

VILNIAUS UNIVERSITETAS
CHEMIJOS IR GEOMOKSLŲ FAKULTETAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

Lukas Deltuvis

**NAUJI ELEKTRONDONORINIUS PAKAITUS TURINTYS KARBAZOLAI, SKIRTI
OLED TAIKYMAMS**

Magistro studijų baigiamasis darbas

Darbo vadovas: doc. Povilas Adomėnas

Vilnius, 2020

TURINYS

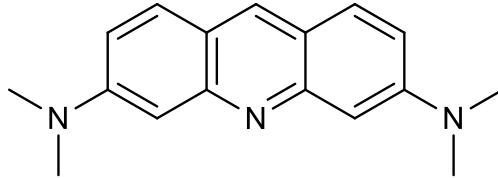
SANTRUMPOS.....	3
ĮVADAS.....	4
LITERATŪROS APŽVALGA.....	6
<i>9H</i> -Karbazolo darinių sintezės metodai.....	6
Funkcionalizuotų piridinių sintezės metodai	14
REZULTATŲ APTARIMAS.....	22
Karbazolų, turinčių elektronų donorinius pakaitus, sintezė.....	22
Junginių, pasižyminčių elektronų akceptorinėmis savybėmis, sintezė.....	26
OLED skirtų junginių sintezė.....	28
EKSPERIMENTINĖ DALIS	31
IŠVADOS.....	55
SUMMARY.....	56
LITERATŪROS SĄRAŠAS	57

SANTRUMPOS

Bn	Benzil-
Cbz	9 <i>H</i> -karbazol-9-il
COD	1,5-ciklooktadienas
Cp	Ciklopentadienil-
Cy	Cikloheksil-
Chloranilas	2,3,5,6-Tetrachlor-1,4-benzochinonas
DCM	Dichlormetanas
DMA	Dimetilacetamidas
DMF	Dimetilformamidas
DMSO	Dimetilsulfoksidai
DPPE	1,2-Bis(difenilfosfino)etanas
NBS	<i>N</i> -Bromsukcinimidas
NIS	<i>N</i> -Jodsukcinimidas
OLED	Organiniai šviesą skleidžiantys diodai
PCy ₃	Tricikloheksilfosfinas
PivOH	2,2-Dimetilpropioninė rūgštis
TADF	Terminškai aktyvuota uždelsta fluorescencija
<i>t</i> -BuONa	Natrio <i>tert</i> -butoksidai
TFA	Trifluoroacto rūgštis
TfOH	Trifluormetansulfoninė rūgštis
Trilonas B	Etilendiaminotetraacto rūgštis
Xantphos	4,5-Bis(difenilfosfino)-9,9-dimetilksantenas
4-OH-TEMPO	(4-Hidroksi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-il)oksidai

IVADAS

Jau 1953 m. prancūzų mokslininkai pirmieji atrado, kad akridino oranžo plėvelė, suformuota ant celiuliozinio paviršiaus, švyti [1]:



Po dešimties metų, 1963 m., kita mokslininkų grupė [2] parodė, kad antraceno kristalai stipriame elektros lauke taip pat skleidžia šviesą. Nuo tada atrasta daugybė organinių medžiagų, kurios pasižymi aukštu kvantiniu fluorescenciniu efektyvumu matomajame elektromagnetiniame spektre, įskaitant ir mėlynąją sritį. Po šių atradimų tikėtasi, jog organines medžiagas bus galima pritaikyti kasdieniniuose šviesą skleidžiančiuose įrenginiuose. Tačiau, ankstyvieji tyrimai nesuteikė daug vilčių OLED technologijai - norint išgauti šviesą, reikėjo stipraus elektros lauko (kai kuriais atvejais iki 100 V), o liuminescencijos efektyvumas buvo mažas.

Pagrindinis postūmis OLED vystymuisi buvo 1987 m., kai Kodak kompanijos tyrėjai sukonstravo pirmąjį OLED šviestuką [3]. Šiame įrenginyje du ploni organiniai sluoksniai (<150 nm), suspausti tarp katodo ir anodo, skleidė ryškią šviesą (>1000 cd/m²) 2,5 V elektros lauke. Nors išorinė kvantinė išeiga siekė vos 1 %, šie rezultatai susilaukė didelio mokslininkų ir pramonės susidomėjimo. Po šios publikacijos prasidėjo aktyvus OLED medžiagų ir technologijų vystymasis. Šiandienai yra sukurta keletas OLED technologijų: polimeriniai OLED [4], balti OLED [5], fosforescuojantys OLED [6], daugiafotoniai OLED [7], TADF OLED [8].

OLED prietaiso veikimas priklauso nuo daugybės medžiagų specializuotų funkcijų, tokių, kaip krūvių pernašos ir krūvių blokavimo. Šios medžiagos turi būti termiškai stabilios, sudaryti tolygius, be defektų, plonus medžiagų sluoksnius bei turėti suderintus jonizacijos potencialus ir elektronų prijungimo energijas, siekiant išgauti gerą krūvių pernašą.

9H-Karbazolas yra plačiai naudojamas optoelektroniniuose įrenginiuose, kaip viena iš pagrindinių medžiagų, formuojant emisinį sluoksnį, dėl puikaus terminio stabilumo [9,10]. Be to, karbazolo dariniai pasižymi geru skyliniu laidumu [11]. Yra keturi pagrindiniai privalumai,

kodėl karbazolas populiarus OLED: 1) *9H*-karbazolas – pigi pradinė medžiaga; 2) *9H*-karbazolas yra lengvai funkcionalizuojamas per azoto atomą; 3) į karbazolą galima įvesti pakaitus skirtingose padėtyse; 4) karbazolo dariniai išlieka aromatiniai ir stabilūs įvairiomis sąlygomis [12]. Šiuo metu žinomi mėlyni, žali ir raudoni emiteriai karbazolo pagrindu [13].

Darbo tikslas:

Pagrindinis šio darbo tikslas – modifikuoti karbazolo molekulę, įvedant papildomas elektronų donorines grupes, siekiant įvertinti, kaip tokie pokyčiai įtakoja OLED skirtų medžiagų fizikines savybes.

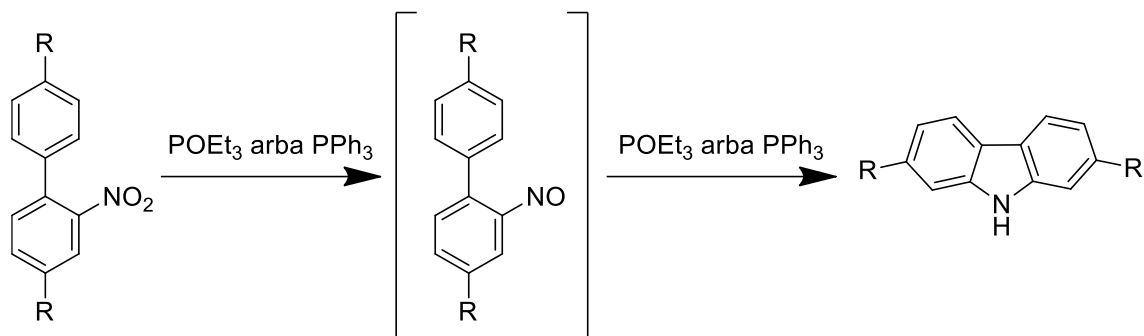
LITERATŪROS APŽVALGA

9H-Karbazolo darinių sintezės metodai

Trečia ir šešta karbazolo padėtys elektrofilinio pakeitimo reakcijose labai aktyvios, todėl mono-pakeisti 9H-karbazolo dariniai sintetinami suformuojant karbazolo fragmentą. Priklausomai nuo padėties, kurioje siekiama turėti pakaitą karbazolo fragmente, naudojamos keletas karbazolo suformavimo reakcijų.

Kadogano reakcija

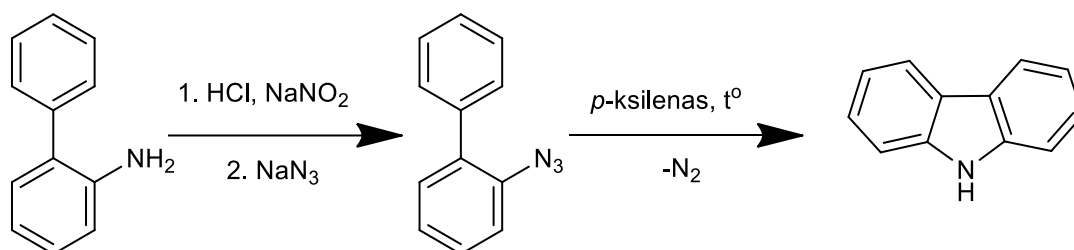
Šios reakcijos metu 2-nitrobifenilo dariniai redukuojant ciklizuojami į atitinkamus karbazolo darinius. Reakcijos metu reduktoriumi naudojamas trietilfosfitas [14], nenaudojant papildomo tirpiklio. Priklausomai nuo 2-nitrobifenilo pakaitų skaičiaus ir kilmės, reakcijos išeigos svyruoja nuo 25 iki 83%, bei susidaro *N*-etilkarbazolo junginiai [15]. Remiantis Kadogano eksperimentais, kiti autoriai redukciniį ciklinimą atliko naudojant trifenilfosfiną, reakciją atliekant *o*-dichlorbenzene ar dimetilacetamide [16]. Pagal šią metodiką išvengiama šalutinių produktų susidarymo, išeigos kai kuriais atvejais išauga iki 99%. Tačiau sintezėje naudojamas trifenilfosfinas yra oksiduojamas iki trifenilfosfino oksido, tai apsunkina produkto išskyrimą. Kitame literatūros šaltinyje, redukuojančiu reagentu naudojamas 1,2-bis(difenilfosfino)etanas (DPPE) [17]. Kadogano metodas puikiai tinka 2,7-di arba mono pakeistiems 9H-karbazolo dariniams sintetinti.



R = H, F, Cl, Br, CN, CF₃, Me, t-Bu, Ac

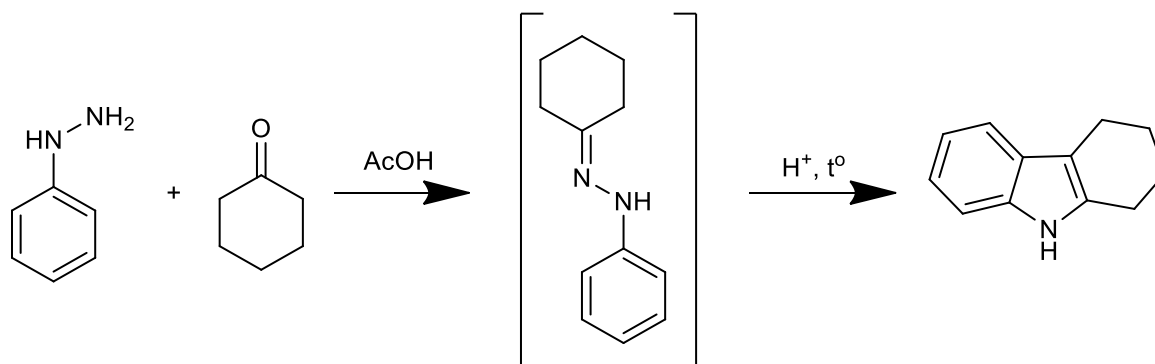
2-Azidobifenilo redukcinė ciklizacija

2-Azidobifenilo darinių ciklizacija tradiciškai atliekama aukštoje temperatūroje verdančiuose tirpikliuose: ksilenuose, *o*-dichlorbenzene [18, 19, 20, 21]. Sintezės metu iš amino grupės yra suformuojama diazonio druska, kuri po to pakeičiama azidu ir termiškai skaidoma į nitreną ir N₂. Susidaręs nitrenas yra nestabilus, todėl vyksta elektrociklinis žiedo formavimas. Azidus taip pat galima skaidyti, naudojant intensyvią UV arba regimosios šviesos spinduliuotę [22]. Priklausomai nuo pakaitų skaičiaus ir prigimties, išeigos svyruoja tarp 56% ir 93%.

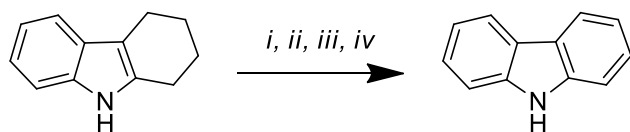


Fišerio indolų sintezė

Fišerio indolų sintezės metu, rūgštinėse sąlygose tarpusavyje reaguoja fenilhidrazinas ir aldehidas/ketonas, sudarydami aromatinį heterociklinį indolą [23]. Kondensacijai atlikti naudojant fenilhidraziną ir cikloheksanoną, susidaro 1,2,3,4-tetrahidro-9*H*-karbazolas [24, 25]. Reakcijai vykdyti dažniausiai naudojami tirpikliai yra ledinė acto rūgštis arba etanolis.. Fišerio indolų sintezė vyksta per dvi stadijas. Į fenilhidrazino tirpalą verdančiame tirpiklyje lašinamas cikloheksanonas. Susidaro hidrazonas, kuris ciklizuojamas į tirpalą lašinant stipresnes rūgštis, kaip konc. druskos arba sieros rūgštis. [26]. Šiuo metodu dažniausiai sintetinami tik 1,3,6,8-9*H*-karbazolo padėtyse pakaitus turintys dariniai, nes kitais atvejais susidaro izomerų mišiniai.



1,2,3,4-Tetrahidro-9*H*-karbazolo dariniai aromatizuojami Pd/C medžiagos lydale [27], ksileno tirpale [28, 29]. Taip pat naudojamas chloranilas ksileno tirpale [30]. Vėlyvesnėje literatūroje nurodoma, jog aromatizacija gali būti atliekama dimetilsulfoksido tirpale su katalitiniu kiekiu jodu [31] arba divalenčiu vario chlorido dihidratu [32]. Šio metodo trūkumas – reaguodamas dimetilsulfoksidas virsta labai bjauraus kvapo dimetilsulfidu.



i = Pd/C, lydale, t^o

ii = Pd/C, ksilenai, Δ

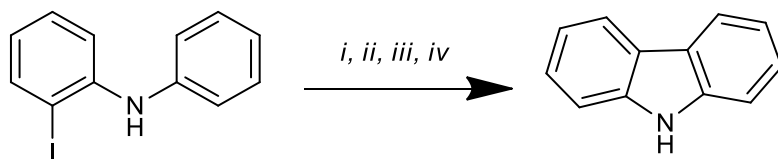
iii = Chloranilas, ksilenai, Δ

iv = I₂ (10 mol%) arba Cu(II)Cl₂ (10 mol%), DMSO, 100 °C

9H-Karbazolo darinių suformavimas, panaudojant paladžio katalizatorius

Per paskutinius 40 metų organinėje sintezėje labai plačiai naudojamos paladžiu katalizuojamos reakcijos [33]. Ne išimtis yra ir karbazolo darinių sintezė. Daugeliu atvejų šiais metodais sintetinamų produktų išeigos būna labai geros.

2-Jod-*N,N*-difenilaminų intramolekulinio arilinimo reakcijos atliekamos naudojant paladžio kompleksinius katalizatorius. Reakcijai vykti reikalinga bazė, kuri gali būti tiek neorganinė, tiek organinė [34, 35, 36, 37].



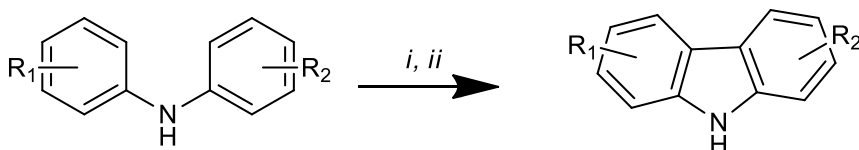
i = Pd(OAc)₂, (2,7 mol%), Et₃N, MeCN, 150 °C

ii = Pd(PPh₃)₄ (5 mol%), Na₂CO₃, PhCH₃, Δ

iii = Pd(OAc)₂ (3 mol%), PCy₃ - HBF₄ (6 mol%), K₂CO₃, DMA, 100 °C

iv = Pd(OH)₂/C (10 mol%), AcOK, DMA, 140 °C

Paladžio katalizatoriai taip pat naudojami *N,N*-diarilamino oksidacinio ciklizavimo reakcijose. Šiose reakcijose oksidatoriumi yra deguonis; tai gali būti tiek oro deguonis, tiek grynas deguonis – reakcijos išeigos kinta minimaliai [38, 39].

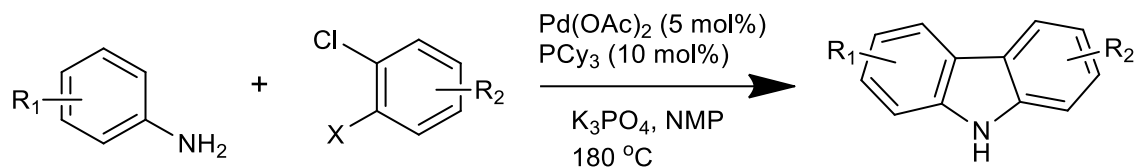


R = H, Me, OMe, *t*-Bu, CO₂Me, F, CF₃, Ph

i = Pd(OAc)₂ (10 mol%), O₂ arba oras, AcOH, 80 °C

ii = Pd(OAc)₂ (3-10 mol%), K₂CO₃ (10 mol%), oras, PivOH

Karbazolo darinius galima suformuoti naudojant nesunkiai prieinamus anilinus ir 1,2-dihalogenarenius. Priklausomai nuo substratų pakaitų padėties anilino ar areno dariniuose pasirenkama, kokio tipo halogenų atomai bus įvedami į 1,2-dihalogenarenius. Reakcija vyksta per dvi stadijas: suformuojamas *N,N*-diarilaminas, tada vyksta tiesioginis intramolekulinis arilinimas. Išeigos svyruoja nuo vidutinių iki gerų [40].

