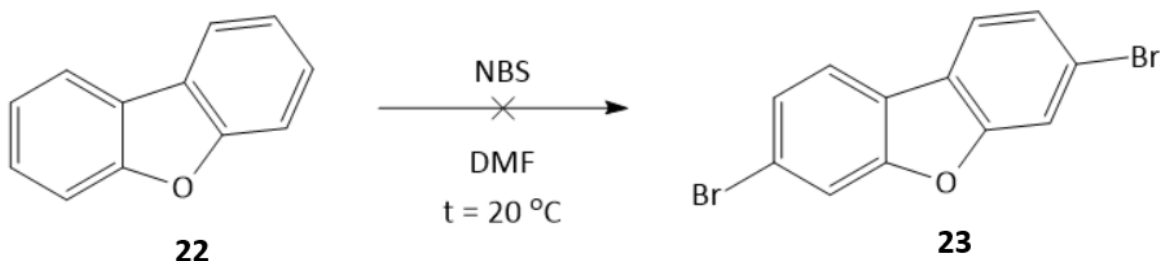
Turimiems pilnai modifikuotiems antraceno ir fluoreno molekulių fragmentams buvo įvestos borolano ir bromo grupės, per kurias molekulės jungsis, pradėta pirmojo galutinio junginio sintezė. Nors iš **16 schemos** reakcija galbūt iš pirmo žvilgsnio neprimena to, bet tai yra dar viena Suzuki sintezės variacija – borolano fragmentas antraceno molekulėje veikia kaip boroninė rūgštis. Reakcija pradedama į 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolano (**8**) ir 2-bromo-7-fenilfluoreno (**12**) pridedant K_2CO_3 , PdTFF, viską ištirpinus vandenyje, toluene ir etanolyje. Tinkamai prapūtus uždara sistemą argonu, reakcija vykdoma per naktį 110 °C temperatūroje. **1** junginio susidarymas buvo patikrintas TLC lyginant su abiejų prekursorių standartais – fluorenas po UV ne fluorescuoja mėlyna spalva, tačiau visos dėmės neapdorotame reakcijos mišinyje fluorescavo ryškiai mėlynai. Apdorojus ir išgryninus reakcijos mišinį, gauta 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno išėiga siekė 42 %. Susidariusi alyva turėjo žalsvai mėlyną neoninį atspalvį, o apšvietus ją UV lempa – labai ryškiai fluorescavo mėlynai.



16 schema. 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno gavimo reakcijos schema.

2.3 Dibenzofurano fragmento sintezė

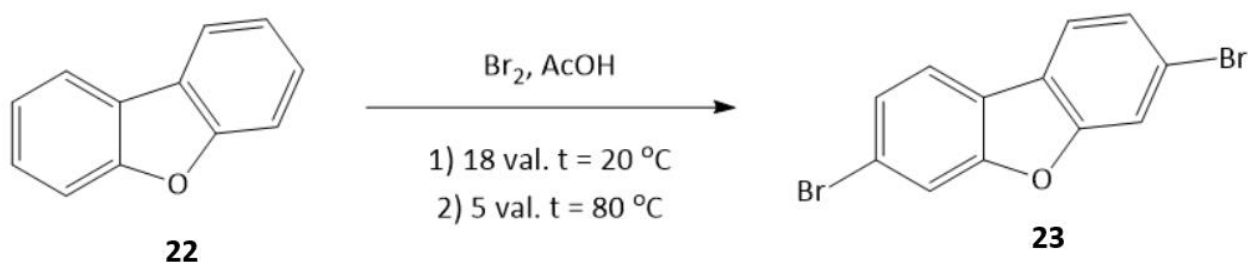
Su kitu junginiu nuspręsta į fluoreno tipo fragmentą vietoje sp^2 laisvos anglies įterpti heteroatomą – deguonį, kad pastebėti jo daromą įtaką galutinio junginio veikimui, kaip OLED vystant PUC. Tam pasiekti, kaip pradinis junginys pasirinktas naudoti dibenzofuranas. Kaip ir su anksčiau naudotomis medžiagomis, pirmiausiai bromintos aromatiniam žiede esančios padėtys, kad per jas vėliau būtų galima prijungti reikiamus antraceno fragmentus. Tačiau šįkart nuspręsta brominti iškart abi padėtis, kad išvengti panašios situacijos, kaip pavaizduota **14 scheme**je. Buvo naudojami truputėlį daugiau nei 2 ekvivalentai NBS reagento. Kitos reakcijos sąlygos buvo atrinktos analogiškai praeitoms NBS brominimo sintezėms, kaip pavaizduota **17 scheme**je. Palikus reakcijai vykti kambario temperatūroje, praėjus 12 valandų, buvo atliktos TLC ir BMR analizės – reakcija neįvyko, **23** junginys nesusidarė.



17 schema. Neįvykusi dibenzofurano brominimo reakcijos schema.

Reakcijai visiškai neįvykus, ieškoti alternatyvūs metodai brominti dibenzofurano aromatinės padėtis. Pasirinkta atlikti dibenzofurano brominimą su kiek agresyvesniais reagentais – skystu Br_2 ir ledine acto rūgštimi. Triaklėje kolboje, pamerktoje į ledo vonelę, į acto rūgštyje ištirpintą dibenzofuraną lašinamas Br_2 , išsiskiriantys HBr garai neutralizuojami 1.0 M KOH tirpalu. Sulašinus bromą, reakcija toliau atliekama per nakt inertinėje aplinkoje su argono balionu kambario temperatūroje. Įvykus reakcijai, BMR analize nustatyta, kad susidarė mono-, di- ir tri-bromodibenzofurano junginiai. Atliktas chromatografinis gryninimas su PE, tačiau BMR spektrai rodė, kad gryninimas neatskyrė skirtingus bromo pakaitų kiekius turinčius dibenzofurano junginius. Siekiant išvengti, ar bent jau minimizuoti nepageidaujamų mono- ir tri- bromintų dibenzofuranų susidarymo, sintezė buvo pakartota kitomis sąlygomis, kaip pavaizduota **18 scheme**je. Lašinamas

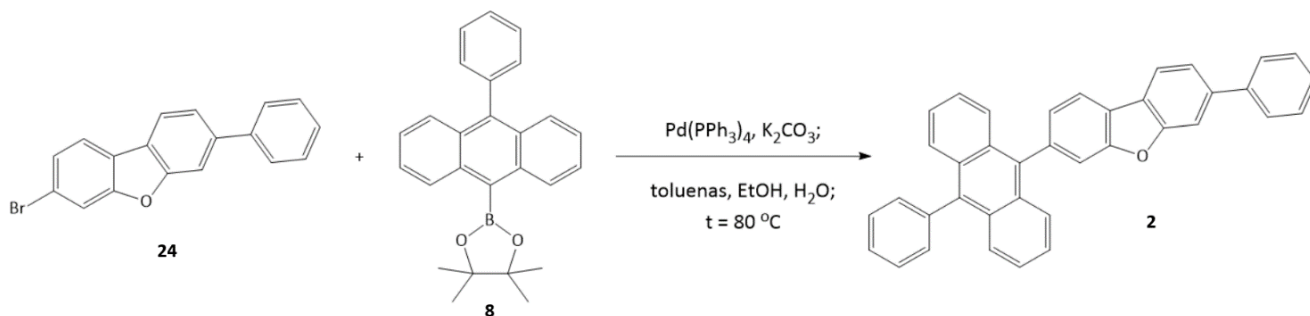
bromas taip pat ištirpintas atitinkame kiekyje acto rūgšties ir sulašintas į inertinėje aplinkoje ir ledo vonelėje vėsinaimą dibenzofuraną (**22**) acto rūgštyje. Reakcijos mišinį palikus reaguoti kambario temperatūroje 18 valandų, vėliau prijungus grįžtamą šaldytuvą kaitinant prie 80 °C. Po 2 val. atlikus TLC analizę buvo matomas bromintų junginių mišinys, panašus į gautą praeitoje reakcijoje. Reakcija palikta vykti dar papildomom kelioms valandoms. Po dviejų valandų pastebėta, kad mišinio spalva pakito iš oranžinės į geltoną. Atvėsinus iki kambario temperatūros, produktas praplautas etanolio, vandeniu ir heksanu. Atlikus reakcijos mišinio ekstrakciją, jis buvo išdžiovintas ir chromatografiškai išgrynintas PE. Atlikus BMR analizę, monobromodibenzofurano ir tribromodibenzofurano priemaišų kiekis buvo ženkliai mažesnis negu susidariusio **23** junginio, gautas 2,8-dibromodibenzofuranas 41 % išeiga.



18 schema. 2,8-dibromodibenzofurano gavimo reakcijos schema.