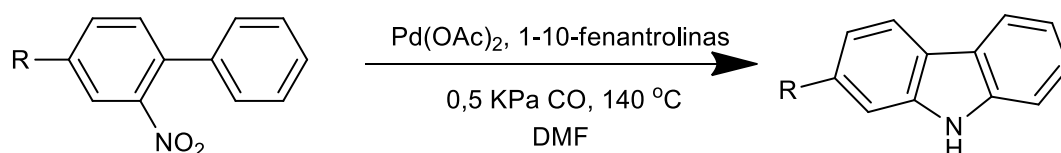


X = Cl, Br, I

R₁ = H, 4-Me, 3-Me, 2-Me, 2,4-Me, 4-OMe, 2-OMe, 2-F

R₂ = CO₂Et, CPh

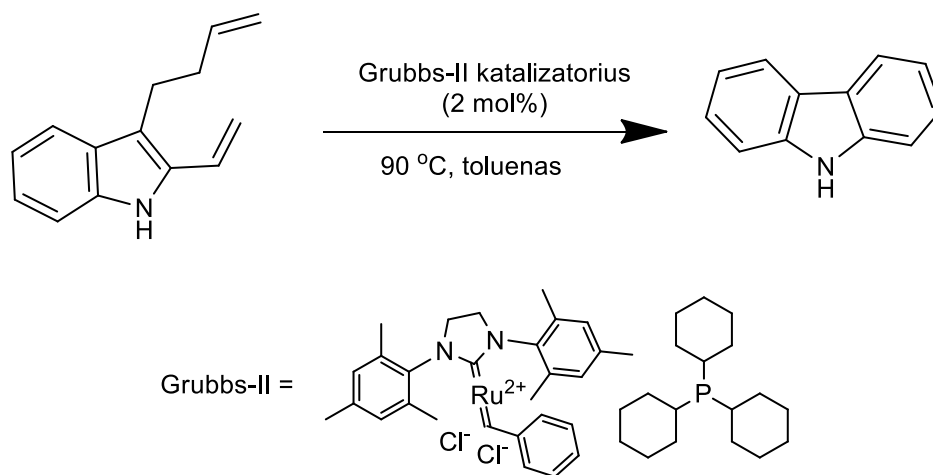
2-Nitrobifenilo redukcinio ciklizavimo reakcijos metu, naudojant paladžio ir 1,10-fenantrolino kompleksinį katalizatorių, pasiekiami 97% 9*H*-karbazolo išeiga [41], tačiau išeigos stipriai priklauso nuo nitrofenilo žiede esančių funkcinių grupių.



R = OCH₃, CH₃, NHAc

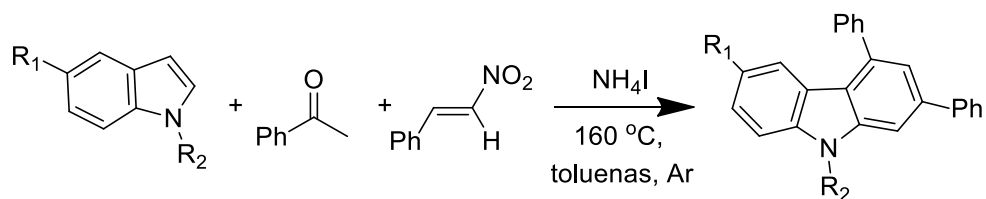
9*H*-Karbazolų darinių suformavimo metodai iš indolo junginių

Veikiant rutenio kilmės - Grubbs-II katalizatoriumi 3-buten-2-vinil-1*H*-indolo darinius, susidaro 9*H*-karbazolo dariniai. Straipsnio autoriai netikėtai pastebėjo, kad, antroje pakeisto indolo padėtyje esant vinilo grupei, 38% išeiga susidaro karbazolo darinio priemaiša. Optimizavus sintezės sąlygas, išeiga išaugo iki 70% [42].



1-Metilindolai dalyvauja trikomponentinėje reakcijoje su acetilarena ir nitrovinilarena, sudarydami pakeistus karbazolo darinius. Pirmieji reakcijoje dalyvauja indolas ir acetilarenas,

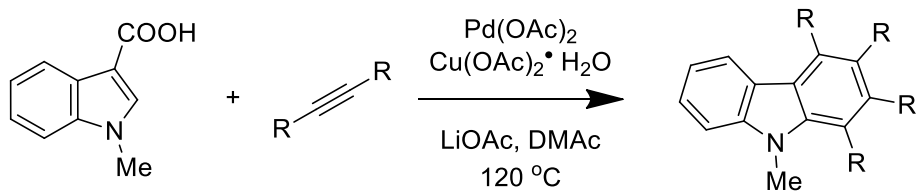
vyksta standartinis nukleofilinis prijungimas į 3-čiąją indolo padėtį. Susidaręs vinilindolas, katalizuojamas amonio jodido, toliau reaguoja su nitrovinilarenu sudarydamas pakeistą karbazolo junginį. Išeigos svyruoja nuo vidutinių iki labai gerų; tačiau, reakciją atliekant su 1*H*-indolais, jos būna mažesnės [43].



$R_1 = \text{Me, OMe, F, Cl, Br, CO}_2\text{Me, F, Cl}$

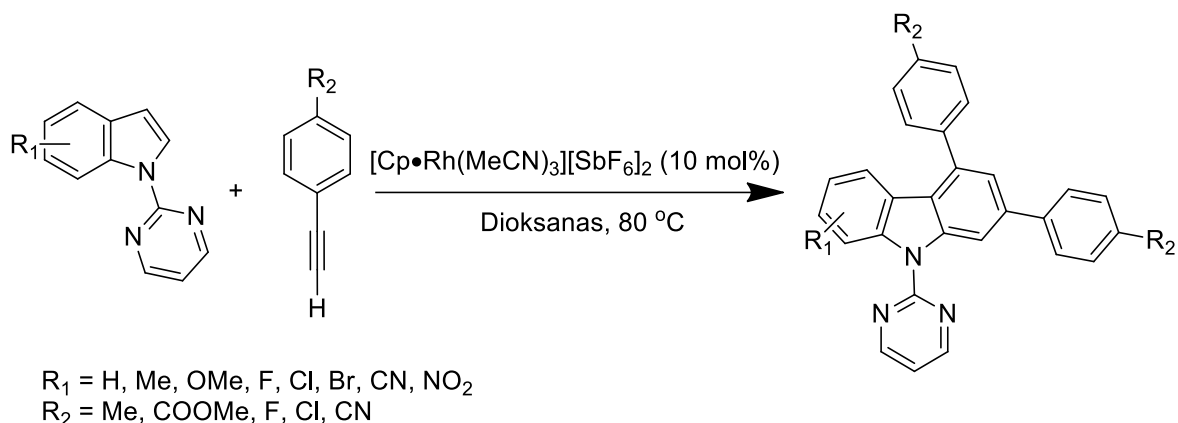
$R_2 = \text{H, Me, Bn}$

Karbazolo fragmento suformavimas iš indolo darinių taip pat įmanomas ir reakcijas inicijuojant paladžio katalizatoriais. 3-Karboksi-1-metil-indolas reaguoja su difenilacetilenu, sudarydamas 1,2,3,4-tetrafenil-9-metil-karbazolą. Šios reakcijos išeigos stipriai priklauso nuo acetilo grupę turinčių aromatinių junginių struktūros [44].

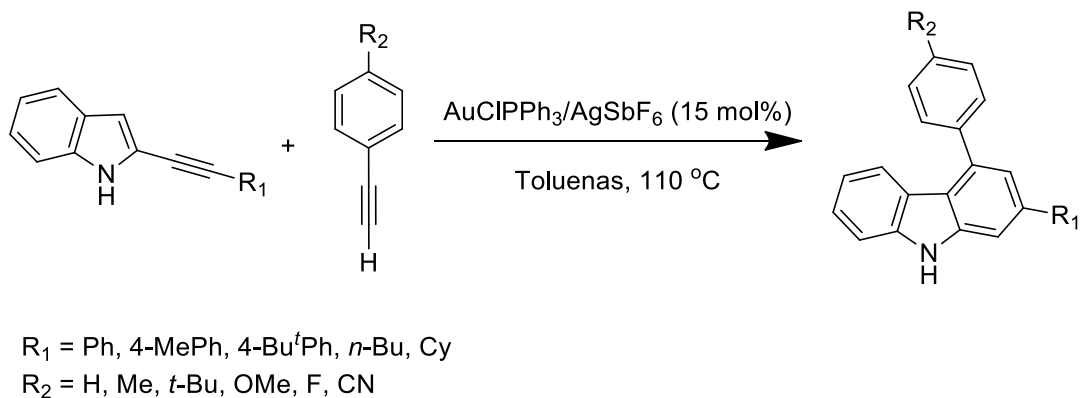


$R = \text{Ph, 4-MePh, 4-OMePh, 4-ClPh, 4-Bu}^t\text{Ph, 4-FPh, Pr, Heptil, 4-CF}_3\text{Ph, CO}_2\text{Et}$

N-(2-Pirimidinil)indolų atveju gaunami 2,4 pakeisti karbazolų junginiai, reakciją inicijuojant rodžio(III) katalizatoriumi. Reakcijoje toleruojamos tiek elektronus paduodančios, tiek elektronus ištraukiančios grupės. Reakcijos išeigos svyruoja tarp 62% ir 89%. Norint gauti laisvą 9*H*-karbazolą, pirimidilo grupė nesunkiai pašalinama veikiant natrio etoksidu dimetilsulfoksido tirpale [45].



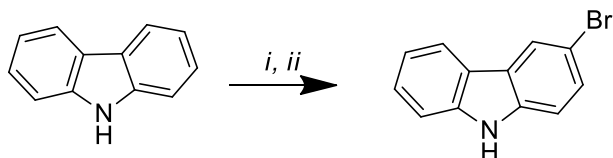
Kitas metodas 2,4 pakeistiems karbazolams gauti - 2-alkinilindolų reakcija su arilacetilenais. Reakciją katalizuoja $\text{AuClPPH}_3/\text{AgSbF}_6$ druskos. Šiuo metodu sintetinant karbazolo darinius, nereikia blokuoti indole esančio azoto atomo [46].



Pakeitų įvedimas į 3-ją karbazolo padėtį

9*H*-Karbazolas nesunkiai dalyvauja elektrofilinio pakeitimo reakcijose. Šių reakcijų metu aktyviausios yra 3,6 karbazolo fragmento padėties, todėl dažnai lygiagrečiai kartu vyksta ir di pakeitimas - tai apsunkina produkto išskyrimą. Parinkus tinkamas reakcijos sąlygas di-pakeisto produkto susidarymą galima sumažinti arba visiškai jo išvengti.

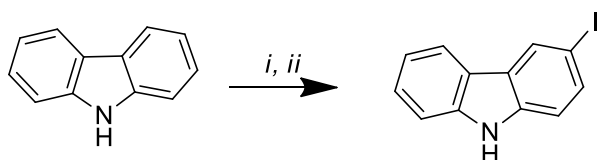
9*H*-Karbazolą kambario temperatūroje veikiant *N*-bromsukcinimidu, gaunamas 3-brom-9*H*-karbazolas geromis arba labai geromis išeigomis [47]. Bromo atomą į karbazolo sistemą įvesti taip pat galima, naudojant vandeninį vandenilio bromido ir dimetilsulfoksido tirpalą [48].



i = NBS, DCM, k.t.

ii = HBr, DMSO, 50 °C

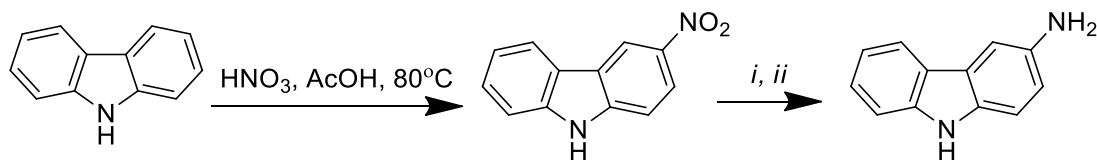
Iš visų halogenų į 9*H*-karbazolą lengviausiai įvedamas jodas. Panašiai kaip bromo atveju, 9*H*-karbazolą veikiant *N*-jodsukcinimidu labai geromis išeigomis gaunamas 3-jod-9*H*-karbazolas [49]. Tačiau NIS retai naudojamas, nes yra gana brangus ir nestabilus kambario temperatūroje. Takerio jodinimo reakcija yra klasikinis karbazolo darinių jodinimo metodas, kurioje naudojami nebrangūs ir lengvai prieinami reagentai [50]:



i = NIS, AcOH, 20 °C

ii = KI, KIO₃, AcOH, 80 °C

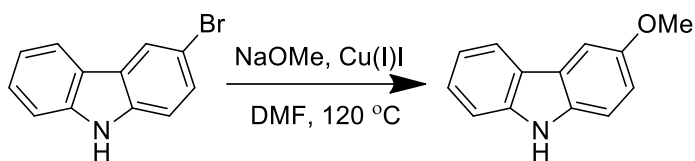
Amino grupė į karbazolą dažniausiai įvedama tiesiogiai nitrinant karbazolą; susidaręs 3-nitro-9*H*-karbazolas redukuojamas iki 3-amino-9*H*-karbazolo. Literatūroje aprašyti metodai nėra sudėtingi, tačiau nitrinimo metu greta norimo produkto susidaro 1-nitro-9*H*-karbazolas ir 3,6-dinitro-9*H*-karbazolas, tai apsunkina medžiagos išskyrimą [51, 52, 53].



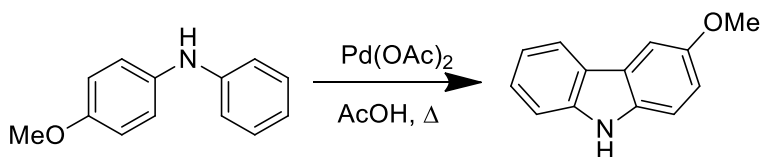
i = Pd/C, NH₂NH₂, EtOH, t°

ii = Zn, KOH, EtOH, t°

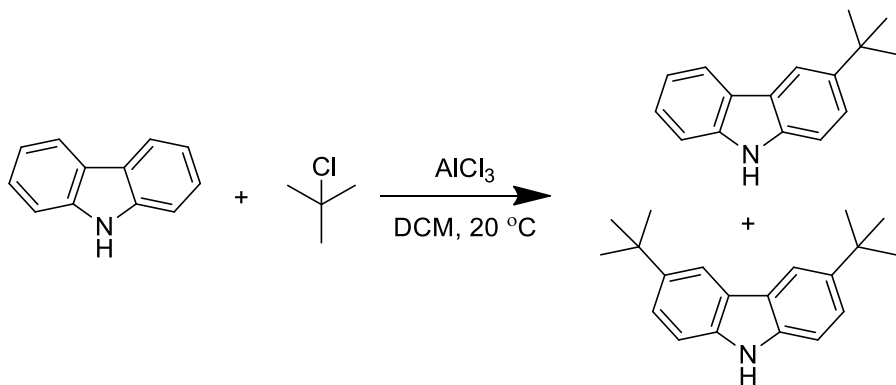
Karbazolo darinių elektroninių savybių keitimui yra naudingos alkoksilo grupės. Skirtingai nuo amino grupės, alkoksilo grupės formavimui 3-je karbazolo padėtyje yra daugiau galimybių. Pirma, galima pakeisti halogeno atomą karbazolo dariniuose alkoksilo grupe. Šią reakciją katalizuoja vienvalentis vario jodidas [54].



Metoksi-grupę taip pat galima įvesti, dehidrinant pakeistus difenilamino darinius, susidarant karbazolams. Reakcijoje naudojamas paladžio acetatas, todėl šio tipo reakcijos atliekamos tik mažais kiekiais [55].



Karbazolą tai pat galima alkilinti 3,6- padėtyse. Norint gauti 3-*tert*-butilkarbazolą ir 3,6-di-*tert*-butilkarbazolą atliekamas klasikinis Friedelio-Krafto alkilinimas *tert*-butilo chloridu, esant aliuminio chloridui [56].

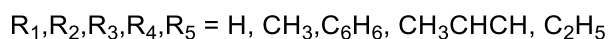
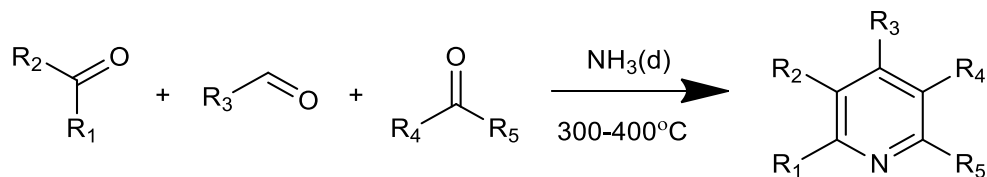


Funkcionalizuotų piridinių sintezės metodai

Lyginant su benzeno, piridinas pasižymi elektronų deficitinėmis savybėmis, nes azoto atomas yra labiau elektroneigiamas, negu anglis. Būtent dėl šios priežasties piridinas kur kas sunkiau dalyvauja elektrofilinio pakeitimo reakcijose, o nukleofilinio tipo reakcijos vyksta nesunkiai piridino žiedo 2,4,6-padėtyse. Be to, žinoma daugybė pakeistų piridinių sintezės metodų, panaudojant kondensacijos reakcijas. Šio tipo reakcijoms atlikti dažniausiai naudojami karboniliniai junginiai su azoto šaltiniu.

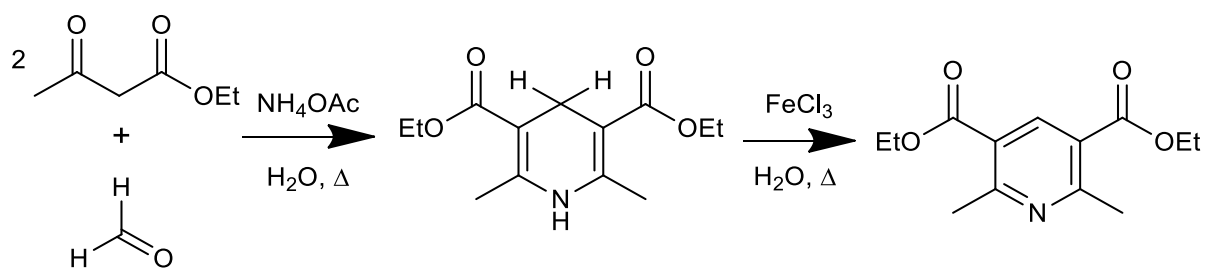
Čičibabino sintezė

Čičibabino sintezės būdas yra klasikinis piridinių sintezės metodas, kurio modifikacijos iki šiol naudojamos pramonėje. Šio tipo reakcijoms atlikti naudojami aldehidai, ketonai ir/arba α,β -nesotūs karboniliniai junginiai ir amoniakas dujų fazėje 300-400 °C temperatūroje [57]. Be katalizatorių reakcijų išeigos nėra didelės – apie 20%, tačiau naudojant metalų druskų katalizatorius, tokius kaip – kadmio(II) fluoridą, magnio(II) fluoridą, išeigos išauga.

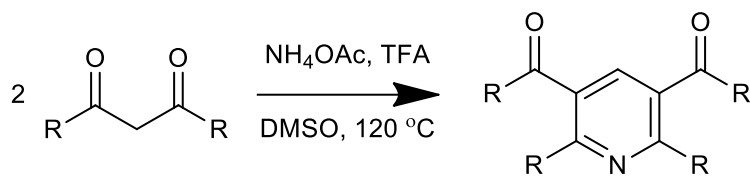


Hančo sintezė

Hančo kondensacija yra pirmoji piridinių sintezė užfiksuota mokslinėje literatūroje 1881m. Tai yra trikomponentė kondensacija tarp aldehido, dviejų β -keto esterių molekulių ir amonio acetato. Susidaro dihidropiridinas, kuris po to gali būti oksiduojamas, pavyzdžiui geležies(III) chloridu, iki piridino [58]. Vėlesnėje literatūroje parodyta, kad oksidacijos procesą galima atlikti vienam inde, atskirai neišskyrinėjant dihidropiridino [59].

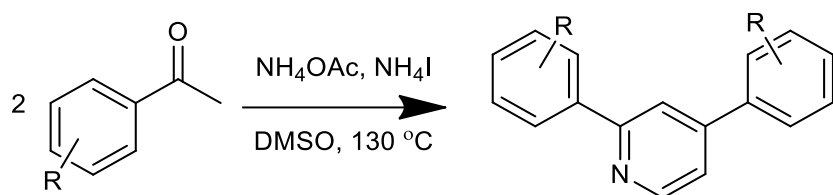


Hančo tipo kondensaciją galima atlikti ir nenaudojant aldehidų. Modifikuotoje metodikoje minima, kad anglies šaltiniu gali būti ir dimetilsulfoksidas. Šioje reakcijoje naudojamas amonio acetatas ir trifluoroacto rūgštis. Be to, svarbu reakciją atlikti neinertinėje atmosferoje, nes oro deguonis ir dalinai DMSO oksiduoja dihidropiridinus. Išeigos svyruoja tarp 21-97% [60].

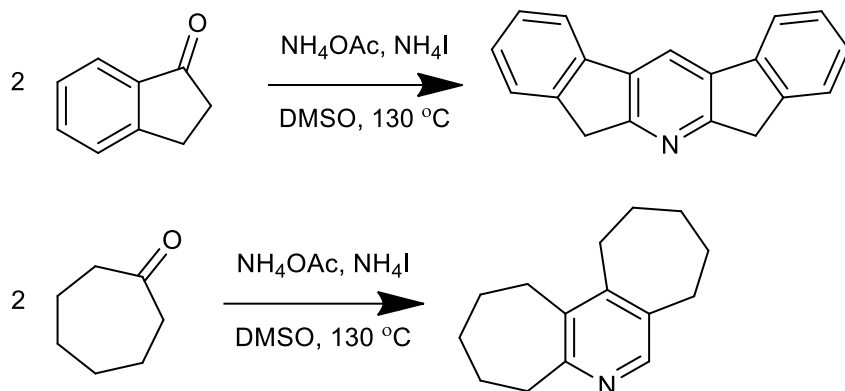


R = Ph, 2-MePh, 3-MePh, 4-MePh, 4-ClPh, 4-BrPh, 4-FPh, 4-MeOPh, 4-CF₃Ph, 2-Naftil

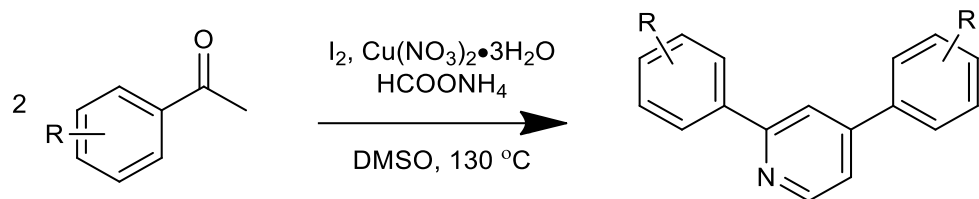
2,4-Dipakeistus piridinus galima gauti kondensacijai naudojant amonio jodidą ir metilpakeistus ketonus. Šiuo atveju anglies šaltinis yra DMSO, o oksidatorius – oro deguonis. Tokia kondensacija geriausiai vyksta su acetofenono dariniais arba 2-acetiltiofenu, išeigos svyruoja tarp 45-85%. Straipsnyje taip pat teigiama, jog pavyko atlikti kondensacijas ir su cikliniais ketonais. Visgi, naudojant 3-acetilpiridiną nepavyko pasiekti jokio rezultato [61].



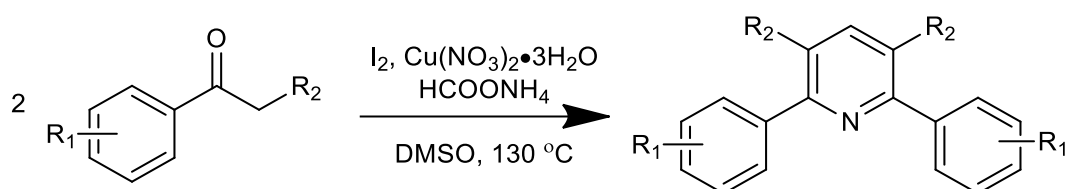
R = H, 2-F, 2-Cl, 2-Br, 2-I, 2-Me, 2-OMe, 2-izopropil, 4-Cl, 3-F, 3-Cl, 3-Br, 3-OMe, 1-Naftil



Literatūroje [62] užfiksuota ir kitų pakeistų piridinių kondensacijos sąlygų, kur anglies šaltiniu taip pat yra DMSO. Šiame straipsnyje autoriai teigia, kad jiems pavyko susintetinti 2,4-diaril- ir 2,6-diarilpakeistus piridinių darinius. Jei acetofenone pakaitas yra tik fenilo žiede, gauname 2,4-diarilpiridinus; tačiau, jei acetofenonas pakeistas ir 2-oje padėtyje, šios reakcijos produktai yra 2,6-diarilpiridinai. Tokia kondensacija atliekama su elementiniu jodu, vario nitrato hidratu, amonio formiatu ir DMSO. Šios reakcijos išeigos svyruoja nuo vidutiniškų iki gerų, tarp 58-80%.

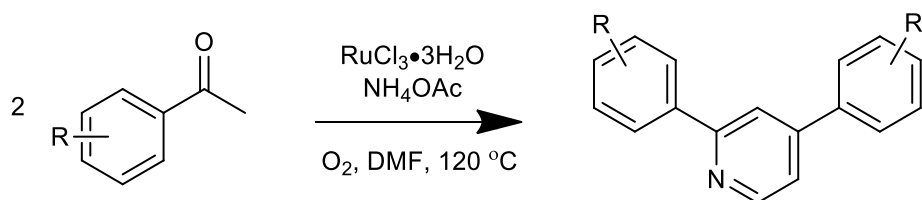


R = H, 2-Me, 4-Me, 2-OMe, 3-OMe, 4-OMe, 4-OEt, 3-NO₂, 4-Cl, 4-F, 3',4'-di-Cl, 2-Naftil

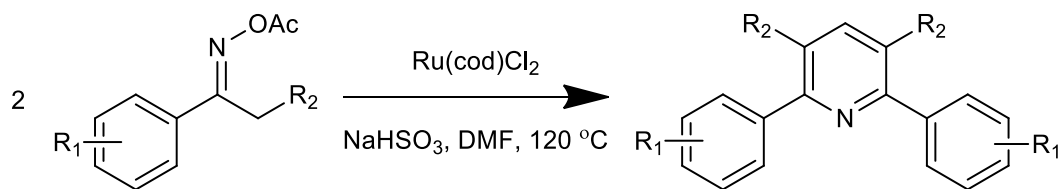


R₁ = H, 4-Et, 3-OMe, 4-OMe, 3-NO₂
 R₂ = H, COPh, COEt, Ac, Me, CN

Dimetilformamidas tinkamomis sąlygomis taip pat gali būti anglies šaltiniu piridinių sintezėje. Fenil-pakeisti acetofenonai kondensuojasi į 2,4-diarilpiridinus, jei reakcija atliekama dimetilformamide su amonio acetatu ir rutenio(III) chlorido katalizatoriumi deguonies atmosferoje [63]. Naudojant rutenio(II) (1,5-ciklooktadien)chlorido katalizatorių, natrio hidrosulfitą su įvairiais ketoksimo karbosilatais gaunami 2,3,5,6 pakeisti piridiniai [64].

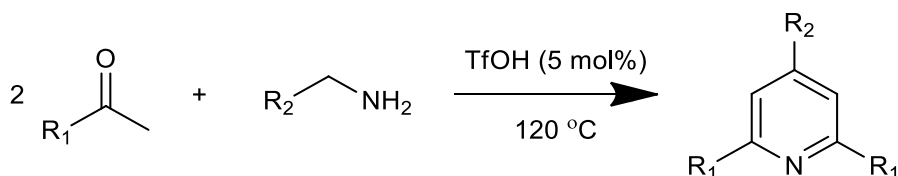


R = H, 4-Me, 4-Bu^t, 4-OMe, 3-OMe, 4-CN, Bifenil, 1-Naftil, 4-F, 4-Cl, 4-Br



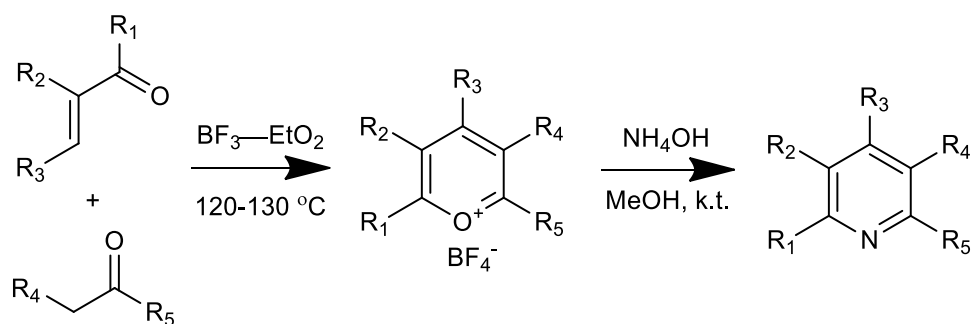
R₁ = H, 4-Me, 4-Bu^t, 4-CN, 2-Naftil, 4-F, 4-Cl, 4-Br
 R₂ = H, Me, Et, Ph

Hančo tipo kondensaciją taip pat galima atlikti su pakeistais aminais ir ketonais, reakciją katalizuojant trifluorometansulfonine rūgštimi. Straipsnio [65] autoriai nustatė, kad TfOH iš amino *in situ* yra generuojamas aldehidas ir amonio druska, kurie yra standartiniai Hančo kondensacijos substratai. Aldehidas su ketonu dalyvauja aldolinėje kondensacijoje ir sudaro chalkoną, o enolinės formos ketonas reaguoja su amonio druska. Šie tarpiniai produktai tarpusavyje kondensuojasi, po to vyksta intramolekulinė kondensacija ir oksidacija, kurios metu gaunami pakeisti piridinių dariniai.



R₁ = Ph, 4-MePh, 3-MePh, 2-Tiofen, 4-ClPh, 2-Benzofuran, 2-Naftil
 R₂ = Ph, 4-MePh, 3-MePh, 4-FPh, 3-FPh, 2-Tiofen, CH₂Ph, *n*-Pentil

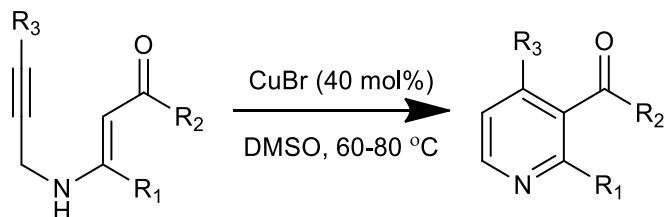
Ankstyvesnėje literatūroje minima, kad 2,3,4,5,6 piridiniai sintetinami iš pirilio druskos darinių, kurios kondensuojamos iš chalkonų ir ketonų su boro trifluorido eteratu tarp 120-130 °C temperatūroje. Įprastomis sąlygomis pirilio druskos nėra stabilios ir jas išskirti sunku, bet boro tetrafluorido anijonas stabilizuoja pirilio katijoną. Pirilio tetrafluorboratą veikiant vandeniniu amoniako tirpalu, gaunamas piridinas [66].



R₁ = Ph, 2-EtPh, 2-MePh
 R₂ = H, Me
 R₃ = H, Ph
 R₄ = H, Me, Et
 R₅ = Ph, 1-Naftil, 2-EtPh

Piridinių sintezės iš *N*-propargil-β-enaminonų

β-Enaminonai yra vieni iš svarbiausių tarpinių junginių organinėje sintezėje. Šios molekulės pasižymi ir elektrofilinėmis, ir nukleofilinėmis savybėmis, todėl nesunkiai dalyvauja intermolekulinėse arba intramolekulinėse *N*-heterociklo sudarymo reakcijose. *N*-Propargil-β-enaminonai nesunkiai dalyvauja intramolekulinėse reakcijose, kurias katalizuoja vario(I) bromidas, kur reakcijos produktas yra 2,3,4-funcionalizuotas piridinas [67].

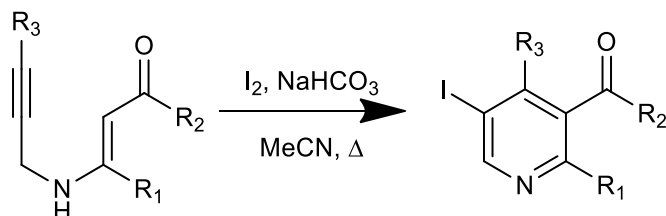


R₁ = Ph, C₅H₁₁

R₂ = Me, Ph, 4-OMePh, 4-ClPh

R₃ = H, 4-OMePh, 4-COOEtPh, 4-AcPh, 3-BrPh, 3-MePh, 4-NO₂Ph, 3-CF₃Ph

N-Propargil-β-enaminonus veikiant elementiniu jodu su natrio hidrokarbonatu, gaunami 5-jod-piridiniai. Naudojant šią metodiką, išsaugomos tokios funkcinės grupės kaip: fluor-, brom-, metoksi-, ciano-, keto-. Šiomis sąlygomis išeigos svyruoja nuo vidutinių iki labai gerų [68].

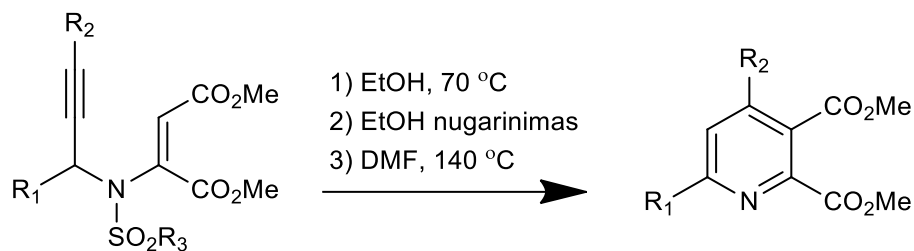


R₁ = Ph, C₄H₉, 4-MePh, 4-AcPh, 3-Tiofen

R₂ = Me, Ph, 4-MePh, 4-OMePh, 4-ClPh

R₃ = H, Ph, 4-MePh, 4-OMePh, 4-AcPh, 4-FPh, 3-BrPh, 3-CNPh

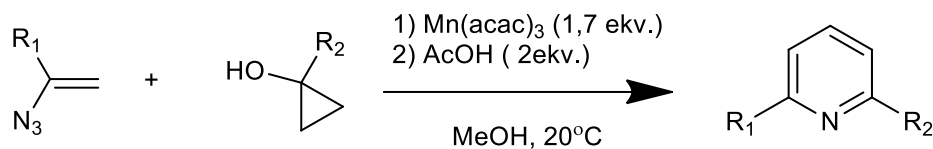
2,3,4,6-Pakeisti piridiniai buvo susintetinti iš *N*-tolil-*N*-propargil-β-enaminonų juos kaitinant etanolyje, tada etanolį nugarinant, o likusį mišinį kaitinant aukštesnėje temperatūroje dimetilformamido tirpale. Optimaliomis sąlygomis prieš tai paminėti substratai toleruoja įvairius arilų pakaitus, tačiau su alkilų pakaitais reakcija vyksta ne iki galo, gaunami 1,2-dihidropiridiniai [69].



R₁ = Ph, 4-MePh, 3-MePh, 2-MePh, 2-CF₃Ph, 4-FPh, 2-ClPh, 2-BrPh, 1-Naftil
R₂ = Ph, 4-MePh, 3-MePh, 2-MePh, 4-OMePh, 4-FPh, 4-ClPh, C₃H₇, C₄H₉, Cy
R₃ = Ph, 4-MePh

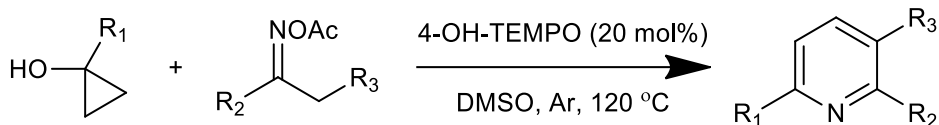
Kiti metodai funkcionalizuotų piridinių sintezei

Asimetriniai 2,6-pakeisti piridiniai sintetinami iš vinilazidų ir ciklopropanolių darinių. Šią kondensaciją katalizuoja mangano(III) acetilacetatas. Mn(acac)₃ tai pat dalyvauja ir aromatizacijoje, esant acto rūgšties priedui. Šiuo metodu galima įvesti alkilų, vinilo, arilų pakaitus. Išėigos svyruoja nuo vidutinių iki labai gerų [70].