Gautas 2,8-dibromodibenzofuranas toliau modifikuojamas pridedant prie vienos iš bromo grupių fenilo žiedą. Atliekama Suzuki sintezė vykdoma standartinėmis sąlygomis ir reagentais, naudojant fenilboroninę rūgštį, PdTFF ir K₂CO₃. Reakcija įvyko sklandžiai, o gauta išeiga siekė 80 %.

Susintetinus abu prekursorius antrajam galutiniam junginiui, jo sintezė buvo atliekama panašiu principu ir metodu kaip ir pirmojo galutinio junginio. Atliekama dar viena Suzuki sintezė (pavaizduota **19** **schema**je), kurios metu 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolanas (**8**) reaguoja su 2-bromo-8-fenildibenzofuranu (**24**) 80 °C temperatūroje, naudojant K₂CO₃ kaip bazę ir PdTFF kaip katalizatorių, trifaziame tirpiklių mišinyje (tol.; EtOH; H₂O). Po reakcijos atlikus TLC analizę buvo matyti, kad nemaža dalis prekursorių liko nesureagavę arba sudarę pašalinius junginius. Buvo atliktas chromatografinis gryninimas naudojant PE:EA 60:1 kaip eliuentą, tačiau **3** junginys pilnai neatsiskyrė nuo priemaišų.. Siekiant išvengt šios problemos, pasirinkta atlikti pakartotinį gryninimą su nepoliškesniu eliuentu – grynu PE. Po antro chromatografinio gryninimo produktas gražiai atsiskyrė nuo priemaišų. Gauta 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantraceno išeiga siekė 26%. Susidariusi alyva taipogi buvo ryškiai neoninės žalsvos/žydros spalvos.

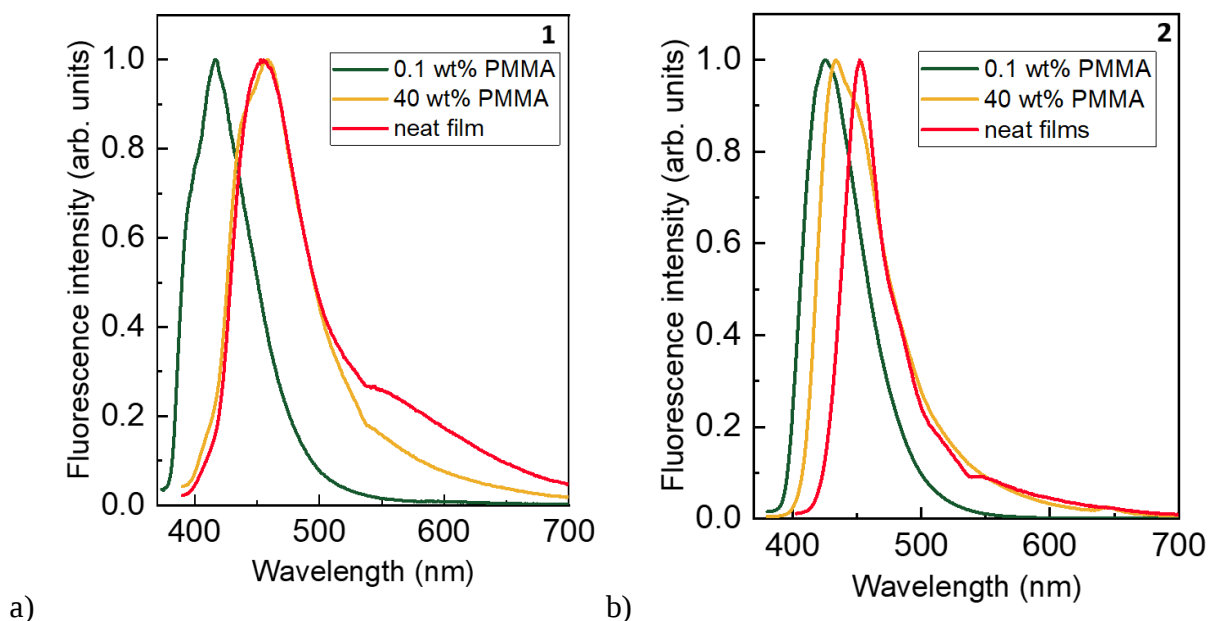


19 schema. 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantraceno gavimo reakcijos schema.

Iš užsibrėžtų trijų galutinių junginių pavyko susintetinti 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantraceno ir 9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno. Abiems junginiams buvo nustatyti efektyviausi sintezės keliai bei tinkamiausi prekursoriai ir reakcijos. 9-(9,9-dimetil-7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantraceno susintetinti nepavyko dėl nesigavusios 9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluoreno brominimo reakcijos, tačiau iš atliktų reakcijų aiškiai matoma, kad jį nesunkiai būtų galima gauti metilinant 2-bromo-7-fenilfluoreną ir tuomet atliekant Suzuki sintezę šią molekulę apjungiant su 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolanu gaunant galutinį junginį. Kitų dviejų gautų junginių sėkmingos sintezės pilnai pakanka OLED junginių sintezės tyrimui bei jų fizikinių matavimų atlikimui ir palyginimui, kadangi abu yra EL aktyvūs ir fluorescuoja vykstant PUC.

2.4 Fluorescencijos savybės

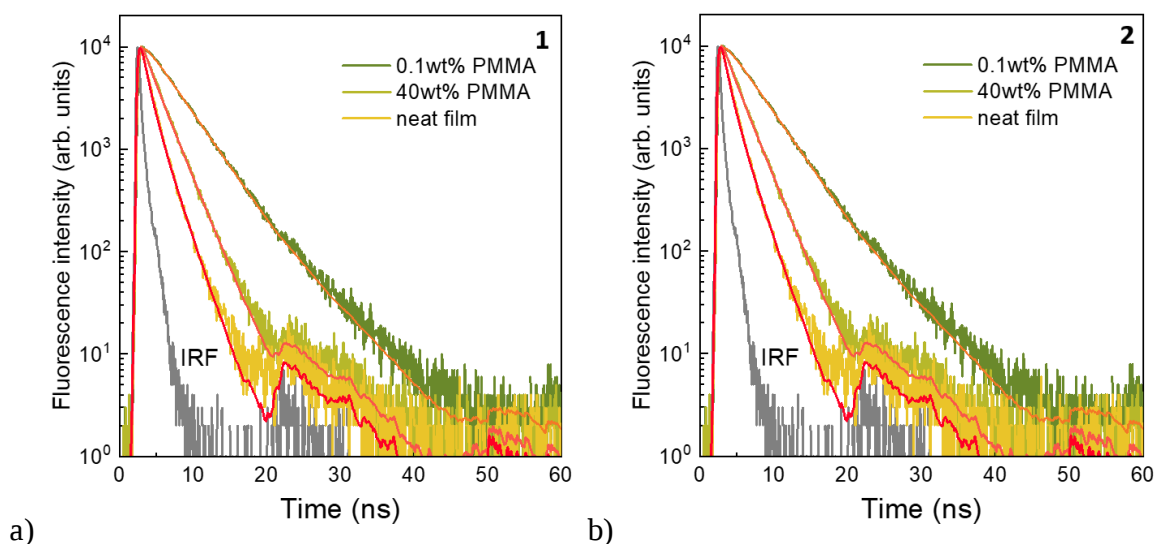
9,10-difenilantraceno (DPA) pagrindu sukurtų spinduolių **1** (9-fenil-10-(8-fenil-9H-fluoren-2-il)antraceno ir **2** 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantraceno fluorescencijos (FL) savybės, tokios kaip fluorescencijos spektras, fluorescencijos kvantinis našumas ir gyvavimo trukmė, buvo tiriamos siekiant įvertinti šių junginių panaudojimą tripletinių eksitonų anihiliacijos šviesos konversijai (PUC) kietuosiuose sluoksniuose. Tuo tikslu buvo suformuoti sluoksniai formavimo iš lydalo metodu, turintys skirtingą šių junginių koncentraciją: 0,1 wt% polimetilmetakrilato (PMMA) sluoksniai, skirti įvertinti nesąveikaujančių molekulių savybėms bei 40 wt% PMMA ir grynų junginių sluoksniai – šviesos konversijai vykdyti. Čia wt% reiškia koncentraciją išreikštą procentais masės junginio suminės masės atžvilgiu. Junginių sluoksniai buvo formuojami pagal technologiją publikuotą anksčiau [36]. Didesnė junginių koncentracija yra reikalinga eksitonų difuzijai užtikrinti, kadangi molekulės aukštos stiklėjimo temperatūros sluoksniuose judėti negali ir PUC vyksta tik dėka eksitoninės difuzijos. Pastarieji 40 wt% PMMA ir grynieji sluoksniai papildomai buvo legiruoti nedidele sensibilizatoriaus (platinos oktaetilporfirino, PtOEP) koncentracija (0,01 wt%) tripletinių eksitonų generacijai užtikrinti (0,1 wt% PMMA sluoksniai PtOEP neturėjo). 40 wt% koncentracija pasirinkta atsižvelgiant į prieš tai nustatytą optimalią DPA koncentraciją, kuomet pasiektas didžiausias PUC našumas [36]. Grynieji sluoksniai užtikrina ribinę didžiausią junginio koncentraciją sluoksniuose. Sužadinus šios sluoksnis 350 nm bangos ilgio šviesa (žadinimui naudota ORIEL aukšto slėgio Xe išlydžio lempa sujungta su Sciencetech monochromatoriumi) buvo išmatuoti fluorescencijos spektrai (spektrai registruoti daugiakanaliu spektrometru PMA-12, Hamamatsu), kurie yra pateikti **4 paveiksle**. Mažos koncentracijos PMMA sluoksnių fluorescencijos smailė ties 416 nm ir 426 nm, atitinkamai **1** ir **2** junginiams. Didesnės 40 wt% koncentracijos sluoksnių emisija buvo intensyviausia ties λ_1 (40wt%) = 456 nm ir λ_2 (40wt%) = 434 nm. Tuo tarpu grynųjų sluoksnių (kai nėra polimero matricos) FL spektro smailės yra ties λ_1 (gr.) = 454 nm ir λ_2 (gr.) = 453 nm.