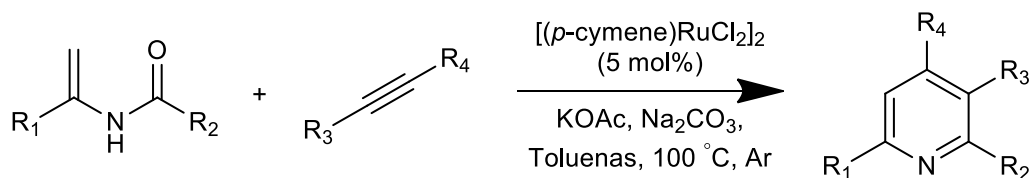
R₁ = Ph, 2-OMePh, 4-OMePh, 4-CO₂MePh, 2-Naftil, EtO₂C
R₂ = Ph, 2-BrPh, 4-BrPh, 4-Bifenil, Ciklopropil, Ciklobutil, Feniletinil, MeO₂C, SiMe₂Ph, CH₂CH₂Ph, CHCHPh

Ciklopropanoliai taip pat yra kondensuojami su oksimų acetatais į asimetrinius piridinus. Reakciją katalizuoja 4-OH-TEMPO, kur vyksta 4-OH-TEMPO/4-OH-TEMPOH redokso ciklas. Jo metu ciklopropanoliai verčiami į enonus, o oksimai į iminus, kur šie toliau dalyvauja piridinių kondensacijoje. Ši metodika pasižymi didele funkcinų grupių tolerancija, chemoselektyvumu ir plačiu substratų pasirinkimu. Autoriai taip pat teigia, kad ši metodika gali būti puikus įrankis sintetinant gamtinės kilmės junginius [71].



$R_1 = \text{Ph, 4-OMePh, 4-CIPh, 3-CIPh, 4-CF}_3\text{Ph, 3,5-OMePh, 4-Bifenil, 3-Tiofen, } n\text{-Heptil, Ciklopropil, Ciklobutil, Ciklopentil, Cy}$
 $R_2 = \text{Ph, 4-MePh, 3-MePh, 2-MePh, 4-OMePh, 4-FPh, 4-CIPh, 4-BrPh, 4-IPh, 4-CF}_3\text{Ph, 4-Bifenil, 4-NO}_2\text{Ph, 1-Naftil, 2-Tiofen, } n\text{-Pentil, CO}_2\text{Et}$
 $R_3 = \text{H, CH}_2\text{CO}_2\text{Me, } n\text{-Butil}$

Viename straipsnyje [72] teigiama, kad iki šiol su paladžio, vario, aukso tipo katalizatoriais iš enamidų ir alkinų pavyko susintetinti įvairius pirolo darinius. Tačiau su [(*p*-cymene)RuCl₂]₂ katalizatoriumi tiesiogiai gaunami pakeisti piridino junginiai. Optimizuotomis sąlygomis reakcija aliekama su natrio karbonatu, kalio acetatu, toluene argono atmosferoje. Šiomis sąlygomis buvo susintetinta daugybe įvairių pakeistų piridinių, išeigoms svyruojant nuo vidutinių iki labai gerų.



$R_1 = \text{Ph, 4-OMePh, 4-CF}_3\text{Ph, 4-Bifenil, 2,6-OMePh, 2-Tiofen, 2-Furan, 2-Pirol, 3-Piridin}$
 $R_2 = \text{Me, Et, } i\text{-Pr, } n\text{-Butil, CF}_2\text{H, Ph, Vinil}$
 $R_3 = \text{Ph, CO}_2\text{Me, 4-OMePh, 4-CIPh, 2-Tiofen}$
 $R_4 = \text{Ph, } n\text{-Propil, CH}_2\text{OAc, Me, 4-OMePh, 4-CIPh, 2-Tiofen, Ciklopropil, Ciklopentil, Cy}$

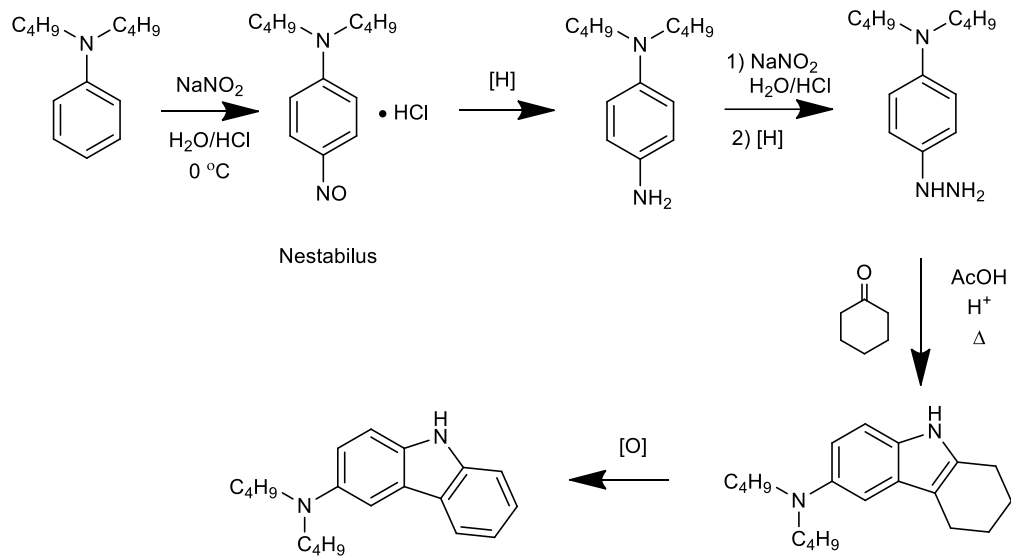
REZULTATŲ APTARIMAS

Šio darbo tikslas – naujų junginių, tinkamų OLED taikymams, paieška. Darbą galima suskirstyti į tris dalis: 1. Karbazolų, turinčių elektronų donorinius pakaitus, sintezė; 2. Junginių, pasižyminčių elektronų akceptorinėmis savybėmis, sintezė; 3. OLED skirtų junginių sintezė.

Karbazolų, turinčių elektronų donorinius pakaitus, sintezė

Iki šiol didžioji dauguma OLED paskirties karbazolo darinių buvo gauti, naudojant nepakeistą karbazolo molekulę arba arilu pakeistas karbazolo molekules. Kaip žinoma, karbazolo molekulė pasižymi elektronų donorinėmis savybėmis. Buvo įdomu iširti, kaip pasikeis OLED skirtų junginių fizikiniai parametrai, jei elektronų donorinės savybės bus sustiprintos, įvedant į karbazolo žiedą papildomas elektronų donorines grupes. Pirmam įvertinimui, pasirinkti du pakaitų tipai: a. *N,N*-Dibutilamino-grupė; b. Metoksi-grupė. Nutarta šiuos pakaitus įvesti į 3-ą karbazolo molekulės padėtį. Greta elektroninių savybių pokyčių, *N,N*-dibutilamino grupės įvedimas turėtų pagerinti eksploatacines galutinių junginių savybes – sumažinti lydymosi temperatūras, tai padidintų produktų tirpumus.

Pirmiausiai buvo mėginama susintetinti 3-*N,N*-dibutilamino-9*H*-karbazolą (**4**) pradiniu junginiu pasirenkant *N,N*-dibutilaniliną, iš jo bandant gauti 4-(*N,N*-dibutilamino)fenilhidraziną, pagal tokią tikėtiną schemą:

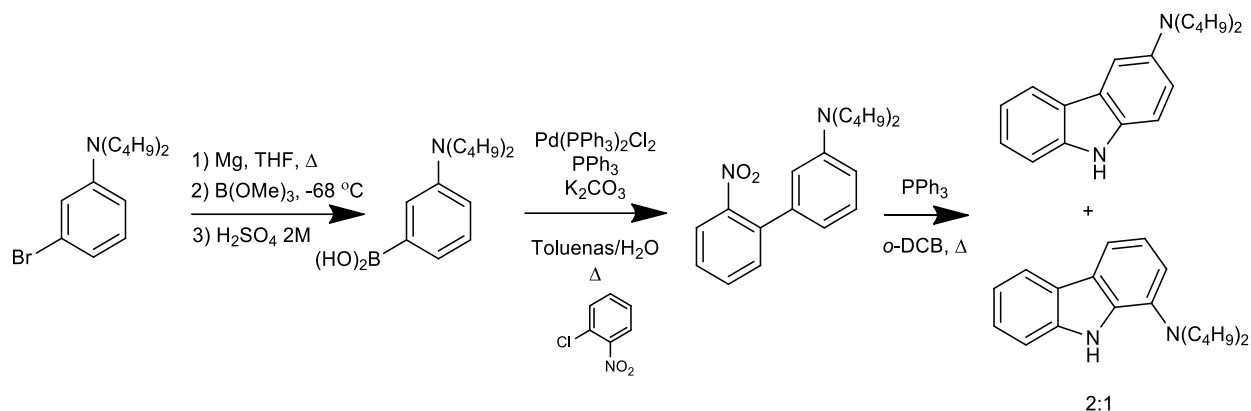


1 Pav. Pirmoji išbandyta 3-*N,N*-dibutilamino-9*H*-karbazolo sintezės schema - projektas.

Kai reakcija buvo vykdyta su keliais gramais *N,N*-dibutilanilino, jo 4-nitrozo-darinys sėkmingai gautas 99% (GC) grynumo. Tačiau, pamėginus pakartoti reakciją su 100 g *N,N*-dibutilanilino, kristalizacijos metu didžioji dalis produkto sureagavo su tirpikliu 2-propanoliu, virsdama neišskiriama derva. Aukščiau pateiktos schemos atsisakyta.

Bandėme gauti norimą tarpinį 4-(*N,N*-dibutilamino)fenilhidraziną, vietoje nitrozo-grupės įvedant nitro-grupę, tačiau - išmėginus daugybę nitrinimo sąlygų - selektyviai sunitrinti substrato nepavyko, susidarinėjo produktų mišiniai.

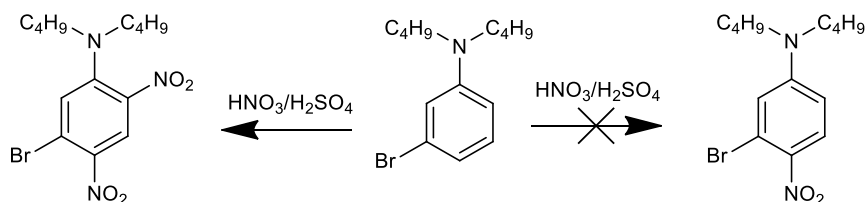
Antras sintezės variantas – karbazolo molekulės suformavimas Kadogano reakcija, sintezę pradėdant nuo 3-brom-*N,N*-dibutilanilino:



2. Pav. Antroji išbandyta *N,N*-dibutil-3-amino-9*H*-karbazolo sintezės schema.

Iš jo buvo suformuota 3-(*N,N*-dibutilamino)fenilboronio rūgštis. Ji, kaip tarpinis produktas, nebuvo analizuota, tik patikrintas jos grynumas plonasluoksne chromatograma. Gauta boronio rūgštis naudojama kryžminio sujungimo su 1-chlornitrobenzenu reakcijoje. Šios reakcijos produkto negryninome ir jį toliau naudojome Kadogano sintezėje su trifenilfosfino pertekliumi. Pagal GC ir masių spektrometro duomenis - gauti du produktai, kurių masės vienodos santykiu (2:1). Padarėme prielaidą, jog tai gali būti 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolas ir 1-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolas. Deja, šių medžiagų atskirti nepavyko.

Pastebėjus, kad norimą *N,N*-dibutil-3-amino-9*H*-karbazolą galima susintetinti Kadogano metodu, nusprendėme įvesti nitro-grupę į 3-brom-*N,N*-dibutilaniliną. Deja, gauti norimo 3-brom-4-nitro-*N,N*-dibutilanilino nepavyko, nes visais atvejais vietoje norimo produkto susidarinėjo dvi nitro-grupes turintis junginys:



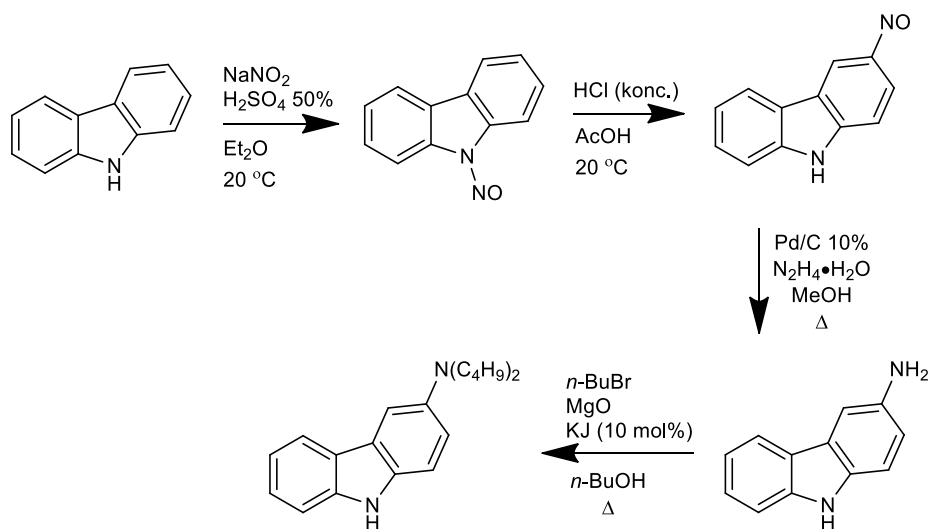
3. Pav. *N,N*-Dibutil-3-bromanilino nitrinimas.

Reakcijos produktas buvo išskirtas, įrodyta jo struktūra. Branduolinio magnetinio rezonanso spektras puikiai atitinka dvi nitro-grupes turinčiam junginiui:

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,58 (s, 1H); 7,32 (s, 1H); 3,25 (t, $J = 7,3$ Hz, 4H); 1,61 (p, $J = 7,3$ Hz, 4H); 1,32 (h, $J = 7,4$ Hz, 4H); 0,95 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H).

Tolimesnio darbo metu, pagal klasikinę Fišerio indolų sintezės metodą, iš 4-nitrofenilhidrazino ir cikloheksanono buvo pasigamintas 6-nitro-2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazolas, kurį mėginome aromatizuoti iki 3-nitro-9*H*-karbazolo. Naudojant Pd/C, pavyko užfiksuoti 3-nitro-9*H*-karbazolo ir 3-amino-9*H*-karbazolo susidarymą, bet didžioji dalis medžiagos virto dervomis. Naujesnėje literatūroje minima, kad tetrahidro-1*H*-karbazolai aromatizuojami naudojant dimetilsulfoksidą su jodu arba vario(II) chloridu. Su vario(II) chloridu 6-nitro-2,3,4,9-tetrahidro-1*H*-karbazolo aromatizacija gali vykti, bet reikalauja katalizatoriaus pertekliaus, ilgo reakcijos laiko ir produkto išeigos yra mažos. Šios schemos atsisakėme.

Vietoje pakeisto karbazolo molekulės formavimo nutarėme pasitenkinti pakaitų įvedimu į karbazolo molekulę. Lenkų mokslininkai [73] parodė, kad galima įvesti nitrozo-grupę į 3-ą karbazolo molekulės padėtį, pergrupuojant 9-nitrozo-9*H*-karbazolą. Šios reakcijos pagrindu gavome norimą 3-(dibutilamino)karbazolą:



4. Pav. Trečioji (sėkminga) - 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo sintezės schema.

Buvo įsisavinta 9-nitrozo-9*H*-karbazolo (**1**) sintezė ir šio junginio pergrupavimas į 3-nitrozokarbazolą (**2**). Nitrozo grupės įvedimas į 9-ąją padėtį atliktas sėkmingai pakankamai geromis išeigomis. 3-Nitrozo-9*H*-karbazolo (**2**) sintezė atlikta pagal literatūroje [73]. aprašytą metodiką Tiesa, kristalizacijos metu dalis produkto suskilo ir nuo to nukentėjo reakcijos išeiga. Pradžioje nitrozo grupės redukcijai buvo naudotas alavo(II) chlorido dihidratas, bet reakcijos metu dalis medžiagos sudarė hidroksilamino hidratą, kurio nepavyko suredukuoti iki norimo

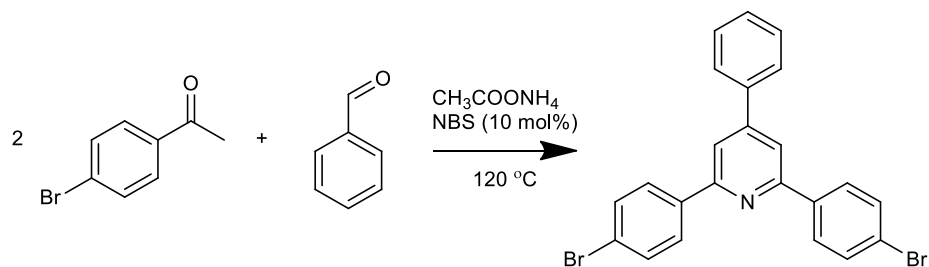
amino. Todėl redukcijai buvo pasirinkti Pd/C ir hidrazino hidratas, su kuriais redukcija vyko sklandžiai. 3-Amino-9*H*-karbazolo (**3**) alkilinimas vyko nesunkiai ir greitai.

Antroji bandyta elektronodonorinė grupė – metoksi-grupė, įvedama į tą pačią 3-ą karbazolo molekulės padėtį, gaunant 3-metoksi-9*H*-karbazolą (**5**). Literatūroje minima, kad šis karbazolo darinys sintetinamas iš 3-brom-9*H*-karbazolo, atliekant reakciją DMF tirpale su natrio metoksido pertekliumi ir katalitiniu vario(I) jodidu kiekiu 120 °C temperatūroje apie 20 val. [74]. Pamėginus atkartoti šią sintezę pastebėjome, kad aukštoje temperatūroje per ilgą laiką dalis bromo atomų nuredukuojami, susidarant 9*H*-karbazolo priemaišai. Tai apsunkino gryninimą, norimą medžiagą pavyko išskirti tik naudojant chromatografinę koloną. Pabandyta pagerinti sintezės rezultatus, substratu naudojant 3-jod-9*H*-karbazolą, o reakciją atliekant jau anksčiau minėtomis sąlygomis. Šiuo atveju visas pradinis junginys sureaguoja per 4 val. ir nesusidaro 9*H*-karbazolo priemaišų, bet dalis medžiagos dalyvauja Ulmano kondensacijoje, susidarant 3,3'-dikarbazolui. Nepaisant to, iš šio reakcijos mišinio išskirti 3-metoksi-9*H*-karbazolą yra kur kas lengviau, produktą kristalinant iš tolueno.

Junginių, pasižyminčių elektronų akceptorinėmis savybėmis, sintezė

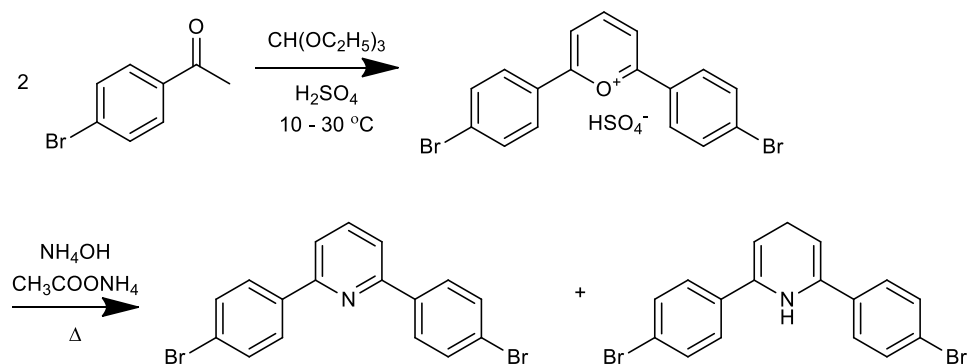
Yra daugybė junginių, pasižyminčių elektronų akceptorinėmis savybėmis. Šiame darbe apsiribojome piridino dariniais. Kai kurios šiam tikslui tinkamos medžiagos buvo prieinamos kaip reagentai (2,6-dibrompiridinas), dalis - pagamintos laboratorijoje seniau kitų darbuotojų (4,4'-dibrom-2,2'-bipiridinas, 5-brom-2,2'-bipiridinas, 5,5'-brom-2,2'-bipiridinas, 6-brom-2,2'-bipiridinas,). Kitus piridino darinius sintetino šiuo darbe.

Iš 4'-bromacetofoneno ir benzaldehido susintetinome 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridiną (**15**). Kondensacija atlikta medžiagų lydale 120 °C temperatūroje su amonio acetato pertekliumi ir katalitiniu *N*-bromsukcinimido kiekiu. Reakcija vyko pakankamai sklandžiai ir galutinį produktą pavyko išskirti ganėtinai lengvai:



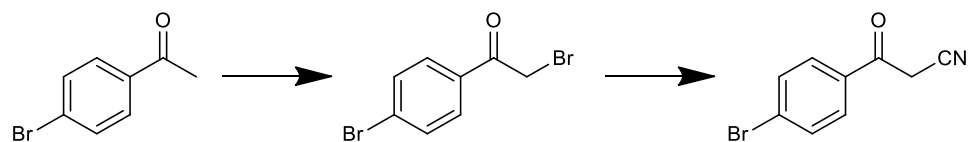
5 Pav. 2,6-Bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridino sintezė.

Panašaus junginio - 2,6-bis(4-bromfenil)piridino (**20**) - sintezė buvo sudėtingesnė, nes šiuo atveju anglies šaltinis piridino žiedui buvo trietilortoformiatas. Pirma reikėjo suformuoti pirilio sulfatą, kuris vėliau veikiamas amonio hidroksidu ir amonio acetatu, gaunant 2,6-bis(4-bromfenil)piridiną (**20**) ir 2-3 % 2,6-bis(4-bromfenil)1,4-dihidropiridino, kurio kristalinimo metu nepavyko atskirti.



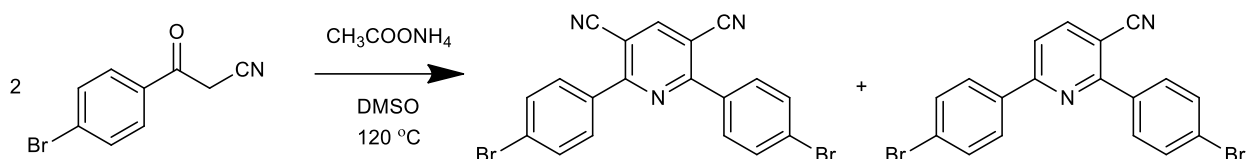
6 Pav. 2,6-Bis(4-bromfenil)piridino sintezė.

Siekiant padidinti piridino žiedo elektronakceptorines savybės, nusprendėme į 3-čią ir 5-tą padėtis įvesti ciano grupes. Tą pradėjome nuo 2-cian-4'-bromacetofenono (**25**) sintezės: jis buvo gautas brominant 4'-bromacetofenoną į 4-bromfenacilo bromidą, kuris veiktas natrio cianidu, gaunant 2-cian-4'-bromacetofenoną:



7 Pav. 2-Cian-4'-bromacetofenono sintezė.

Gautas 2-cian-4'-bromacetofenono (**25**) kondensuotas su dimetilsulfoksido pertekliumi ir keturiais ekvivalentais amonio acetato 120 °C temperatūroje 24 val. Šioje reakcijoje dimetilsulfoksidą yra tirpiklis ir anglies atomo šaltinis, formuojant piridino žiedą. Pagal GC ir masių spektrometrijos duomenis pastebėjome, kad kondensacijos metu susidaro du pagrindiniai produktai: 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinas (**26**) ir 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridinas (**31**). Šių produktų nepavyko išskirti kristalinant, todėl reikėjo medžiagas chromatografuoti. Jų atskyrimas nebuvo lengvas, kadangi šių medžiagų tirpumas ganėtinai mažas net tokiuose tirpikliuose, kaip toluenas arba dichlormetanas. Medžiagas pavyko išsitiptinti gana dideliame kiekyje karšto acetono, adsorbuoti ant silikagelio ir praleisti pro chromatografinę koloną.



8 Pav. 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridino ir 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridino sintezė.

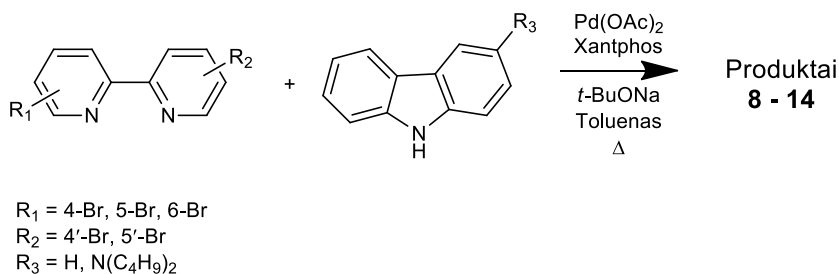
OLED skirtų junginių sintezė

OLED skirti junginiai buvo gaunami jungiant elektronodarinę molekules dalį su elektronoakceptorine molekules dalimi. Donorinė molekules dalis yra vienas iš keturių karbazolo darinių: 9*H*-karbazolas, *N,N*-dibutil-3-amino-9*H*-karbazolas (**4**), 3-metoksi-9*H*-karbazolas (**5**) arba 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgštis, o akceptorinė dalis – piridino žiedą turintys junginiai.

Sintezes pradėjome nuo 2,6-dibrompiridino, kuris buvo sujungtas su 9*H*-karbazolu ir *N,N*-dibutil-3-amino-9*H*-karbazolu (**4**) atitinkamai. Naudotos modifikuotas Ulmano kondensacijos sąlygos: vario(I) jodidas, Trilonas B, kalio karbonatas, dimetilsulfoksidą. Abiem atvejais pasiektos geros išėigos.

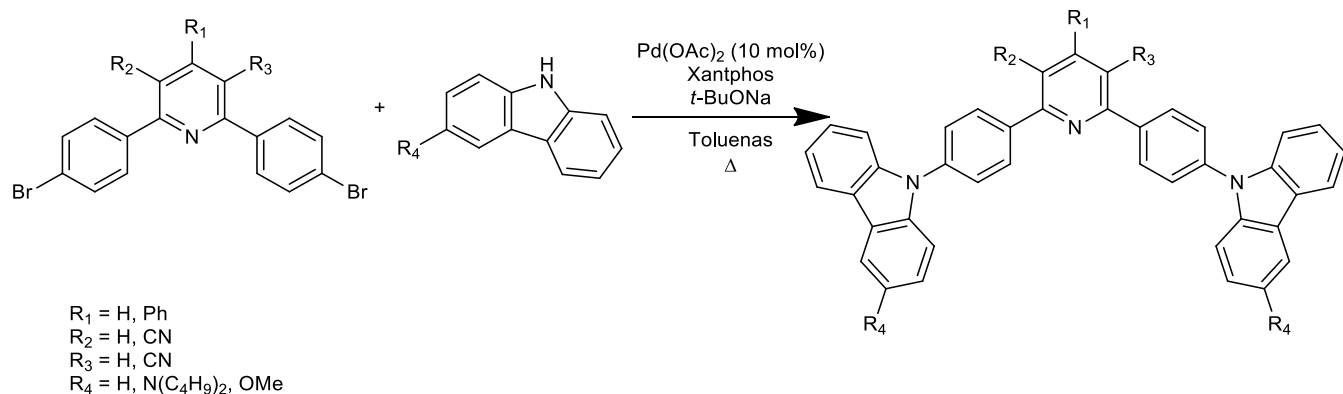
Tada, tomis pačiomis sąlygomis mėginta 9*H*-karbazolą ir *N,N*-dibutil-3-amino-9*H*-karbazolą (**4**) sujungti su 6-brom-2,2'-bipiridinu, 5-brom-2,2'-bipiridinu, 5,5'-dibrom-2,2'-bipiridinu, 4,4'-dibrom-2,2'-bipiridinu. Deja, anksčiau minėtos Ulmano kondensacijos sąlygos šioms junginiams netiko ir reikėjo ieškoti kitų kryžminio sujungimo sąlygų. Po kelių

eksperimentų nustatėme, kad tam tinka Buchvaldo-Hartvigo sintezė: paladžio acetatas, Xantphos ligandas su natrio butoksidu, reakciją atliekant toluene:

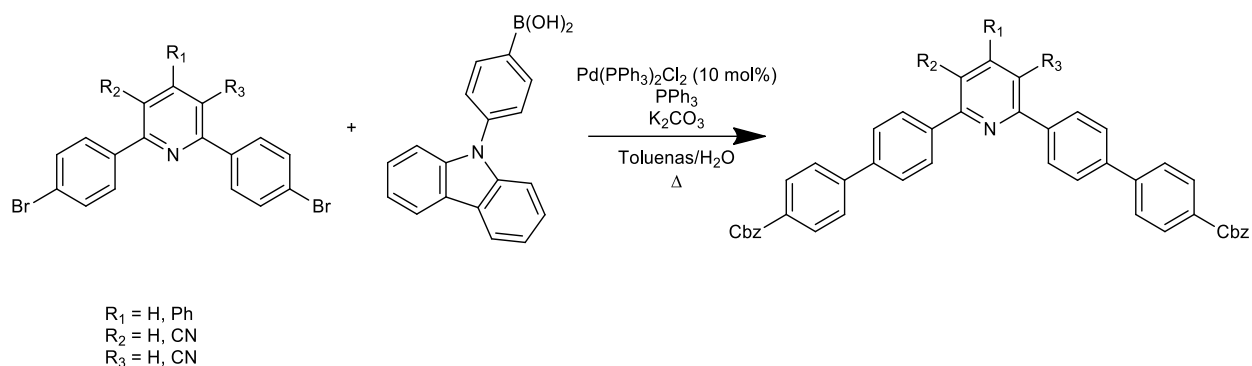


9 Pav. 2,2'-Bipiridinu ir karbazolų kryžminio sujungimo schema.

Su 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridinu (**15**), 2,6-bis(4-bromfenil)piridinu (**20**), 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinu (**26**) ir 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridinu (**31**) buvo atliktos kryžminio sujungimo reakcijos naudojant šiuos keturis karbazolo junginius: 9*H*-karbazolas, 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolas (**4**), 3-metoksi-9*H*-karbazolas (**5**) ir 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgštis. Visi junginiai sėkmingai susintetinti ir išskirti, atlikta jų spektrinė analizė.



10. Pav. Piridinių darinių ir karbazolų kryžminio sujungimo schema



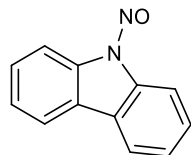
11. Pav. Piridinių darinių ir 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgšties kryžminio sujungimo schema.

Darbo eigoje susintetinti 6 tarpiniai produktai, naudoti OLED junginių sintezei: 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolas, 3-metoksi-9*H*-karbazolas, 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)piridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridinas. Panaudojant juos, kitus prieinamus piridino darinius, karbazolą ir naujai pagamintus 3-pakeistus karbazolus, susintetinti 23 junginiai fizikinių savybių ištyrimui. Deja, apie jų fizikines savybes kol kas negalima nieko pasakyti – prasidėjo COVID-19 pandemijos sąlygoti apribojimai, tad šių junginių tyrimas pas fizikus buvo atidėtas.

EKSPERIMENTINĖ DALIS

^1H ir ^{13}C BMR spektrai užrašyti spektrometru „Bruker Ascend 400“ (400 MHz ir 100 MHz atitinkamai) CDCl_3 arba DMSO-d_6 tirpaluose. Junginių grynumas analizuotas „Agilent Technologies 6890N Network GC System“, „Agilent Technologies 7890C“ dujiniais chromatografais. Masių spektrinė analizė atlikta „Agilent Technologies 5975C“ dujiniu chromatografu su masių detektoriumi. Medžiagų lydymosi temperatūros nustatytos „ThermoScientific 9100“ elektroterminiu skaitmeniniu lydymosi temperatūrų aparatu. Reakcijų eiga buvo sekama plonasluoksne chromatografija ant silikageliu dengtų aliuminio plokštelių „Merck TLC Silica gel 60 F₂₅₄“. Kai kurių naujai susintetintų medžiagų spektrinei analizei pateikti tik ^1H BMR spektrai, nes dėl labai mažo tirpumo organiniuose tirpikliuose ^{13}C BMR signalų kaupimas užimtų nepraktiškai ilgą laiką. Dujų chromatografu kai kurių didelės masės junginių nepavyko analizuoti, jų lakumas net aukštose temperatūrose buvo per mažas.

9-Nitrozo-9H-karbazolas (1)



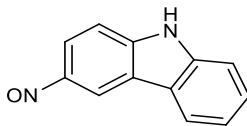
Į 2000 ml trikaklę kolbą su mechaniniu maišikliu, dalinamuoju piltuvu ir grįžtamuoju šaldytuvu suberiame 105 g (0,63 mol) 9H-karbazolo, supilame 900 ml dietileterio ir 300 ml 50% sieros rūgšties. Lėtai lašinamas 87 g natrio nitritas, ištirpintas 300 ml vandens. Maišome 15 min., tada atskiriame organinį sluoksnį, džioviname, koncentruojame iki vienos trečiosios buvusio tūrio. Iškritusius kristalus filtruojame, o likusius filtratus šaldome. Iš filtratų iškritusias nuosėdas filtruojame ir praplauname šaltu eteriu.

Išeiga: 87 g (70%), gelsvai-žali kristalai; Grynumas: 98% (TLC)

Lyd.t. 77-78 °C (Eteris)

Lit. 78-79 °C (Eteris) [75]

3-Nitrozo-9H-karbazolas (2)



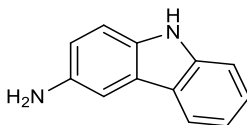
Į 2000 ml trikaklę kolbą su mechaniniu maišikliu, termometru ir dalinamuoju piltuvu suberiame 94 g (0,48 mol) 9-nitrozo-9H-karbazolo (3) ir supilama 1400 ml ledinės acto rūgšties Mišinį šildome, kol ištirpsta visa medžiaga, tada atšaldome iki 15-20 °C. Maišant per 30 min. sulašiname 282 ml koncentruotos druskos rūgšties, viską sulašinus maišome dar 30 min. Po to reakcijos mišinį išpilame į 3000 ml vandens, filtruojame ir plauname vandeniu iki neutralios terpės. Kristalus suspenduojame 500 ml tolueno ir maišome 30 min., nuosėdas filtruojame. Gautus kristalus kristaliname iš metanolio su aktyvuota anglimi.

Išeiga: 41 g (43%), žali kristalai. Grynumas: 95 % (GC); GC/MS: m/z = 196,1 [M⁺]

Lyd.t. 190-192 °C (MeOH)

Lit. 197-199 °C (EtOH) [73]

3-Amino-9H-karbazolas (3)



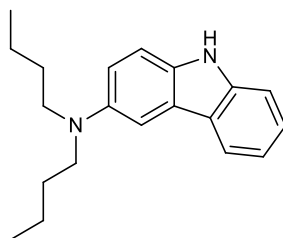
Į 1000 ml, prapūsta argonu dujomis, trikaklę kolbą su mechaniniu maišikliu, grįžtamuoju šaldytuvu suberiame 13,7 g (0,07 mol) 3-nitrozo-9H-karbazolo, 1,85 g 10 % Pd/C ir supilame 350 ml metanolio. Mišinį pašildome iki 35-40 °C, supilame 82 ml hidrazino hidrato 100 ml metanolio ir viriname 2 val. Tada karštą reakcijos mišinį nufiltruojame, filtratus koncentruojame ir atliekame ekstrakciją su vandeniu ir etilacetatu. Organinis sluoksnius džiovinamas ir koncentruojamas. Medžiaga kristalinama iš 1,2-dichloretano.