4 paveikslas. 1 (a) ir 2 (b) junginių sluoksnių fluorescencijos spektrai.

Toks spektrų poslinkis į ilgabangę pusę padidinus junginio koncentraciją parodo atsirandančią tarpmolekulinę sąveiką. **1** atveju molekulės formuoja eksimerus (molekulinius dimerus, kurie susiformuoja tik sužadintoje būsenoje) dėl kurių atsiranda plati emisijos juosta ties ~550 nm.

Šių DPA darinių FL gesimo laikinės priklausomybės išmatuotos laike koreliuotų pavienių fotonų skaičiavimo aparatu PicoHarp300 (PicoQuant) yra pateiktos **5 pav.**



5 paveikslas. 1 ir 2 junginių sluoksnių fluorescencijos kinetikos išmatuotos ties FL maksimumu. IRF- instrumentinė atsako funkcija. Žadinimo bangos ilgis – 375 nm, pasikartojimo dažnis – 2,5 MHz.

Jame matyti, kad mažos koncentracijos sluoksniai turi praktiškai vieneksponentinį gesimo profilį su gyvavimo trukme (τ) 7,8 ns ir 4,2 ns, atitinkamai **1** ir **2** junginiams. Koncentracijos

padidėjimas sąlygoja FL kinetiką paspartėjimą, o gyvavimo trukmė sutrumpėja iki vidutinės $\tau_1(40\text{wt}\%) = 2,7 \text{ ns}$ ir $\tau_2(40\text{wt}\%) = 2,1 \text{ ns}$. Be gyvavimo trukmės mažėjimo FL gesimas profilis tampa daugiaeksponeinis, kas parodo, kad sluoksniuose dėl molekulių agregacijos atsiranda kelios spinduliuojančios būsenos. Grynų sluoksnių kinetikos dar labiau paspartėja, o gyvavimo trukmė nukrenta iki 1,2 – 1,3 ns. Išsamūs FL gesimo parametrai surašyti **1 lentelėje**.

Išmatuoti šių junginių sluoksnių fluorescencijos kvantiniai našumai (QY) integruojančios sferos metodu [37] siekė 14% ir 33%, atitinkamai **1** ir **2** junginiams. Tuo tarpu didesnės spindulio koncentracijos įvedimas sąlygojo QY sumažėjimą iki $\text{QY}_1(40\text{wt}\%) = 8\%$ ir $\text{QY}_2(40\text{wt}\%) = 24\%$. Toks koreliuojantis QY ir τ sumažėjimas didinant junginių koncentraciją reiškia, kad molekulių agregacija nulemia fluorescencijos gesinimą tikėtina dėl geresnės eksitonų difuzijos ir jos paskatinto eksitonų patekimo į nespindulinius centrus (pvz. priemaišas ar struktūrinius defektus). Grynųjų sluoksnių išmatuotas QY buvo dar mažesnis, $\text{QY}_1(\text{gr.}) = 3\%$ ir $\text{QY}_2(\text{gr.}) = 26\%$, kas papildė agregacijos nulemtą gesinimo aiškinimą.

1 lentelė. Junginių sluoksnių fotofiziniai parametrai.

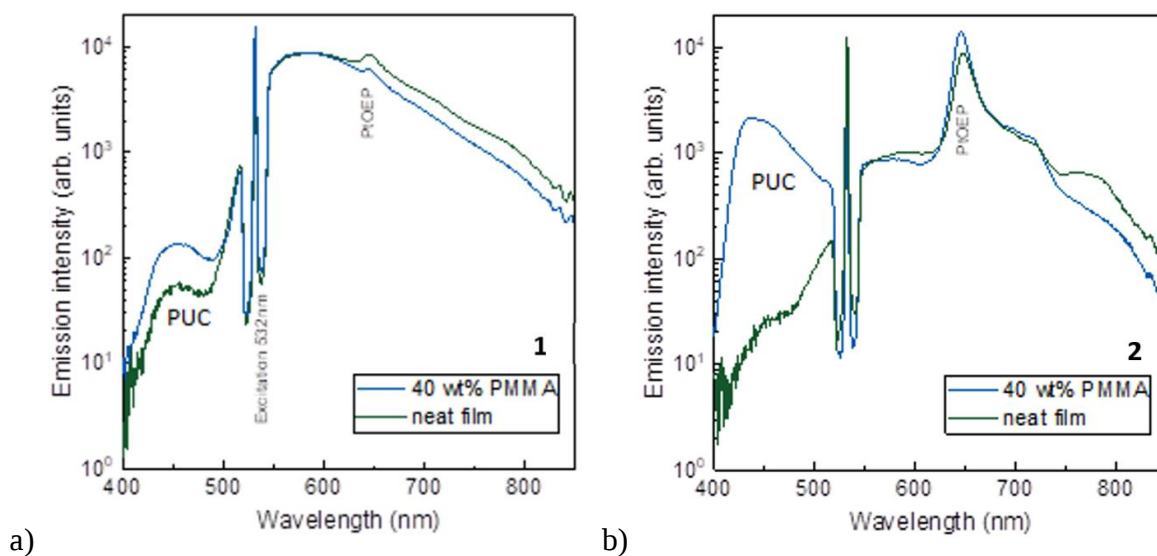
Emitter conc. in PMMA	Sensitizer PtOEP	QY	τ_1	f_1	τ_2	f_2	τ_3	f_3	τ_{avg}
	wt%	%	ns	%	ns	%	ns	%	ns
1									
0.1wt%	0	13.7	2.01	6	7.79	94			7.44
40wt%	0.01	7.7	0.50	27	2.74	65	9.17	8	2.65
100wt% (neat film)	0.01	2.8	0.26	60	1.62	32	6.73	8	1.21
2									
0.1wt%	0	33.1	4.16	100					4.16
40wt%	0.01	23.6	0.76	19	2.44	81			2.12
100wt% (neat film)	0.01	5.8	0.66	51	1.98	49			1.31

Fluorescencijos kvantinis našumas nustatytas naudojant integruojančią sferą, sužadavimo bangos ilgis – 350 nm 0,1 wt% sluoksniams ir 405 nm 40 wt% ir gryniems sluoksniams. f_i – gesimo komponentės indelis į bendrą gesimą, τ_i – FL gyvavimo trukmė, $\langle\tau_{\text{avg}}\rangle$ – vidutinė fluorescencijos trukmė, apskaičiuota pagal $\langle\tau_{\text{avg}}\rangle = \sum f_i \cdot \tau_i$; FL kinetikos buvo matuojamos ties FL maksimumu.

2.5 Šviesos apkonversijos emisija

Sužadinus **1** ir **2** sluoksnius su 532 nm lazerine spinduliuote (Integrated Optics, CW 200 mW) buvo išmatuoti PUC spektrais (3 pav.). Juose PUC emisija stebėta ties ~450 nm, tačiau be jos dar matoma liekamoji PtOEP sensibilizatoriaus fosforescencija ties 645 nm, o **1** junginio atveju ir plati eksimerinė juosta 500-600 nm spektrinėje srityje. PUC spektrai buvo matuoti per lazerio liniją slopinantį interferencinį filtrą, dėl ko matomas emisijos susilpnėjimas lazerio bangos ilgio srityje (~520-540 nm).