Išeiga: 9,6 g (75%), tamsiai violetiniai kristalai. Grynumas: 98,4% (GC); GC/MS: m/z = 182,1 [M⁺]

Lyd.t. 243-245 °C (1,2-Dichloretanas)

Lit. 255-256 °C (EtOH) [76]

3-(*N,N*-Dibutilamino)-9*H*-karbazolas (4)



Į 100 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu, grįžtamuju šaldytuvu ir dalinamuoju piltuvu suberiame 4,8 g (26,4 mmol) 3-amino-9*H*-karbazolo, 1,05 g (26,4 mmol) magnio oksido, 0,22 g (1,32 mmol) kalio jodido ir 50 ml *n*-butanolio. Mišinį kaitiname iki virimo, tada lašiname 6,3 ml (52,8 mmol) 1-brombutano ir toliau viriname 5 val. Po to reakcijos mišinys išpilamas į šiltą vandenį ir plaunamas 3 kartus. Organinis sluoksnis džiovinamas ir koncentruojamas. Medžiaga ištirpinama dichlormetane ir leidžiama per silikagelio sluoksnį. Dichlormetanas nugarinamas ir likutis kristalinamas iš metanolio.

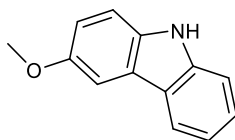
Išeiga: 5,5 g (70%), geltoni kristalai. Grynumas: 98,4 % (GC); GC/MS: $m/z = 294,1 [M^+]$

Lyd.t. 83-85 °C (MeOH)

^1H BMR (CDCl_3): δ 7,94 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 7,68 (s, 1H); 7,34 (s, 1H); 7,28 (d, $J = 3,8$ Hz, 2H); 7,21 (d, $J = 8,7$ Hz, 1H); 7,09 (dt, $J = 7,9; 4,1$ Hz, 1H); 6,90 (d, $J = 8,1$ Hz, 1H); 3,21 (s, 4H); 1,51 (p, $J = 7,5$ Hz, 4H); 1,31 (h, $J = 7,3$ Hz, 4H); 0,87 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 143,50; 140,29; 133,00; 125,43; 124,20; 123,54; 120,15; 118,71; 116,03; 110,99; 110,58; 105,70; 52,67; 29,56; 20,56; 14,10.

3-Metoksi-9*H*-karbazolas (5)



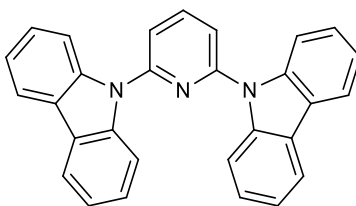
Į 500 ml trikaklę kolbą su mechaniniu maišikliu, termometru ir grįžtamuoju šaldytuvu suberiame 20 g (67,0 mmol) 3-jod-9*H*-karbazolo, 6,4 g (33,7 mmol) vario(I) jodido, supilame 100 ml 35% natrio metoksido tirpalo ir 200 ml dimetilformamido. Tada palaipsniui keliant temperatūrą iki 120 °C leidžiame nusidistiliuoti metanolui, po to 4 val. išlaikome 120 °C temperatūrą. Reakcijos mišinį išpilame į 400 ml vandens ir ekstrahuojame dichlormetanu. Organinį sluoksnį 3 kartus praplauname sočiu Trilono B tirpalu, tada džioviname ir koncentruojame. Medžiagą ištirpiname mažame kiekyje dichlormetano ir filtruojame pro silikagelio sluoksnį. Produktą koncentruojame ir kristaliname iš tolueno.

Išeiga: 5,5 g (42%), baltai-rudi kristalai. Grynumas: 99,1% (GC); GC/MS: $m/z = 197,1 [M^+]$

Lyd.t. 148-150 °C (Toluenas)

Lit. 153 °C (Heksanas, DCM) [77]

2,6-Di(9*H*-karbazol-9-il)piridinas (6)



Į 50 ml kolbą su magnetiniu maišikliu ir grįžtamuoju šaldytuvu suberiama 5 g (29,9 mmol) 9*H*-karbazolo, 3,55 g (15,0 mmol) 2,6-dibrompiridino, supilame 35 ml dimetilsulfoksido ir mišinys prapučiamas argonu. Maišome kol viskas ištirpsta, tada suberiame 0,4 g (2,1 mmol) vario(I) jodido, 0,78 g (2,1 mmol) Trilono B ir 10,35 g (75 mmol) kalio karbonato. Viską kaitiname 180 °C temperatūroje 3 val. Pravėsus reakcijos mišiniui išpilame į vandenį ir ekstrahuojame toluenu tris kartus. Organinę fazę filtruojame, džioviname ir koncentruojame. Likutis kristalinamas iš 2-propanolio.

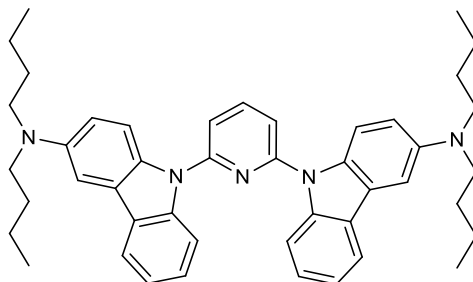
Išeiga: 5,0 g (81%), balti kristalai. Grynumas: 98,8 (GC); GC/MS: $m/z = 409,1 [M^+]$

Lyd.t. 215-217 °C (*i*-PrOH)

Lit. 220 °C (CCl₄) [78]

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,18 (d, $J = 7,6$ Hz, 4H); 8,15 (d, $J = 7,9$ Hz, 1H); 8,07 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H); 7,67 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 7,46 (t, $J = 7,9$ Hz, 4H); 7,38 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H).

2,6-Bis[3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazol-9-il]piridinas (7)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **6** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 1,00 g (3,40 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**), 0,40 g (1,70 mmol) 2,6-dibrompiridino, 10 ml dimetilsulfoksido, 0,045 g (0,24 mmol) vario(I) jodido, 0,089 g (0,24 mmol) Trilono B, 1,17 g (8,50 mmol) kalio karbonato. Reakcijos trukmė: 6 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – etilacetato (20:1) mišinį. Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

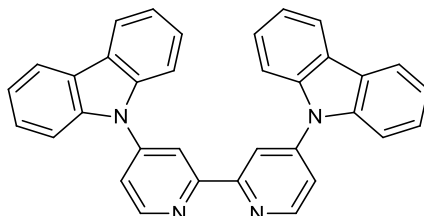
Išeiga: 0,800 g (71%); geltoni kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 123-125 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,13 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H); 8,08-8,00 (m, 3H); 7,57 (d, $J = 7,9$ Hz, 2H); 7,51-7,38 (m, 4H); 7,33 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H); 6,96 (d, $J = 7,0$ Hz, 2H); 3,39 (t, $J = 7,4$ Hz, 8H); 1,67 (s, 8H); 1,44 (h, $J = 7,3$ Hz, 8H); 1,01 (t, $J = 7,3$ Hz, 12H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 151,80; 144,45; 139,86; 132,13; 126,09; 125,64; 124,90; 120,70; 119,89; 114,63; 113,12; 112,85; 112,40; 103,64; 52,08; 29,52; 20,52; 14,09.

4,4'-Di(9*H*-karbazol-9-il)-2,2'-bipiridinas (8)



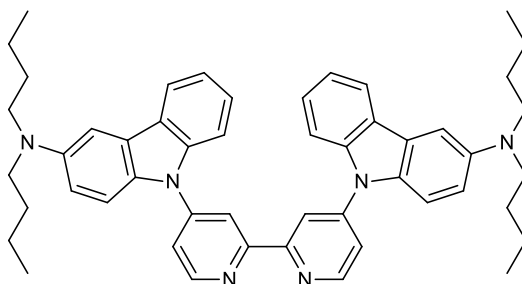
Į 100 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu ir grįžtamuju šaldytuvu suberiame 0,47 g (1,5 mmol) 4,4'-dibrom-2,2'-bipiridino, 0,50 g (3,0 mmol) 9*H*-karbazolo, 0,034 g (0,15 mmol) Pd(OAc)₂, 0,17 g (0,30 mmol) Xantphos, 0,58 g (6,0 mmol) *t*-BuONa, supilame 50 ml tolueno ir pučiame argoną. Mišinį viriname 2 val. po to leidžiame atvėsti iki kambario temperatūros. Nuosėdas filtruojame, praplauname toluenu ir kristaliname iš dimetilformamido.

Išeiga: 0,240 g (33 %), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 297-299 °C (DMF)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,91 (d, *J* = 2,2 Hz, 2H); 8,90 (s, 2H); 8,20 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 7,72 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,67 (dd, *J* = 5,4; 2,0 Hz, 2H); 7,52 (t, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,39 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H).

4,4'-Bis[3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-2,2'-bipiridinas (9)



Į 50 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu ir grįžtamuju šaldytuvu suberiame 0,016 g (0,07 mmol) Pd(OAc)₂, 0,083 g (0,14 mmol) Xanthphos, supilame 25 ml tolueno, pučiame argoną ir leidžiame pasimaišyti 5 min. Tada suberiame 0,11 g (0,34 mmol) 4,4'-brom-2,2'-bipiridino, 0,20 g (0,68 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**) ir 0,13 g (1,36 mmol) *t*-BuONa. Reakcijos mišinį viriname 3 val. Po to viską supilame į 20 ml vandens atliekame ekstrakciją ir vandens sluoksnį praplauname 2 kartus dichlormetanu. Organinius sluoksnius apjungiame, džioviname ir

koncentruojame. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1). Medžiagą perkristaliname iš acetono.

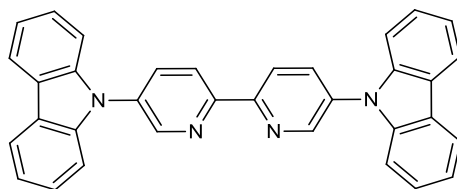
Išeiga: 0,060 g (24%), geltoni kristalai. Grynumas: 97% (BMR)

Lyd.t. 135-137 °C (Acetonas)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,88 (s, 4H); 8,15 (d, $J = 6,2$ Hz, 2H); 7,73 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,66 (s, 4H); 7,54-7,31 (m, 6H); 7,04 (s, 2H); 3,40 (t, $J = 7,6$ Hz, 8H); 1,67 (s; 8H); 1,44 (h, $J = 7,5$ Hz, 8H); 1,01 (t, $J = 7,3$ Hz, 12H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 157,86; 150,93; 147,08; 139,93; 126,21; 125,38; 124,54; 123,78; 120,64; 120,44; 120,03; 117,50; 114,78; 110, 88; 110,13; 86,81; 52,28; 29,49; 20,50; 14,08.

5,5'-Bis(9H-karbazol-9-il)-2,2'-bipiridinas (10)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,50 g (3,0 mmol) 9H-karbazolo, 0,47 g (1,5 mmol) 5,5'-dibrom-2,2'-bipiridino. 0,034 g (0,15 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,174 g (0,30 mmol) Xantphos, 0,72 g (7,5 mmol) *t*-BuONa, 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. Produktą kristaliname iš acetono.

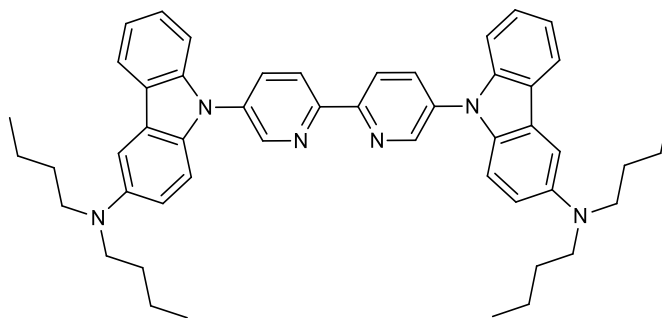
Išeiga: 0,150 g (20%), šviesiai geltoni kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 257-259 °C (Acetonas)

^1H BMR (CDCl_3): δ 9,05 (s, 2H); 8,82 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 8,16 (dd, $J = 8,4; 2,4$ Hz, 2H); 7,55-7,48 (m, 8H); 7,39 (t, $J = 7,5$ Hz, 4H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 156,21; 140,77; 138,58; 138,32; 137,99; 128,56; 127,23; 126,07; 123,57; 120,40; 120,14; 119,00; 109,19.

5,5'-Bis[(3- *N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-2,2'-bipiridinas (11)



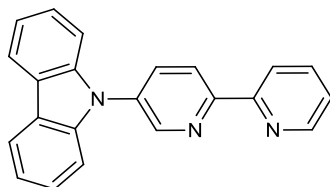
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,20 g (0,68 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**), 0,11 g (0,34 mmol) 5,5'-dibrom-2,2'-bipiridino, 0,008 g (0,035 mmol) Pd(OAc)₂, 0,045 g (0,070 mmol) Xantphos, 0,13 g (1,36 mmol) *t*-BuONa, 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. Produktą gryname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1).

Išeiga: 0,160 g (64%), tamsiai oranžinė alyva. Grynumas: 96 % (BMR)

¹H BMR (CDCl₃): δ 9,04 (s, 2H); 8,75 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H); 8,16 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 8,13 (dd, *J* = 8,5; 2,2, 2H); 7,57-7,41 (m, 8H); 7,34 (t, *J* = 7,1 Hz, 2H); 7,05 (s, 2H); 3,40 (t, *J* = 7,6 Hz, 8H); 1,67 (s, 8H); 1,44 (h, *J* = 7,2 Hz, 8H); 1,01 (t, *J* = 7,1 Hz, 12H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 150,37; 147,20; 140,81; 139,66; 134,47; 129,20; 127,14; 126,10; 124,86; 124,09; 122,39; 121,93; 120,52; 120,19; 110,18; 109,47; 92,31; 52,36; 29,36; 20,50; 14,08.

5-(9*H*-Karbazol-9-il)-2,2'-bipiridinas (12)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,50 g (3,0 mmol) 9*H*-karbazolo, 0,71 g (3,0 mmol) 5-brom-2,2'-bipiridino, 0,051 g (0,23 mmol) Pd(OAc)₂, 0,275 g (0,48 mmol) Xantphos, 0,58 g (6,0 mmol) *t*-BuONa, 30 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą kristaliname iš 2-propanolio.

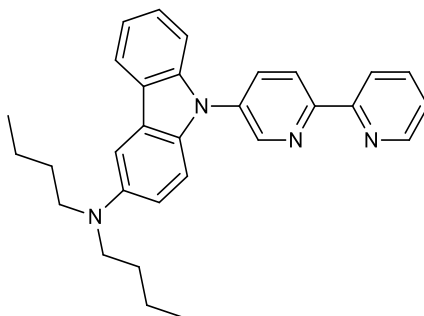
Išeiga: 0,270 g (28%), geltoni kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 143-145 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (CDCl_3): δ 9,00 (d, $J = 2,5$ Hz, 1H); 8,79 (d, $J = 4,9$ Hz, 1H); 8,76 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 8,56 (d, $J = 8,0$ Hz, 1H); 8,20 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 8,10 (dd, $J = 8,4; 2,6$ Hz, 1H); 7,96 (td, $J = 7,7; 1,8$ Hz, 1H); 7,54-7,41 (m, 5H); 7,37 (ddd, $J = 8,0; 5,6; 2,6$ Hz, 2H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 155,31; 154,65; 149,27; 147,56; 140,58; 137,28; 135,04; 134,68; 126,36; 124,05; 123,85; 122,04; 121,33; 120,69; 120,58; 109,53.

5-[(3- *N,N*-Dibutilamino)-9*H*-karbazol-9-il]-2,2'-bipiridinas (13)



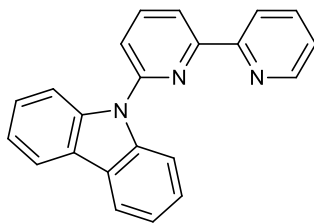
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,15 g (0,51 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**), 0,11 g (0,50 mmol) 5-brom-2,2'-bipiridino, 0,006 g (0,026 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,030 g (0,052 mmol) Xantphos, 0,096 g (1,00 mmol) *t*-BuONa, 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1).

Išeiga: 0,110 g (49%), oranžinė alyva. Grynumas: 98% (BMR)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,99 (s, 1H); 8,77 (d, $J = 4,0$ Hz, 1H); 8,67 (d, $J = 8,5$ Hz, 1H); 8,51 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H); 8,15 (d, $J = 7,5$ Hz, 1H); 8,07 (dd, $J = 8,5; 2,5$ Hz, 2H); 7,91 (td, $J = 7,8; 1,7$ Hz, 1H); 7,57-7,27 (m, 6H); 7,03 (s, 1H); 3,38 (t, $J = 6,7$ Hz, 4H); 1,65 (s, 4H); 1,42 (h, $J = 7,2$ Hz, 4H); 0,99 (t, $J = 7,3$ Hz, 6H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 155,51; 150,21; 149,35; 147,12; 140,84; 139,52; 137,09; 134,43; 128,76; 126,17; 124,78; 123,89; 121,89; 121,18; 120,47; 120,11; 116,14; 115,38; 110,14; 109,46; 52,44; 29,73; 20,49; 14,06.

6-(9H-Karbazol-9-il)-2,2'-bipiridinas (14)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,50 g (3,0 mmol) 9H-karbazolo, 0,71 g (3,0 mmol) 6-brom-2,2'-bipiridino, 0,051 g (0,23 mmol) Pd(OAc)₂, 0,275 g (0,48 mmol) Xantphos, 0,58 g (6,0 mmol) *t*-BuONa, 30 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą kristaliname iš 2-propranolio.

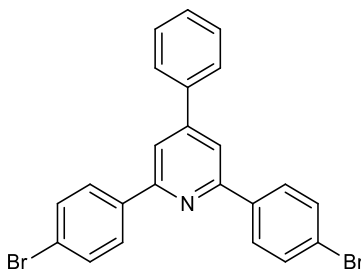
Išeiga: 0,220 g (23%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 125-127 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,77 (d, *J* = 4,8 Hz, 1H); 8,55 (d, *J* = 8 Hz, 1H); 8,52 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H); 8,18 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 8,10 (t, *J* = 7,9 Hz, 1H); 7,97 (d, *J* = 8,3 Hz, 2H); 7,88 (td, *J* = 7,7; 1,7 Hz, 1H); 7,70 (d, *J* = 7,9 Hz, 1H); 7,50 (ddd, *J* = 8,3; 7,2; 1,2 Hz, 2H); 7,42-7,36 (m, 3H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 155,97; 155,45; 151,16; 149,23; 139,61; 139,51; 137,25; 126,29; 124,42; 124,18; 121,37; 121,03; 120,31; 118,80; 118,22; 111,37.

2,6-Bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridinas (15)



Į 50 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu supilame 20,0 g (0,11 mol) 4'-bromacetofenono, 7,0 g (0,066 mol) benzaldehido, suberiame 8,5 g (0,11 mol) amonio acetato ir 0,96 g (5,4 mmol) *N*-

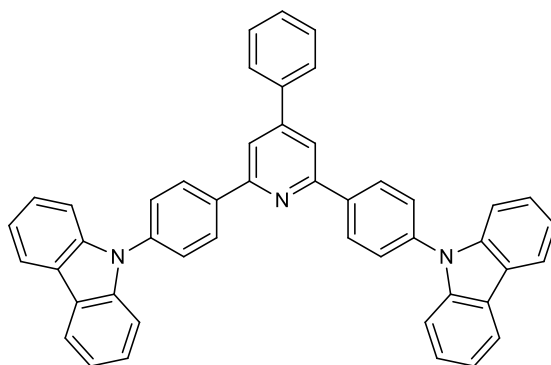
bromsukcinimido. Reakcijos mišinį kaitiname 5 val. silikoninėje alyvos vonioje 120-130 °C temperatūroje. Leidžiame mišiniui pravėsti iki 70-80 °C ir viską išpilame 2-propanolį. Nuosėdos filtruojame ir kristaliname iš 2-propanolio.

Išėiga: 9,5 g (37%), balti kristalai. Grynumas: 98,6% (GC); GC/MS: m/z = 465,0 [M⁺]

Lyd.t. 170-172 °C (*i*-PrOH)

Lit. 166-168 °C (EtOH) [79]

2,6-Bis(4-9*H*-karbazol-9-il-fenil)-4-fenilpiridinas (16)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,70 g (1,5 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridino (**15**), 0,50 g (3,0 mmol) 9*H*-karbazolo, 0,034 g (0,15 mmol) Pd(OAc)₂, 0,174 g (0,30 mmol) Xantphos, 0,58 g (6,0 mmol) *t*-BuONa, 25 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – heksano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

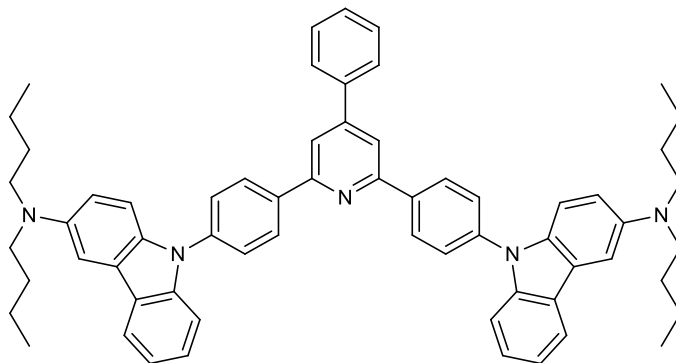
Išėiga: 0,160 g (17%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 235-237 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,52 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H); 8,22 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 8,09 (s, 2H); 7,88 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 7,81 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H); 7,67-7,56 (m, 7H); 7,49 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H); 7,36 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 156,85; 150,88; 140,77; 138,74; 138,71; 138,28; 129,38; 129,33; 128,81; 127,32; 127,25; 126,11; 123,60; 120,42; 120,18; 117,57; 109,94.

2,6-Bis{4-[(3-*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazol-9-il]fenil}-4-fenilpiridinas (17)



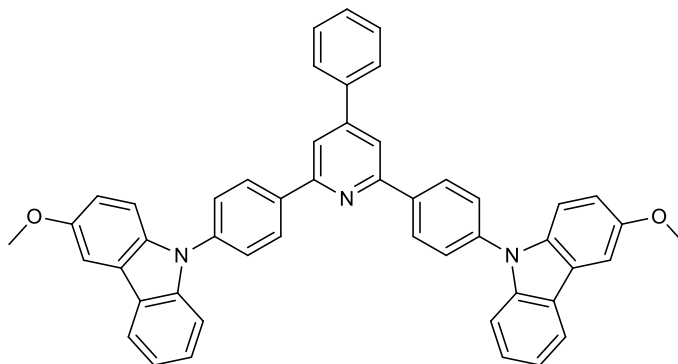
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,16 g (0,34 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridino (**15**), 0,20 g (0,68 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**), 0,008 g (0,034 mmol) Pd(OAc)₂, 0,040 g (0,068 mmol) Xantphos, 0,130 g (1,36 mmol) *t*-BuONa, 25 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1).

Išeiga: 0,270 g (89%), oranžinė alyva. Grynumas: 96% (BMR)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,53 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 8,21 (d, *J* = 7,7, 2H); 8,09 (s, 2H); 7,90 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H); 7,83 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,68-7,45 (m, 11H); 7,35 (t, *J* = 7,4 Hz, 2H); 7,11 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 3,43 (t, *J* = 7,4 Hz, 8H); 1,72 (s, 8H); 1,49 (h, *J* = 7,4 Hz, 8H); 1,06 (t, *J* = 7,3 Hz, 12H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 169,51; 162,58; 158,72; 140,16; 138,81; 137,98; 137,61; 130,92; 129,88; 129,84; 129,24; 128,75; 128,63; 128,54; 128,43; 126,13; 125,52; 124,83; 121,29; 120,70; 120,50; 115,00; 112,32; 111,69; 52,47; 29,74; 20,75; 14,36.

2,6-Bis(4-[3-metoksi-9H-karbazol-9-il]fenil)-4-fenilpiridinas (18)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,30 g (0,64 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridino (**15**), 0,26 g (1,30 mmol) 3-metoksi-9H-karbazolo (**5**), 0,014 g (0,064 mmol) Pd(OAc)₂, 0,074 g (0,128 mmol) Xantphos, 0,25 g (2,60 mmol) *t*-BuONa ir 25 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – heksano mišinį (2:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propranolio.

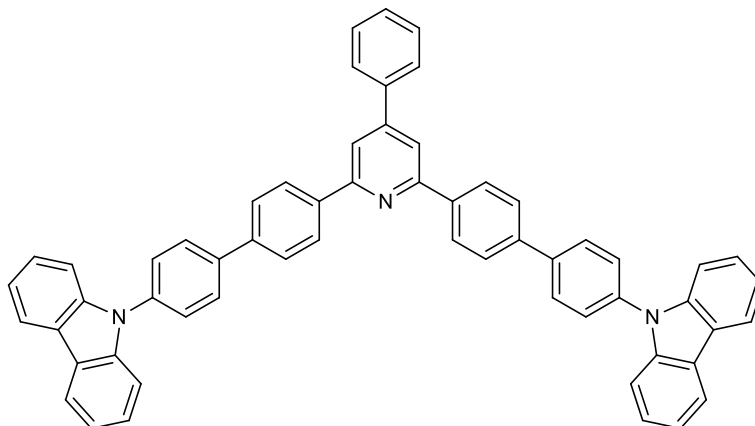
Išeiga: 0,280 g (63%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 186-188 (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,39 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 8,05 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H); 7,96 (s, 2H); 7,76 (d, *J* = 7,1 Hz, 2H); 7,67 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,56 (d, *J* = 2,3 Hz, 2H); 7,52 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 7,48-7,32 (m, 7H); 7,21 (t, *J* = 7,3 Hz, 2H); 7,01 (dd, *J* = 8,9; 2,5 Hz, 2H); 3,89 (s, 6H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 156,88; 154,46; 150,69; 144,26; 141,16; 138,85; 138,20; 135,70; 129,28; 128,65; 127,26; 126,98; 126,07; 124,05; 123,47; 120,34; 119,77; 118,53; 117,36; 115,05; 110,69; 110,00; 56,15.

2,6-Bis[4'-(9*H*-karbazol-9-il)-bifenil]-4-fenilpiridinas (19)



Į 50 ml kolbutę magnetiniu maišikliu ir grįžtamuju šaldytuvu suberiame 0,25 g (0,64 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridino (**15**), 0,46 g (1,59 mmol) 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgšties, 0,015 g (0,064 mmol) Pd(OAc)₂, 0,074 g (0,128 mmol) Xantphos, 0,25 g (2,60 mmol) *t*-BuONa, supilame 25 ml tolueno ir pučiame argoną. Reakcijos mišinį viriname 6 val. Pravėsus mišiniui atliekame ekstrakciją toluenas-vanduo. Tolueno frakcija nufiltruojama nuo nuosėdų, džioviname ir koncentruojame. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eluentu naudojant tolueno – heksano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

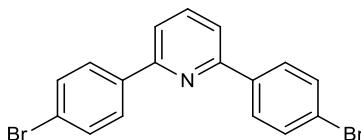
Išeiga: 0,070 g (14%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 276-278 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,43 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H); 8,21 (d, *J* = 7,6 Hz, 4H); 8,05 (s, 2H); 7,96 (d, *J* = 7,9, 4H); 7,92 (d, *J* = 8,2, 4H); 7,86 (d, *J* = 7,2 Hz, 2H); 7,73 (d, *J* = 8,1 Hz, 4H); 7,66-7,44 (m, 11H); 7,35 (t, *J* = 7,0 Hz, 4H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 157,10; 140,91; 140,87; 139,74; 138,85; 137,16; 129,23; 129,05; 128,52; 128,25; 127,76; 127,48; 127,43; 127,26; 126,02; 125,31; 123,49; 120,37; 120,04; 117,27; 109,88.

2,6-Bis(4-bromfenil)piridinas (20)



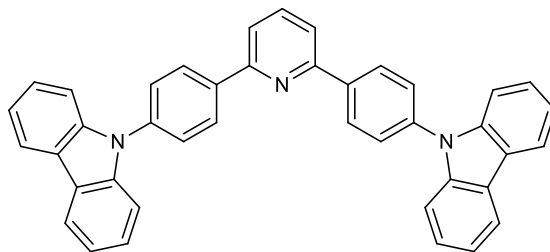
Į 1000 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu ir termometru supilame 20,0 (0,11 mol) 4'-bromacetofenono, 100 ml (0,60 mol) trietilortoformiato. Tada į mišinį šaldant lašiname 40 ml koncentruotos sieros rūgštis, kad temperatūra nepakiltų virš 35 °C. Viską sulašinus reakcijos mišinį paliekame stovėti 12 val., po to į jį lėtai lašiname 36,4 g (0,47 mol) amonio acetato tirpalą 230 ml amonio hidroksido. Maišome apie 15 min., po to įpilame 150 ml tolueno, gautą mišinį viriname 4 val. Pravėsus atskiriame vandens ir organinį sluoksnis. Vandeninį sluoksnį papildomai praplauname toluenu, organines frakcijas sumaišome, džioviname ir koncentruojame. Į liekaną supilame 250 ml 2-propanolio, pamaišome 10 min. Nuosėdos nufiltruojame ir kristaliname iš 2-propanolio.

Išeiga: 7,2 g (34%), oranžiniai kristalai. Grynumas: 96,1 % (GC); GC/MS: m/z = 388,9 [M⁺]

Lyd.t. 130-132 °C (*i*-PrOH)

Lit. 138-139 °C (Heksanas, EtOAc) [80]

2,6-Bis[4-(9*H*-karbazol-9-il)-fenil]piridinas (21)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,50 g (3,0 mmol) 9*H*-karbazolo, 0,58 g (1,5 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)piridino (**20**), 0,034 g (0,15 mmol) Pd(OAc)₂, 0,174 g (0,30 mmol) Xantphos, 0,58 g (6,0 mmol) *t*-BuONa, 25 ml tolueno.

Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eluentu naudojant tolueno – heksano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš acetono.

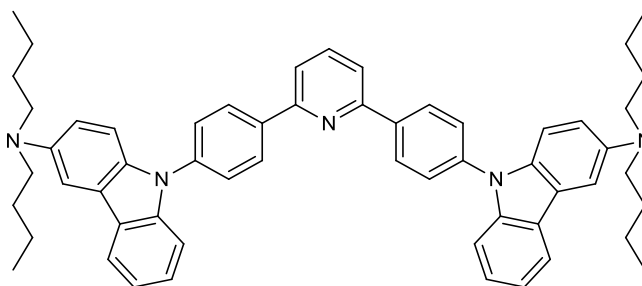
Išeiga: 0,250 g (29%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 199-201 °C (Acetonas)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,46 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 8,21 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,99 (dd, $J = 8,4; 7,2$ Hz, 1H); 7,89 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,78 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 7,56 (d, $J = 8,2$ Hz, 4H); 7,52-7,44 (m, 4H); 7,39-7,32 (m, 4H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 156,21; 140,76; 138,59; 138,26; 138,02; 128,57; 127,23; 126,06; 123,56; 120,39; 120,13; 119,03; 109,89.

2,6-Bis(4-[3-*N,N*-dibutilamino]-9*H*-karbazol-9-il-fenil)piridinas (22)



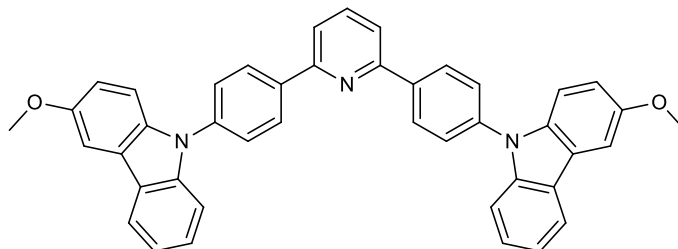
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,13 g (0,34 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)piridino (**20**), 0,20 g (0,68 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolo (**4**), 0,13 g (0,34 mmol) 0,008 g (0,034 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,040 g (0,068 mmol) Xantphos, 0,130 g (1,36 mmol) *t*-BuONa, 25 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eluentu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1).

Išeiga: 0,050 g (18%), oranžinė alyva. Grynumas: 97% (BMR)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,31 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 8,03 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,82 (t, $J = 8,4$ Hz, 1H); 7,72 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,64 (d, $J = 8,5$ Hz, 4H); 7,45-7,27 (m, 8H); 7,18 (d, $J = 7,4$ Hz, 2H); 6,94 (s, 2H); 3,26 (t, $J = 6,9$ Hz, 8H); 1,53 (s, 8H); 1,31 (h, $J = 7,3$ Hz, 8H); 0,87 (t, $J = 7,3$ Hz, 12H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 156,25; 141,04; 139,06; 137,88; 131,92; 129,86; 129,07; 128,44; 128,26; 126,76; 125,89; 124,44; 123,64; 120,32; 119,61; 118,80; 115,61; 110,53; 109,87; 52,59; 29,40; 20,51; 14,08.

2,6-Bis(4-[3-metoksi-9H-karbazol-9-il]fenil)piridinas (23)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,16 g (0,41 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)piridino (**20**), 0,16 g (0,83 mmol) 3-metoksi-9H-karbazolo (**5**), 0,009 g (0,042 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,050 g (0,084 mmol) Xantphos, 0,20 g (2,08 mmol) *t*-BuONa ir 20 ml toluene. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueną. Medžiagą perkristaliname iš 2-propranolio.

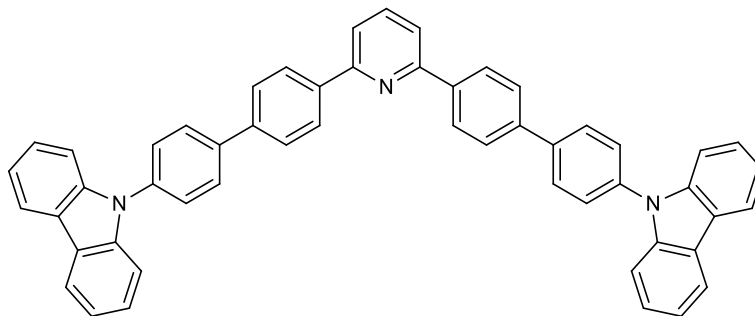
Išeiga: 0,100 g (39%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 141-139 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,26 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H); 8,00 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 7,75 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H); 7,65 (d, $J = 7,6$ Hz, 2H); 7,45-7,26 (m, 8H); 7,16 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 6,96 (dd, $J = 8,8; 2,1$ Hz, 2H); 3,83 (s, 6H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 156,17; 154,99; 141,17; 138,78; 138,08; 137,91; 135,71; 128,51; 126,94; 126,11; 124,09; 123,50; 120,38; 119,81; 118,87; 115,08; 110,72; 110,04; 103,32; 56,15.

2,6-Bis(4'-[9*H*-karbazol-9-il]-bifenil)piridinas (24)



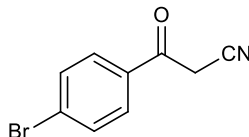
Į 50 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu ir grįžtamuju šaldytuvu suberiame 0,50 g (1,30 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)piridino (**20**), 1,12 g (3,90 mmol) 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgšties, 0,091 g (0,13 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,068 g (0,26 mmol) trifenilfosfino, 3,23 g (23,4 mmol) kalio karbonato, supilame 25 ml tolueno, 12 ml vandens ir prapučiame argonu. Reakcijos mišinį viriname 5 val. Pravėsus mišiniui atliekame ekstrakciją toluenas – vanduo. Tolueno frakciją nufiltruojame nuo nuosėdų, džioviname ir koncentruojame. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eluentu naudojant tolueno – heksano mišinį (4:3). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

Išeiga: 0,280 g (30%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 305-307 °C

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,37 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H); 8,20 (d, *J* = 7,8 Hz, 4H); 7,95 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,93-7,81 (m, 7H); 7,72 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,54 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,47 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H); 7,34 (t, *J* = 7,4 Hz, 4H).