Iš PUC spektrų matyti, kad **2** esant 40 wt% koncentracijai daug geriau konvertuoja 532 nm šviesą į mėlynąją sritį (~450 nm) lyginant su **1**, tačiau tiek vieno tiek kito junginių PUC intensyvumas buvo per mažas tinkamai nustatyti PUC kvantinį našumą.



6 paveikslas. PUC spektrai išmatuoti **1** (a) ir **2** (b) junginiams. PUC sluoksniai legiruoti 0,01 wt% PtOEP sensibilizatoriumi. Žadinimo bangos ilgis – 532 nm, žadinimo galios tankis – 2 W/cm².

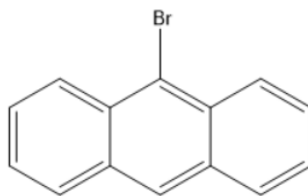
3. EKSPERIMENTO METODIKA

Reakcijos eigos stebėjimui ir produktų gryninimui (TLC) naudotos aliuminio Merck TLC Silicagel 60 F₂₅₄ plokštelės. Prireikus, jos ryškinamos vanilino tirpalu arba $\lambda = 254$ nm UV šviesa. Chromatografiniam gryninimui naudotas Kieselgel (40-63 μ m) silikagelio sorbentas. ¹H ir ¹³C BMR spektrai buvo registruoti BRUKER ASCEND 400 MHz spektrometru. Liekamosios tirpiklių cheminių poslinkių vertės atitinkamai parinktos pagal standartus - ($\delta = 7.26$ ppm (H) ir $\delta = 77.16$ ppm (C) CDCl₃). Sintetintų junginių aprašymuose naudojami sutrumpinimai: s – singletas, d – dubletas, t – tripletas, q – kvartetas, dd – dubleto dubletas, td – tripleto dubletas, m – multipletas. Reakcijoms, kuriom reikalinga inertinė aplinka, buvo naudota Schlenk vakuuminės sistemos. Sausi tirpikliai buvo ruošiami ir naudojami remiantis literatūros metodais inertinėmis sąlygomis. Junginių lydymosi temperatūros nustatytos naudojantis Stuart SMP10 prietaisą.

3.1 Pradinių junginių sintezė

9-bromoantracenas:

1,80 g (10 mmol) NBS ištirpinama 5 mL DMF kambario temperatūroje, į tirpalą pridedama 1,78 g (10 mmol) antraceno ištirpinto 5 mL DMF. Reakcijos mišinys maišomas 2 val, uždengus folija. Įvykus reakcijai, ji apdirbama užpilant 500 mL šalto vandens. Reakcijos mišinys ekstrahuojamas su EA ir vandeniu. Džiovinamas Na₂SO₄, nugarinamas, išsodinamos nuosėdos, jos filtruojamos, praplaunamos EtOH ir džiovinamos.



5

Išeiga: 76 %, geltoni kristalai, T_{lyd.} = 95-97 °C.

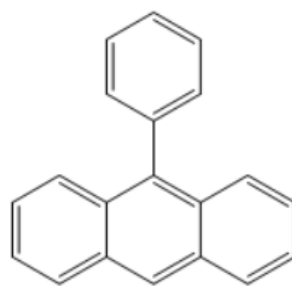
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) $\delta = 8.52$ -8.49 (d, 2H, $J = 9.0$ Hz), 8.49 (s, 1H), 8.00-8.79 (d, 2H, $J = 8.1$ Hz), 7.62-7.57 (t, 2H, $J_1 = 6.3$, $J_2 = 8.4$ Hz), 7.52-7.47 (t, 2H, $J_1 = 7.8$, $J_2 = 6.9$ Hz).

¹³C NMR (100 MHz, CDCl₃): $\delta = 134.3$, 132.3, 130.7, 128.7, 127.8, 127.4, 127.3, 125.8

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka literatūros duomenis[17].

9-fenilantracenas:

0,28 g (2,33 mmol) fenilboroninės rūgšties, 0,50 g (1,94 mmol) 9-bromoantraceno ir 0,027 g (0,19 mmol) kalio karbonato suberiami į uždara mėgintuvėlį ir prapučiami argono dujomis. Supilame 6,25 mL tolueno, 4,5 mL H₂O ir 2,5 mL EtOH. Tirpalas papildomai prapučiamas argono dujomis. 0,11 g (0,097 mmol) Pd(PPh₃)₄ suberiama į reakcijos mišinį. Paliekama reaguoti 24 val. 90 °C temperatūroje. Gautas reakcijos mišinys ekstrahuojamas EA ir vandeniu, džiovinamas Na₂SO₄, nuosėdų likutis nurotavus išdžiovintą organinę dalį užnešamas ant kolonėlės ir chromatografiškai gryninamas su PE.



6

Išeiga: 21 %, lengvai gelsvi kristalai, $T_{\text{lyd.}} = 153\text{--}154\text{ }^{\circ}\text{C}$.

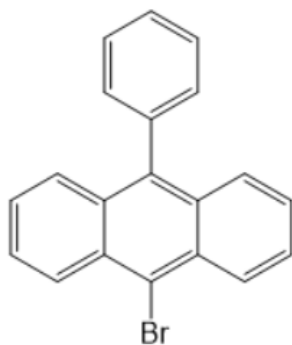
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.34$ (t, $J = 7.62$ Hz, 1H), 7.42–7.47 (m, 4H), 7.53–7.61 (m, 4H), 7.66 (d, $J = 9.16$ Hz, 2H), 8.04 (d, $J = 8.68$ Hz, 2H), 8.50 (s, 1H);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.7, 137.0, 131.3, 131.2, 130.2, 128.32, 128.29, 127.4, 126.8, 126.5, 125.3, 125.1$

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka nurodytus literatūroje [25].

9-bromo-10-fenilantracenas:

0.01 g 9-fenilantraceno (0,39 mmol) kartu su 0,012 g NBS (0,47 mmol) ištirpinami 8 mL chloroformo. Reakcija paliekama reaguoti valandai $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje, uždaroje argono dujų užpildytoje sistemoje. Įvykus reakcijai mišinys ekstrahuojamas vandeniu ir EA, džiovinamas Na_2SO_4 nurotuojamas vakuuminiu rotoriumi, perkristalinamas iš MeOH ir išdžiovinamas eksikatoriuje.



7

Išeiga: 16 %, gelsvi kristalai, $T_{\text{lyd.}} = 153\text{--}155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Reakcija taip pat buvo kartota kitu sintezės metodu (pritrūkus medžiagos kiekio tolimesnėms sintezėms):

1,00 g 9,10-dibromoantraceno (2,98 mmol), 0,36 g fenilboroninės rūgšties (2,98 mmol), 1,24 g kalio karbonato (8,94 mmol) ir 0,34 g PdTFF (0,30 mmol) suberiami į dvikaklę apvaliadugnę kolbutę, su vandens kondensatoriumi. Reagentai ištirpinami 17,83 mL tolueno, 5,96 mL EtOH ir 4,5 mL H_2O . Reakcijos mišinys 15 min prapučiamas argono dujomis siekiant sudaryti inertinę reakcijos aplinką. Paliekama reaguoti per naktį $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje. Atšaldžius iki kambario temperatūros, produktas ekstrahuojamas su EA, vandeniu ir sočiu NaCl tirpalu. Mišinys džiovinamas Na_2SO_4 , filtruojamas ir gryninamas chromatografine kolonėle naudojant heksaną kaip eliuentą.

Išeiga: 69 %, gelsvi kristalai, $T_{\text{lyd.}} = 154\text{-}155\text{ }^{\circ}\text{C}$.

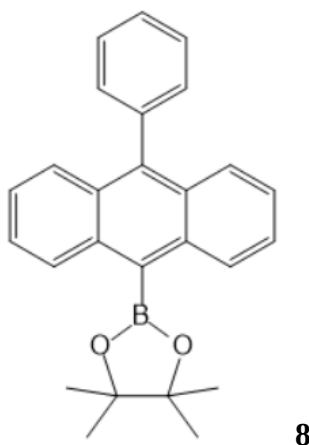
$^1\text{H-NMR}$ (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.35\text{--}7.41$ (m, 5H), $7.54\text{--}7.60$ (m, 4H), 7.64 (d, $J = 9.16$ Hz, 2H), 8.60 (d, $J = 9.12$ Hz, 2H)

$^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 138.4, 137.8, 131.1, 131.0, 130.2, 128.4, 127.8$ (C1, C8), $127.7, 127.4$ (C4, C5), $126.9, 125.5, 122.7$.

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka nurodomus literatūroje [25], [27].

4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolanas:

Kolbutėje suberiama 0,32 g 9-bromo-10-fenilantraceno (0,96 mmol), 0,37 g bis(pinakol)diborano (1,44 mmol), 0,035 g Pd(dppf)Cl_2 (0,048 mmol) ir 0,61 g kalio acetato (2,4 mmol). Reagentai ištirpinami 2.0 mL nudistiliuoto dioksano. Mišinys prapučiamas argono dujomis siekiant sudaryti inertinę atmosferą. Reakcija paliekama maišytis parai kaitinant prie $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ su grįžtamu šaldytuvu. Atlikta ekstrakcija su EA, vandeniu ir sočiu NaCl. Mišinys džiovintas Na_2SO_4 ir užneštas ant chromatografinės kolonėlės naudojant PE:EA santykiu 60:1.



Išeiga: 85 %, balti kristalai, $T_{\text{lyd.}} = 164\text{-}165\text{ }^{\circ}\text{C}$.

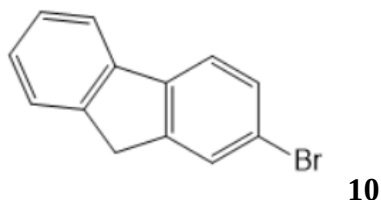
$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 8.42$ (d, $J=8.8$ Hz, 2H), 7.62 (d, $J=8.8$ Hz, 2H), $7.57\text{-}7.51$ (m, 3H), $7.48\text{-}7.43$ (m, 2H), $7.39\text{-}7.37$ (m, 2H), $7.32\text{-}7.28$ (m, 2H);

$^{13}\text{C NMR}$ (100 Mhz, CDCl_3) $\delta = 139.56, 139.12, 135.36, 131.07, 130.00, 128.37, 128.28, 127.38, 125.40, 124.80, 84.47$.

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka nurodomus literatūroje [28].

2-bromo-9H-fluorenas:

100 mL kolboje iširpinama 3,00 g fluoreno (25,82 mmol) ir 0,63 g FeCl_3 (3,88 mmol) 25 mL DMF. Į tirpalą iš lėto sulašinama 5,05 g NBS (28,40 mmol) ištirpinto 15 mL DMF. Reakcija palikta vykti dviems paroms, uždengus folija apsaugant nuo UV spindulių. Užgesinus reakcijos mišinį, jis ekstrahuojamas EA, sočiu NaCl ir H_2O . Produktas išsodinamas nurotuojant, praplaunamas EtOH, filtruojamas ir perkristalinamas iš MeOH.



Išeiga: 75%, balti kristalai, $T_{\text{lyd.}} = 103\text{--}105\text{ }^{\circ}\text{C}$.

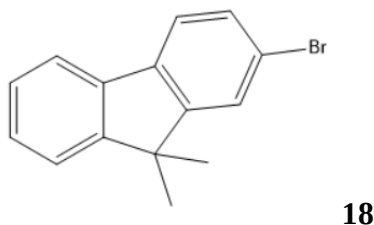
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) $\delta = 7.77$ (d, $J=7.5$ Hz, 1H), 7.71–7.68 (m, 1H), 7.65 (d, $J=8.1$ Hz, 1H), 7.55 (d, $J=7.3$ Hz, 1H), 7.51 (dd, $J=7.7, 1.3$ Hz, 1H), 7.39 (t, $J=7.4$ Hz, 1H), 7.37–7.31 (m, 1H), 3.90 (s, 2H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3) δ 145.2, 142.9, 140.7, 129.9, 128.3, 127.1, 127.0, 125.1, 121.1, 120.4, 119.9, 36.8.

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka nurodomus literatūroje [29].

2-bromo-9,9-dimetil-9H-fluorenas:

0.20 g 2-bromo-9H-fluoreno (0.82 mmol) kartu su 0.14 g kalio jodido (0.82 mmol) ir 0.45 g kalio hidroksido (8.16 mmol) iširpinami 4 mL DMSO. Mišinys pamaišomas 30 min. Tuomet iš lėto lašinama 0,16 mL metiljodido, reakcija paliekama dviems paroms kambario temperatūroje. Reakcijai įvykus į mišinį įpilama 3 mL chloroformo ir atliekama ekstrakcija su atskiestu HCl tirpalu, sočiu natrio karbonato ir NaCl tirpalu. Organinė fazė džiovinama Na_2SO_4 . Ji vėliau užnešama ant chromatografinės kolonėlės ir gryninama naudojant PE kaip eliuentą.



Išeiga: 52 %, bespalvė alyva.

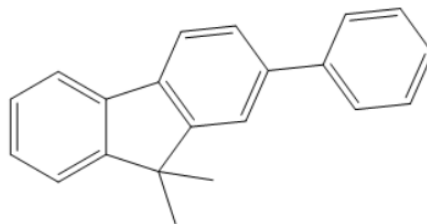
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): $\delta = 7.3\text{--}7.7$ (m, 6H), 1.49 (s, 6H, CH_3)

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): $\delta = 155.7, 153.3, 138.2, 130.1, 127.7, 127.2, 126.1, 122.6, 121.4, 121.0, 120.0, 47.1, 27.0$

Spektrai atitinka nurodoma literatūroje [32].

9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluorenas:

0,12 g 2-bromo-9,9-dimetil-9H-fluoreno (0,43 mmol), kartu su 0,078 g fenilboroninės rūgšties (0,64 mmol) ir 0,050 g PdTFF (0,043 mmol) suberiama į mėgintuvėlį. Prie reagentų pridedama 1,10 mL 2 M K_2CO_3 (2,2 mmol), sulašinama 2,20 mL tolueno ir 0,74 mL EtOH. Reakcijos mišinys prapučiamas argono dujomis ir toliau reakcija atliekama inertinėmis sąlygomis $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ temperatūroje 12 val. Po reakcijos mišinys užgesinamas vandeniu ir toliau ekstrahuojamas su DCM. Organinį sluoksnį išdžiovinus Na_2SO_4 jis nugarinamas rotaciniu garintuvu ir sausu užėšimu perkeliamas ant chromatografinės kolonėlės naudojant heksaną kaip eliuentą.



19

Išeiga: 54%, bespalvė alyva.

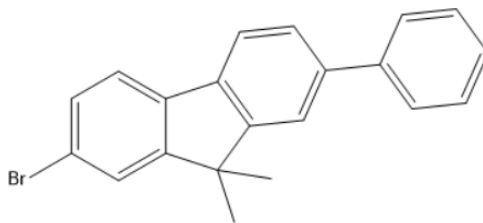
^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.75 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.72 (d, $J=7.6\text{Hz}$, 1H), 7.66–7.64(m, 3H), 7.56 (d, $J=7.6\text{ Hz}$, 1H), 7.35–7.28(m,3H), 7.35–7.30 (m, 3H), 1.52 (s, 6H).

^{13}C NMR (100 MHz, CDCl_3): δ = 154.58, 141.87, 140.66, 139.16, 138.72, 129.77, 128.44, 128.21, 127.22, 126.90, 125.90, 123.58, 122.26, 121.30, 121.02, 120.03, 119.76, 47.18, 28.07.

Spektrai atitinka nurodomus literatūroje [30].

2-bromo-7-fenil-9,9-dimetil-9H-fluorenas:

Į apvaliadugnę kolbą suberiama 0,063 g 9,9-dimetil-2-fenil-9H-fluoreno (0,18 mmol), jį ištirpiname 0,63 mL DMF. Į tirpalą sulašiname 0,042g NBS (0,23 mmol) ištirpinto 0,32 mL DMF. Reakcija paliekama parai uždengus folija, kad apsaugoti nuo UV spindulių. Reakcijos mišinys užgesinamas, ekstrahuojamas su EA ir vandeniu. Išdžiovinamas ir nugarinamas rotaciniu garintuvu.

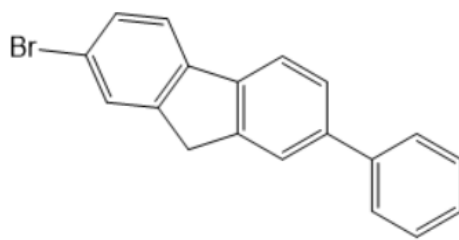


20

Reakcija neįvyko.

2-bromo-7-fenilfluorenas:

Apvaliadugnėje kolboje suberiama 0,10 g 2-bromo-7-jodofluoreno (0,27 mmol), 0,32 g fenilboroninės rūgšties (0,27 mmol), 0,0012 g $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ (0,0053 mmol) bei 0,0062 g 4,5'-bis(difenilfosfino)-9,9'-dimetilksanteno (0,011 mmol). Reagentai ištirpinami 5 mL tolueno, sulašinama 0,13 mL 4 M K_3PO_4 (0,54 mmol). Reakcijos mišinys prapučiamas argono dujomis ir toliau inertinėje aplinkoje paliekamas reaguoti 100 °C temperatūroje. Įvykus reakcijai mišinys užgesinamas su praskiesta HCl ir toliau ekstrahuojamas su EA ir vandeniu. Toliau džiovinamas Na_2SO_4 , filtruojamas, nugarinamas ir užnešamas ant chromatografinės kolonėlės, gryninamas naudojant PE kaip eliuentą.



12

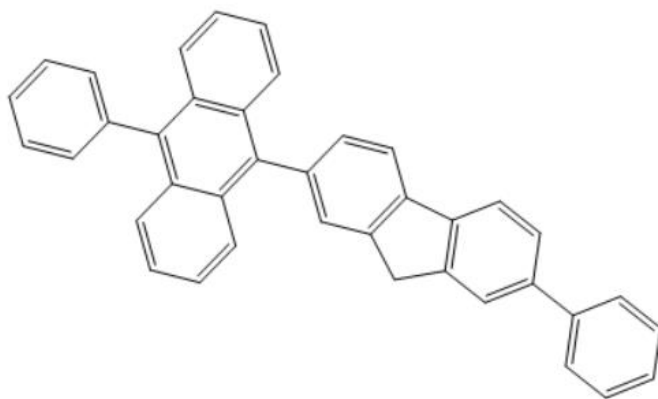
Išeiga: 64 %; bespalvė alyva.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 7.82 (d, J = 8.0 Hz, 1H), 7.77 (s, 1H), 7.70 (s, 1H), 7.65 (q, J = 9.0, 8.3 Hz, 4H), 7.54 – 7.50 (m, 1H), 7.46 (t, J = 7.6 Hz, 2H), 7.36 (t, J = 7.3 Hz, 1H), 3.96 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 145.28, 143.44, 141.14, 140.27, 139.75, 130.07, 129.86, 128.86, 128.65, 128.15, 127.11, 127.02, 126.09, 123.68, 121.02, 120.37, 120.05, 54.81, 36.69.

9-(7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantracenas:

0,020 g 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolano (0,053 mmol), 0,014 g 2-bromo-7-fenilfluoreno (0,044 mmol) ir 0,012 g K_2CO_3 (0,088 mmol) suberiama į Šlenko kolbutę. Įlašinama 0,40 mL H_2O , 0,70 mL EtOH ir 1,0 mL tolueno. Tirpalas prapučiamas argono dujomis, kad sudaryti inertinę aplinką. Suberiama 0,0025 g PdTFF (0,0022 mmol). Reakcijos mišinys paliekamas maišytis parai 110 °C temperatūroje. Įvykus reakcijai, reakcijos mišinys užgesinamas vandeniu ir ekstrahuojamas su DCM. Organinę fazę išdžiovinus Na_2SO_4 ir nugarinus rotaciniu garintuvu, jis užnešamas ant chromatografinės kolonos ir gryninamas naudojant PE:EA 60:1 kaip eliuentą.



1

Išeiga: 42 %, šviesiai melsva alyva

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ = 8.50 (s, 1H), 8.07-8.03 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.68-7.64 (d, J = 8.0 Hz, 2H), 7.62-7.53 (m, 4H), 7.48 (s, 1H), 7.47-7.42 (t, J = 12.0 Hz, 8H), 7.38-7.32 (m, 6H), 1,60 (s, 2H).

^{13}C NMR spektro nepavyko registruoti dėl mažo medžiagos kiekio ir jos tirpumo.

2,8-dibromodibenzofuranas:

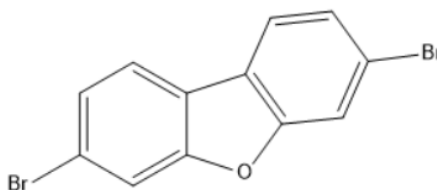
Į 4 mL DMF ištirpintą 1,00 g dibenzofurano (5,95 mmol) tirpalą sulašinama 5 mL DMF ištirpintas 2,22 g NBS (12,50 mmol). Reakcija, uždegus folija, paliekama 12 valandų kambario temperatūroje.

Reakcijai įvykus, ji užgesinama vandeniu, ekstrahuojama EA, džiovinama Na₂SO₄ ir nugarinama rotaciniu garintuvu. ¹H BMR analizė parodė, kad norimas produktas nesusidarė

Sintezė buvo kartota dar dvejais metodais. Į dvikaklę kolbą suberiama 1,00 g dibenzofurano (5,95 mmol), kuris ištirpinamas 6 mL ledinės acto rūgšties. Kolbutė prapučiama argono dujomis ir pamerkiama į ledo vonelę, reakcija toliau atliekama inertinėje aplinkoje. Iš lėto sulašinama 0,64 mL Br₂ (12,50 mmol). Susidaręs HBr neutralizuojamas 1 M KOH tirpalu. Reakcija, uždengus folija, paliekama 12 valandų kambario temperatūroje. Reakcijai įvykus, ji užgesinama vandeniu, ekstrahuojama EA, džiovinama Na₂SO₄ ir nugarinama rotaciniu garintuvu. Produktas užnešamas ant chromatografinės kolonėlės ir gryninamas naudojant PE kaip eliuentą.

Susidariusio mono-, di- ir tribromidų mišino nepavyko atskirti chromatografinio gryninimo metu.

Reakcija atkartota identiškais reagentais, su didesniais kiekiais (1,70 g dibenzofurano, 1,09 mL Br₂ ir 28 mL ledinės acto rūgšties). Sudėjus reagentus, tomis pačiomis sąlygomis, reakcija paliekama 12 valandų kambario temperatūroje. Kitą dieną reakcijos mišinys kaitinamas prie 80 °C su grįžtamu kondensatoriumi, apie 2 val. Reakcijai įvykus, mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros, supilama 30 mL EtOH, praplaunama vandens pertekliu, tada vėl 20 mL EtOH ir 20 mL heksano. Atliekama ekstrakcija su DCM, vandeniu ir sočiu NaCl tirpalu. Džiovinama Na₂SO₄ ir nugarinama rotaciniu garintuvu. Atliekamas chromatografinis gryninimas PE.



23

Išeiga: 40 %, balti kristalai, T_{lyd.} = 226 °C

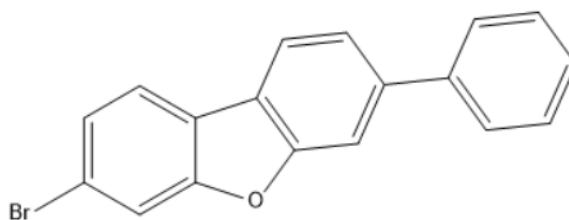
¹H NMR (400 MHz, CDCl₃): δ = 8.06 (d, J = 2.0 Hz, 2H), 7.61 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 2H), 7.48 (d, J = 8.7 Hz, 2H).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃): δ = 155.35, 130.75, 125.17, 123.72, 115.94, 113.41.

Spektrai ir lyd. temperatūra atitinka nurodomus literatūroje.

2-bromo-8-fenildibenzofuranas:

Į mėgintuvėlį suberiama 0,20 g 2,8-dibromodibenzofurano (0,57 mmol), 0,082 g fenilboroninės rūgšties (0,67 mmol) ir 0,036 g PdTFF (0,031 mmol). Reagentai ištirpinami sulašinant 0,5 mL EtOH, 2 mL tolueno ir 0,4 mL 2 M K₂CO₃ (0,80 mmol). Reakcijos mišinys prapučiamas argono dujomis ir toliau reakcija atliekama inertinėje atmosferoje prie 60 °C paliekant 12 valandų. Įvykus reakcijai, mišinys užgesinamas vandeniu, ekstrahuojamas EA, džiovinamas Na₂SO₄, nugarinamas ir užnešamas ant chromatografinės kolonėlės, gryninamas naudojant PE:EA 60:1 kaip eliuentą.



24

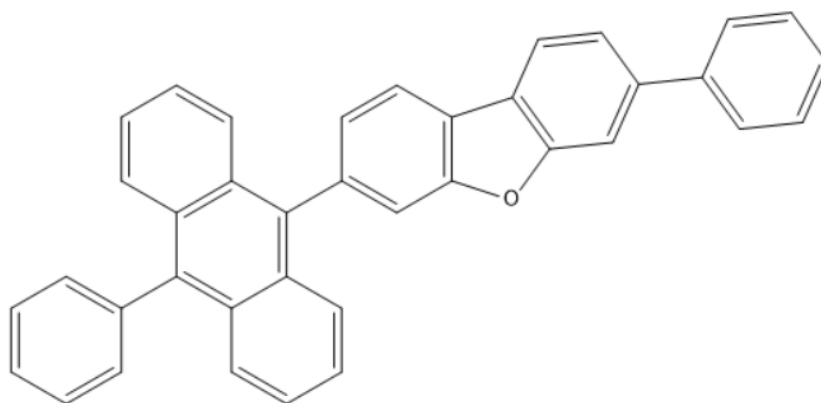
Išeiga: 80,07 %, baltos kristalai.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3): δ = 8.20 (d, J = 1.9 Hz, 1H), 8.11 (dd, J = 9.4, 2.0 Hz, 1H), 7.75 – 7.60 (m, 5H), 7.57 (dd, J = 8.7, 2.1 Hz, 1H), 7.53 – 7.42 (m, 2H), 7.38 (td, J = 7.2, 1.6 Hz, 1H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3): δ = 156.28, 156.20, 155.42, 141.30, 136.56, 130.08, 128.86, 127.44, 127.42, 127.24, 127.10, 126.82, 124.80, 123.61, 119.24, 115.69, 113.30, 111.90.

9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantracenas:

Į mėgintuvėlį suberiama 0,020 g 4,4,5,5-tetrametil-2-(10-fenil-9-antraceno)-1,3,2-dioksoborolano (0,0052 mmol), 0,014 g 2-bromo-8-fenildibenzofurano (0,0043 mmol), 0,012 g K_2CO_3 (0,0087 mmol) ir 0,0025 g PdTFF Ant reagentų sulašinama 0,7 mL EtOH, 1,0 mL tolueno ir 0,4 mL H_2O . Reakcijos mišinys prapučiamas argonu ir toliau reakcija atliekama inertinėje atmosferoje 48 valandoms 80 °C temperatūroje. Įvykus reakcijai, mišinys užgesinamas vandeniu, ekstrahuojamas DCM, džiovinamas Na_2SO_4 , nugarinamas ir užnešamas ant chromatografinės kolonėlės, gryninamas naudojant PE kaip eliuentą.



2

Išeiga: 26 %, šviesiai melsva alyva.

^1H NMR (400 MHz, CDCl_3) δ 8.50 (s, 1H), 8.05 (d, J = 8.4 Hz, 4H), 7.68 (dd, J = 14.3, 9.5 Hz, 2H), 7.62 – 7.51 (m, 4H), 7.51 – 7.40 (m, 10 H), 7.38 – 7.31 (m, 3H).

^{13}C NMR (101 MHz, CDCl_3) δ 131.37, 131.24, 130.21, 128.35, 128.32, 127.44, 126.83, 126.53, 125.31, 125.08, 77.33, 77.01, 76.69, 29.70.

4. IŠVADOS

- 1) Susintetinti du iš trijų užsibrėžtų galutininių junginių - 9-(7-fenilfluoren-2-il)-10-fenilantracenas (**1**) ir 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantracenas (**2**) 26 ir 42 % išeigomis, atitinkamai.
- 2) Kiekvienam galutiniam junginiui buvo nustatyti efektyviausi sintezės keliai. Įvedant fenilo pakaitus į antraceno ir fluoreno tipo molekules buvo pastebėta, kad reikiamas galutinio junginio prekursorius gaunamas greičiau ir didesnėmis išeigomis, kai iš karto yra vykdomas abiejų padėčių brominimas, o ne vienos, kaip kad buvo bandyta iš pradžių. Taip pat nustatytas tinkamiausias dibenzofurano brominimo metodas su Br₂ ir AcOH.
- 3) Nors NBS reagentas brominant antraceną ir fluoreną veikia efektyviai, įrodyta, kad dibenzofurano brominimas, veikiant NBS, nevyksta. Norint gauti 2,8-dibromodibenzofuraną, jį reikia veikti molekulinio bromu.
- 4) Nustatyta, kad **1** ir **2** junginių sluoksniuose suformuotas molekules sužadinus 350 nm spinduliuote yra stebima aktyvesnė tarpmolekulinė sąveika dėl kurios formuojasi eksimerai (t.y. molekulių agreguojasi) bei atsiranda platesnės emisijos juostos. Didinant junginių koncentraciją FL kinetikos paspartėja, tačiau tuo pačiu didina molekulių agregacija kuri nulemia didesnę FL gesinimą mažinant fluorescencijos QY ir τ vertes. Tikėtina gesinimo didėjimo priežastis – geresnė eksitonų difuzija kuri skatina jų patekima į nespindulinius centrus (pvz. priemaišas ir struktūrinius defektus).
- 5) **1** ir **2** junginiuose, juos žadinant 532 nm lazerine spinduliuote, PUC emisija stebima ties ~450 nm, **2** junginio atveju dar ir plati eksimerinė juosta ties 500 – 600 nm. **1** junginys esant 40 wt% koncentracijai daug geriau konvertuoja 532 nm šviesą į mėlynąją sritį lyginant su **2** junginiu.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] H. J. Sook, Kyung Hyung Lee, and Jun Yeob Lee, 'Improved Efficiency in Blue Fluorescent Organic Light-emitting Devices Using Anthracene-containing Dibenzofuran-Type Host Materials', *SID* (2020).
- [2] H. W. Lee, S. J. Jeong, H. W. Lee, Y. K. Kim, and S. S. Yoon, 'Blue electroluminescent materials based on dibenzofuran-containing anthracene derivatives for organic light-emitting diodes', *J Nanosci Nanotechnol*, vol. 16, no. 8, pp. 8460–8464 (Aug. 2016).
- [3] S. Min Cho *et al.*, 'Anthracene-dibenzofuran based electron transport type hosts for long lifetime multiple resonance pure blue OLEDs', Seoul (Feb. 2022).
- [4] K. T. Kamtekar, A. P. Monkman, and M. R. Bryce, 'Recent advances in white organic light-emitting materials and devices (WOLEDs)', *Advanced Materials*, vol. 22, no. 5, pp. 572–582 (Feb. 02, 2010).
- [5] B. K. Shah, D. C. Neckers, J. Shi, E. W. Forsythe, and D. Morton, 'Anthanthrene derivatives as blue emitting materials for organic light-emitting diode applications', *Chemistry of Materials*, vol. 18, no. 3, pp. 603–608 (Feb. 2006).
- [6] R. H. Young, C. W. Tang, and A. P. Marchetti, 'Current-induced fluorescence quenching in organic light-emitting diodes', *Appl Phys Lett*, vol. 80, no. 5, pp. 874–876 (Feb. 2002).
- [7] F. J. Duarte, L. S. Liao, and K. M. Vaeth, "Coherence characteristics of electrically excited tandem organic light-emitting diodes," *Opt. Lett.* **30**, 3072-3074 (2005).
- [8] L. Frazer, "How Light Upconversion Works", žiūrėta 2023 sausio 13 d.; https://www.youtube.com/watch?v=idU5rnQJ_Dk&ab_channel=LaszloFrazer (2019 Sep).
- [9] "Dye-Sensitized vs. Thin Film Solar Cells", European Institute for Energy Research, 30 (June 2006).
- [10] Lin, Y. Z., Huang, C. H., Chang, Y. J., Yeh, C. W., Chin, T. M., Chi, K. M., Chou, P. T., Watanabe, M., & Chow, T. J. Anthracene based organic dipolar compounds for sensitized solar cells. *Tetrahedron*, 70(2), 262–269 (2014).
- [11] Chen, Y. H., Nguyen, V. S., Chou, H. H., Tingare, Y. S., Wei, T. C., & Yeh, C. Y. Anthracene Organic Sensitizer with Dual Anchors for Efficient and Robust Dye-Sensitized Solar Cells. *ACS Applied Energy Materials*, 3(6), 5479–5486 (2020).
- [12] Singh-Rachford, T. N., Castellano, F. N. "Photon upconversion based on sensitized triplet–triplet annihilation". *Coordination Chemistry Reviews*. 254 (21–22): 2560–2573 (2010).
- [13] D. C. A. Parker, C. G. Hatchard, T. A. Joyce, *Nature*, 205, 1282–1284 (1965).
- [14] Singh-Rachford, T. N., & Castellano, F. N. Pd(II) phthalocyanine-sensitized triplet - Triplet annihilation from rubrene. *Journal of Physical Chemistry A*, 112(16), 3550–3556 (2008).
- [15] Lindsey, Jonathan; et al. "Anthracene". *PhotochemCAD* (20 February 2014).
- [16] J. Ashenhurst „Reagent Friday: NBS (N-Bromo Succinimide)“; žiūrėta 2023 sausio 22 d.; <https://www.masterorganicchemistry.com/2011/06/10/reagent-friday-nbs-n-bromo-succinimide/> (2020 Mar).
- [17] Gupta, R. C., Dwivedi, S. K., Ali, R., Razi, S. S., Tiwari, R., Krishnamoorthi, S., & Misra, A. A sensitive TICT Probe exhibiting ratiometric fluorescence response to detect

- hydrazine in solution and gas phase. *Spectrochimica Acta - Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 232 (2020).
- [18] J. Ashenhurst „Allylic Bromination“; žiūrėta 2023 sausio 25 d.; <https://www.masterorganicchemistry.com/2013/11/25/allylic-bromination/> (2020 Dec).
- [19] "The Nobel Prize in Chemistry 2010". Nobel Prize Foundation. Retrieved 2013-10-25.
- [20] Miyaura, Norio; Yamada, Kinji; Suzuki, Akira; "A new stereospecific cross-coupling by the palladium-catalyzed reaction of 1-alkenylboranes with 1-alkenyl or 1-alkynyl halides". *Tetrahedron Letters*. 20 (36): 3437–3440 (1979).
- [21] Amatore, Christian; Jutand, Anny; Le Duc, Gaëtan. "Kinetic Data for the Transmetalation/Reductive Elimination in Palladium-Catalyzed Suzuki-Miyaura Reactions: Unexpected Triple Role of Hydroxide Ions Used as Base". *Chemistry: A European Journal*. 17 (8): 2492–2503. (18 February 2011).
- [22] Kurti, Laszlo. *Strategic Applications of Named Reactions in Organic Synthesis*. Elsevier Academic Press. ISBN 978-0124297852 (2005).
- [23] Stille, John K.; Lau, Kreisler S. Y. "Mechanisms of oxidative addition of organic halides to Group 8 transition-metal complexes". *Accounts of Chemical Research*. 10 (12): 434–442 (1977).
- [24] Ridgway, Brian H.; Woerpel, K. A. "Transmetalation of Alkylboranes to Palladium in the Suzuki Coupling Reaction Proceeds with Retention of Stereochemistry". *The Journal of Organic Chemistry*. 63 (3): 458–460 (1998).
- [25] Hu, J. Y., Pu, Y. J., Yamashita, Y., Satoh, F., Kawata, S., Katagiri, H., Sasabe, H., & Kido, J. Excimer-emitting single molecules with stacked π -conjugated groups covalently linked at the 1,8-positions of naphthalene for highly efficient blue and green OLEDs. *Journal of Materials Chemistry C*, 1(24), 3871–3878 (2013).
- [26] He, C., Guo, H., Peng, Q., Dong, S., & Li, F. Asymmetrically twisted anthracene derivatives as highly efficient deep-blue emitters for organic light-emitting diodes. *Journal of Materials Chemistry C*, 3(38), 9942–9947 (2015).
- [27] Huang, Z., Xu, Z., Huang, T., Gray, V., Moth-Poulsen, K., Lian, T., & Tang, M. L. Evolution from Tunneling to Hopping Mediated Triplet Energy Transfer from Quantum Dots to Molecules. *Journal of the American Chemical Society*, 142(41), 17581–17588. (2020).
- [28] He, C., Guo, H., Peng, Q., Dong, S., & Li, F. Asymmetrical twisted anthracene derivatives as high-efficiency deep-blue emitters for organic light-emitting diodes (2015).
- [29] Chen, J., Deng, X., Yang, D., Huo, E., Chen, Y., Huang, Y., & Lu, Z. Synthesis and photovoltaic properties of conjugated copolymers bearing bis(9,9-di(2-ethylhexyl)-9H-fluorene-2-yl)quinoxaline subunit with deep HOMO level. *Asian Journal of Chemistry*, 26(18), 5959–5966 (2014).
- [30] Yemam, H. A., Mahl, A., Tinkham, J. S., Koubek, J. T., Greife, U., & Sellinger, A. Highly Soluble p-Terphenyl and Fluorene Derivatives as Efficient Dopants in Plastic Scintillators for Sensitive Nuclear Material Detection. *Chemistry - A European Journal*, 23(37), 8921–8931 (2017).
- [31] „Miyaura Borylation Reaction“ Organic Chemistry Portal, žiūrėta 2023 kovo 1 d.: <https://www.organic-chemistry.org/namedreactions/miyaura-borylation-reaction.shtm>

- [32] Semiconductor Energy Laboratory CO., LTD - WO2007/125934, A1
<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/038655460/publication/WO2007125934A1?q=pn%3DWO2007125934> (2007)
- [33] Dongjin Semichem CO., LTD. - CN107915648, A;
<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/061894831/publication/CN107915648A?q=pn%3DCN107915648A> (2018).
- [34] Gaikwad, V. V., Mane, P. A., Dey, S., & Bhanage, B. M. Xantphos-ligated palladium dithiolates: An unprecedented and convenient catalyst for the carbonylative Suzuki–Miyaura cross-coupling reaction with high turnover number and turnover frequency. *Applied Organometallic Chemistry*, 34(1) (2020).
- [35] Tosoh Corporation JP2021/147381, A;
<https://worldwide.espacenet.com/patent/search/family/077850915/publication/JP2021147381A?q=pn%3DJP2021147381A> (2021).
- [36] Raišys, S.; Juršėnas, S.; Kazlauskas, K. Boost in Solid-State Photon Upconversion Efficiency through Combined Approach of Melt-Processing and Purification. *Sol. RRL*, 6 (6), 2100873 (2022).
- [37] de Mello, J. C.; Wittmann, H. F.; Friend, R. H. An Improved Experimental Determination of External Photoluminescence Quantum Efficiency. *Advanced Materials*, 9 (3), 230–232 (1997)

SANTRAUKA

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
CHEMIJOS INSTITUTAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

DONATAS PLEŠKYS

Naujų antraceno darinių sintezė šviesos konversijai sluoksniuose.

Antracenas, ir jo dariniai pastaruoju metu yra plėtojamų OLED technologijų tyrimų dėmesio centras. Šie junginiai yra daug žadantys dėl savo patrauklių fluorescencijos, šviesos apkonversijos bei mėlynos šviesos emisijos savybių. Tyrimo tikslas – patobulinti dabartinių prastomis savybėmis pasižyminčių, mėlyną spalvą emituojančių, junginių savybes-trumpą gyvavimo trukmę τ bei neefektyvų šviesos konvertavimą į mėlynąją sritį. Antraceno savybėms pagerinti pasirinkta jį apjungti kartu su kitais geromis fluorescencinėmis, morfologinėmis bei elektrocheminio ir terminio stabilumo savybėmis pasižyminčiais junginiais – fluorenu ir dibenzofuranu. Šiame darbe pateikiamos Miyaura borinimo, Suzuki ir brominimo reakcijos sintetinant šviesą apkonvertuojančius antraceno pagrindo junginius. Tyrimo metu nustatyti efektyviausi keliai bei reakcijos sąlygos užsibrėžtiems junginiams gauti. Nustatyta, kad **1** ir **2** junginiai sluoksniuose, ypač esant didesnėse koncentracijose, yra linkę agreguotis, neigiamai veikiant junginių kvantinį našumą bei gyvavimo trukmę. Iš atliktų fizikinių matavimų nustatyta, kad 9-(7-fenildibenzofuran-2-il)-10-fenilantracenas (**1**) daug geriau konvertuoja šviesą lyginant su **2** junginiu.

SUMMARY

VILNIUS UNIVERSITY
FACULTY OF CHEMISTRY AND GEOSCIENCES
CHEMISTRY INSTITUTE
ORGANIC CHEMISTRY DEPARTMENT

DONATAS PLEŠKYS

Synthesis of new anthracene derivatives for light upconversion in films.

In the recent years anthracene and its derivatives is the center of research in developing OLED technology. The molecule shows promising fluorescence, light upconversion and blue light emission properties. The aim of the research is to improve on the existing, blue light emitting, compound properties – short lifetime τ and ineffective conversion of light to the blue spectre region. To improve the properties of anthracene, fluorene and dibenzofuran were chosen to be attached due to their superior fluorescent, morphological, electrochemical and thermal stability properties. In order to obtain the target light upconverting compounds, a number of reactions were performed, such as Miyaura borylation, bromination and Suzuki coupling. During the research the most effective synthesis routes and reaction conditions were found to obtain the required final compound. It was discovered that **1** and **2** compounds when they are in films, especially in higher concentrations, are prone to excimer aggregation, which negatively impacts their quantum yield and lifetime. Carried out physical measurements have shown that 9-(7-phenyldibenzofuran-2-yl)-10-phenylanthracene (**1**) converts light much more effectively as compared to compound **2**.