2-Cian-4'-bromacetofenonas (25)



Į 1000 ml trikaklę kolbą su magnetiniu maišikliu ir dalinamuoju piltuvu suberiame 76,0 g (0,27 mol) 2,4'-dibromacetofenono ir supilame 500 ml metanolio. Per 15 min sulašiname 22,8 g (0,47 mol) natrio cianido ištirpintame 120 ml vandens. Maišome 6 val. 20 °C temperatūroje, po to

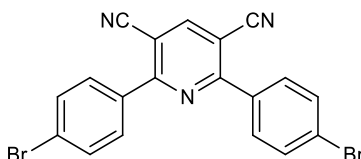
viską išpilame į 1500 ml vandens, kuriame ištirpinta 21 g (0,08 mol) geležies(III) chlorido heksahidrato. Nuosėdos filtruojame ir praplauname vandeniu. Gautą medžiagą ištirpiname karštame etilacetate ir filtruojame. Filtratus koncentruojame. Medžiagą perkristaliname iš etilacetato.

Išeiša: 30 g (50%), oranžiniai kristalai. Grynumas: 98,4% (GC); GC/MS: m/z = 223,9 [M⁺]

Lyd.t 160-162 °C (EtOAc)

Lit. 160-161 °C (Petrolio eteris, DCM) [81]

2,6-Bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinas (26)



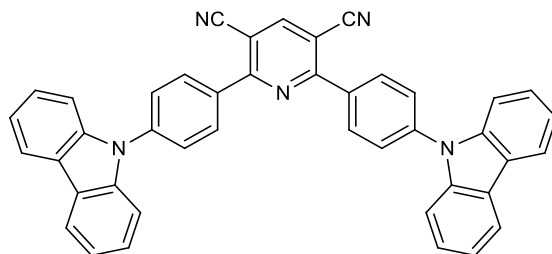
Į 50 ml kolbutę su magnetiniu maišikliu suberiame 5,0 g (22,3 mmol) 2-cian-4'-bromacetofenono (25), 6,9 g (89,3 mmol) amonio acetato ir supilame 35 ml dimetilsulfoksido. Reakcijos mišinį kaitiname silikoninėje alyvos vonioje 24 val. Tada viską išpilame į 250 ml vandens, filtruojame ir nuosėdas praplauname 200 ml vandens ir džioviname. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eluentu naudojant tolueną – dichlormetaną (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

Išeiša: 1,60 g (33%), balti kristalai. Grynumas: 99,2% (GC); GC/MS: m/z = 438,9 [M⁺]

Lyd.t. 204-206 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (DMSO-d₆): δ 9,22 (s, 1H); 7,97 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H); 7,86 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H).

2,6-Bis(4-[9H-karbazol-9-il]fenil)-3,5-dicianpiridinas (27)



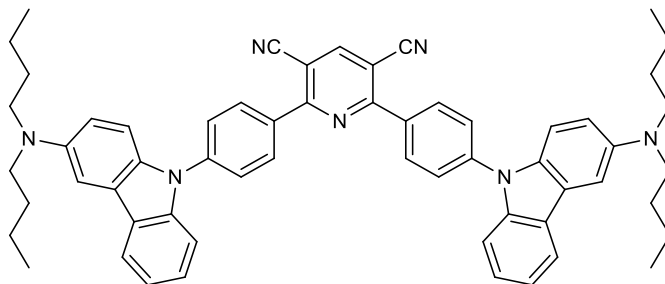
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,25 g (0,57 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridino (**26**), 0,20 g (1,16 mmol) 9H-karbazolo, 0,013g (0,058 mmol) Pd(OAc)₂, 0,068 g (0,116 mmol) Xantphos, 0,25 g (2,55 mmol) *t*-BuONa ir 25 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueno – dichlormetano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propranolio.

Išeiga: 0,100 g (29%), geltoni kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 265-267 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,57 (s, 1H); 8,46 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 8,20 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 7,89 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,61 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,49 (t, *J* = 7,6 Hz, 4H); 7,37 (t, *J* = 7,3 Hz, 4H).

2,6-Bis{4-[3-(*N,N*-dibutilamino)-9H-karbazol-9-il]fenil}-3,5-dicianpiridinas (28)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,065 g (0,15 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridino (**26**), 0,090 g (0,30 mmol) 3-(*N,N*-dibutilamino)-9H-karbazolo (**4**), 0,004 g (0,015 mmol) Pd(OAc)₂, 0,018 g (0,030 mmol)

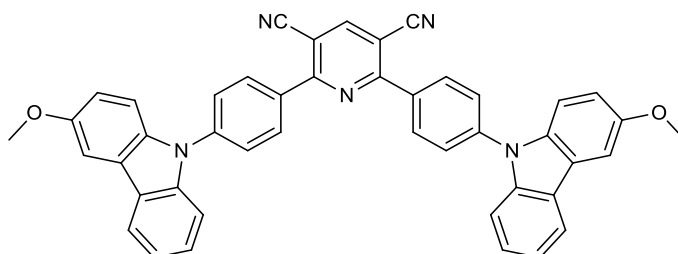
Xantphos, 0,060 g (0,60 mmol) *t*-BuONa ir 15 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 3 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – etilacetato mišinį (20:1).

Išeiga: 0,090 g (69%), oranžiniai kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 121-123 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,41 (s, 1H); 8,37 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H); 8,12 (d, *J* = 7,6 Hz, 2H); 7,85 (d, *J* = 8,5, 4H); 7,61 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,52 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H); 7,47-7,39 (m, 4H); 7,31 (d, *J* = 7,5 Hz, 2H); 6,99 (dd, *J* = 8,8; 1,8 Hz, 2H); 3,38 (t, *J* = 7,4 Hz, 8H); 1,65 (p, *J* = 7,6 Hz, 8H); 1,43 (h, *J* = 7,3 Hz, 8H); 1,00 (t, *J* = 7,3 Hz, 12H).

2,6-Bis(4-[3-metoksi-9*H*-karbazol-9-il]fenil)-3,5-dicianpiridinas (29)



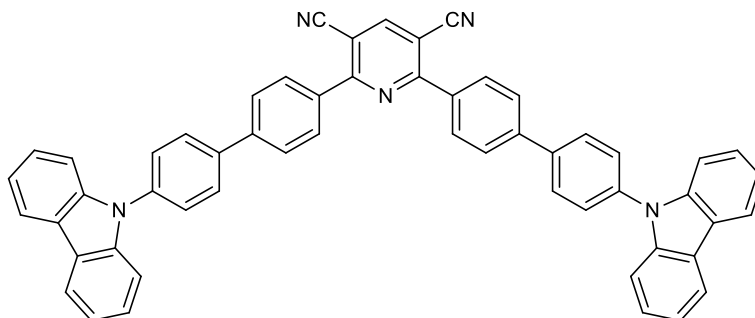
Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,20 g (0,46 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridino (**26**), 0,19 g (0,96 mmol) 3-metoksi-9*H*-karbazolo (**5**), 0,010 g (0,046 mmol) Pd(OAc)₂, 0,053 g (0,092 mmol) Xantphos, 0,18 g (1,92 mmol) *t*-BuONa ir 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. . Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – dichlormetano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

Išeiga: 0,090 g (29%), ryškiai žali kristalai. Grynumas: 97% (BMR)

Lyd.t. 302-303 °C (*i*-PrOH)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,42 (s, 1H); 8,33 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H); 8,05 (d, *J* = 7,7 Hz, 2H); 7,77 (d, *J* = 8,6 Hz, 4H); 7,55 (d, *J* = 2,5 Hz, 2H); 7,52 (d, *J* = 8,2 Hz, 2H); 7,43 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H); 7,40-7,35 (m, 4H); 7,02 (dd, *J* = 8,9; 2,5 Hz, 2H); 3,90 (s, 6H).

2,6-Bis(4'-[9*H*-karbazol-9-il]-bifenil)-3,5-dicianpiridinas (30)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **24** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,30 g (0,68 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridino (**26**), 0,59 g (2,05 mmol) 4-(9*H*-karbazol-9-il)fenilboronio rūgštis, 0,048 g (0,068 mmol) Pd(PPh₃)₂Cl₂, 0,036 g (0,136 mmol) trifenilfosfino, 1,66 g (12,00 mmol) kalio karbonato, 20 ml tolueno ir 10 ml vandens. Reakcijos trukmė: 3 val. Medžiagą perkristaliname iš tolueno.

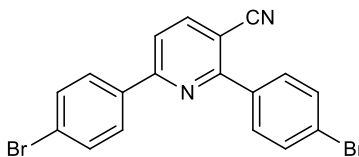
Išeiga: 0,290 g (56%), žali kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 188-190 °C (Toluenas)

¹H BMR (CDCl₃): δ 8,48 (s, 1H); 8,32 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 8,20 (d, *J* = 7,7 Hz, 4H); 7,94 (dd, *J* = 8,6; 2,4 Hz, 8H); 7,74 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H); 7,54 (d, *J* = 8,2 Hz, 4H); 7,52-7,45 (m, 4H); 7,38-7,33 (m, 4H).

¹³C BMR (CDCl₃): δ 161,68; 159,47; 147,92; 143,40; 140,73; 135,13; 130,52; 129,96; 128,68; 127,58; 127,49; 126,05; 123,54; 123,03; 120,40; 120,16; 116,54; 109,82.

2,6-Bis(4-bromfenil)-3-cianpiridinas (31)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **26** junginio metodiką, kondensacijos metu panašiais santykiais susidaro tiek 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinas (**26**), tiek 2,6-bis(4-bromfenil)-3-

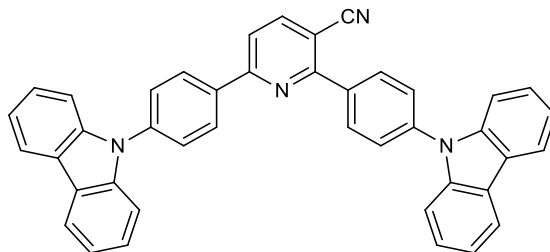
cianpiridinas (**31**). Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueną – dichlormetaną (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

Išeiga: 1,40 g (30%), balti kristalai. Grynumas: 99,4% (GC); GC/MS: $m/z = 413,9 [M^+]$

Lyd.t. 190-192 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (DMSO- d_6): δ 8,51 (d, $J = 8,3$, 1H); 8,22 (d, $J = 8,4$ Hz, 1H); 8,19 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H); 7,93 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,82 (d, $J = 8,6$ Hz, 2H); 7,76 (d, $J = 8,7$ Hz, 2H).

2,6-Bis[4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil]-3-cianpiridinas (**32**)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,20 g (0,48 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridino (**31**), 0,16 g (0,99 mmol) 9*H*-karbazolo, 0,011 g (0,05 mmol) Pd(OAc)₂, 0,058 g (0,10 mmol) Xantphos, 0,30 g (2,98 mmol) *t*-BuONa ir 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 4 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, elientu naudojant tolueno – dichlormetano mišinį (1:1). Medžiagą perkristaliname iš 2-propanolio.

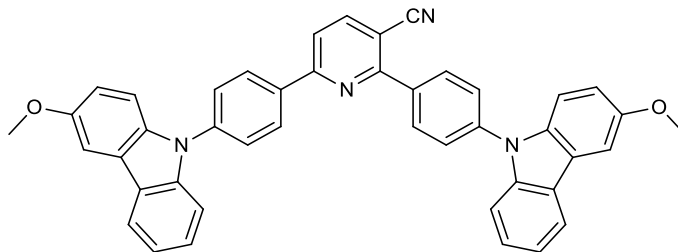
Išeiga: 0,100 g (35%), balti kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 236-238 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (CDCl₃): δ 8,47 (d, $J = 8,5$, 2H); 8,40 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 8,27 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 8,20 (d, $J = 7,7$ Hz, 4H); 7,98 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 7,83 (dd, $J = 10,6$; 8,6 Hz, 4H); 7,61 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,55 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H); 7,52-7,43 (m, 4H); 7,36 (t, $J = 7,4$ Hz, 4H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 158,96; 142,92; 140,53; 140,47; 140,11; 139,79; 136,06; 130,71; 129,11; 128,01; 127,27; 126,94; 126,18; 123,75; 123,71; 120,49; 120,45; 120,42; 120,39; 118,12; 117,99; 109,94; 109,81; 105,28.

2,6-Bis(4-[3-metoksi-9H-karbazol-9-il]-fenil)-3-cianpiridinas (33)



Medžiagos sintezė atlikta pagal **9** junginio metodiką, naudojant šiuos medžiagų kiekius: 0,20 g (0,48 mmol) 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridino (**31**), 0,16 g (0,99 mmol) 3-metoksi-9H-karbazolo (**5**), 0,011 g (0,05 mmol) $\text{Pd}(\text{OAc})_2$, 0,058 g (0,10 mmol) Xantphos, 0,30 g (2,97 mmol) *t*-BuONa ir 20 ml tolueno. Reakcijos trukmė: 5 val. Produktą gryniname chromatografinė kolonėle, eliuentu naudojant tolueno – dichlormetano mišinį (1:1). Medžiagą rekristaliname iš 2-propanolio.

Išeiga: 0,180 g (58%) baltai-žalsvi kristalai. Grynumas: 98% (BMR)

Lyd.t. 164-166 °C (*i*-PrOH)

^1H BMR (CDCl_3): δ 8,45 (d, $J = 8,5$ Hz, 2H); 8,39 (d, $J = 8,4$ Hz, 2H); 8,26 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 8,15 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H); 7,96 (d, $J = 8,2$ Hz, 1H); 7,82 (dd, $J = 8,7; 1,6$ Hz, 4H); 7,63-7,42 (m, 6H); 7,33 (t, $J = 7,5$ Hz, 2H); 7,14-7,07 (m, 2H); 3,99 (s, 6H).

^{13}C BMR (CDCl_3): δ 159,67; 158,93; 154,62; 142,88; 140,91; 140,34; 140,01; 137,89; 135,77; 135,33; 130,67; 129,06; 128,25; 126,94; 126,63; 126,19; 125,32; 124,29; 123,67; 123,62; 120,44; 120,37; 120,11; 120,04; 118,17; 117,87; 115,13; 115,10; 110,76; 110,63; 110,05; 109,92; 105,16; 103,32; 103,30; 56,13.

IŠVADOS

1. Siekiant gauti karbazolus su sustiprintomis elektronų donorinėmis savybėmis, sukurtas 3-dialkilaminokarbazolų sintezės metodas. Susintetintas 3-(*N,N*-dibutilamino)-9*H*-karbazolas, kuris naudotas naujų OLED produktų sintezei.
2. Susintetinti skirtingo poliškumo piridino dariniai, turintys molekulėje bromo atomus: 2,6-bis(4-bromfenil)-4-fenilpiridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)piridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)-3,5-dicianpiridinas, 2,6-bis(4-bromfenil)-3-cianpiridinas.
3. Panaudojant naujai gautus karbazolo, piridino darinius, taip pat kitus prieinamus piridino ir 2,2'-bipiridino darinius, susintetinti 23 junginiai fizikinių savybių ištyrimui.
4. Įvedant į karbazolo molekulę dibutilamino grupę, produktų lydymosi temperatūros smarkiai sumažėja; tai rodo, kad dėl pakaito dydžio sumažėjusi molekulių simetrija turi didesnę įtaką lydymosi temperatūrai, negu galimai padidėjusi krūvio pernaša tarp karbazolo ir piridino žiedų.

New carbazoles, containing electrodonor substitutes, for OLED applications

Lukas Deltuvytis

Graduation thesis for master degree

Research advisor: doc. Povilas Adomėnas

SUMMARY

In this thesis a synthetic route for 3-(*N,N*-dibutylamino)-9*H*-carbazole was proposed in order to develop a compound with enhanced electron donating properties for an application in OLED.

Different pyridines and 2,2'-bipyridines were chosen as electron acceptor units. Some of pyridine and 2,2'-bipyridines derivatives were already available. 2,6-Bis(4-bromophenyl)-4-phenylpyridine, 2,6-bis(4-bromophenyl)pyridine, 2,6-bis(4-bromophenyl)-3,5-dicyanopyridine and 2,6-bis(4-bromophenyl)-3-cyanopyridine were synthesized.

Using Buchwald-Hartwig amination or Suzuki-Miyaura cross-coupling conditions, four carbazoles derivatives, including 3-(*N,N*-dibutylamino)-9*H*-carbazole, were coupled with various pyridines and 2,2'-bipyridines. 23 New derivatives were prepared; they were analyzed by NMR spectroscopy and sent to Vilnius University Institute of Photonics and Nanotechnology for analysis of electro-optical properties.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

1. A. Bernanose, M. Comte, P. Vouaux, *J. Chem. Phys.* **1953**, *50*, 64-68.
2. M. Pope, H. P. Kallmann, P. Magnante *J. Chem. Soc.* **1963**, *38*, 2042-2043.
3. C. W. Tang, S. A. VanSlyke *Appl. Lett. Phys.* **1987**, *51*, 913-915.
4. J. H. Burroughes, D. D. Bradley, A. R. Brown, R. N. Markes, K. Mackay, R. H. Friend, P. L. Burns, A. B. Holmes, *Nature* **1990**, *347*, 539-541.
5. J. Kido, K. Hongawa, K. Okuyama, K. Nagai, *App. Phys. Lett.* **1994**, *64*, 815-817.
6. M. A. Baldo, D. F. O'Brien, Y. You, A. Shoustikov, S. Sibley, M. E. Thompson, S. R. Forrest, *Nature* **1998**, *395*, 151-154.
7. J. Kido, J. Endo, T. Nakada, K. Mori, A. Yokoi, T. Matsumoto, *SID 03 Digest* **2003**, 979.
8. A. Endo, M. Ogasawara, T. Takahashi, D. Yokoyama, Y. Kato, C. Adachi, *Adv. Mater.* **2009**, *21*, 4802-4806.
9. K. Shizu, J. Lee, H. Tanaka, H. Nomura, T. Yasuda, H. Kaji, C. Adachi, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 627-638.
10. F. Dumur, *Org. Electron.* **2015**, *25*, 345-361.
11. T. Nishimoto, T. Yasuda, S. Y. Lee, R. Konodo, C. Adachi, *Mater. Horiz.* **2014**, *1*, 264-269.
12. N. Blouin, M. Leclerc, *Acc. Chem. Res.* **2008**, *41*, 1110-1119.
13. R. M Adhikari, D. C. Neckers, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 3341-3349.
14. P. Bunyan, J. Cadogan, *J. Chem. Soc.* **1963**, 42-49.
15. I. Puskas, E. K. Fields, *J. Org. Chem.* **1968**, *33*, 4237-4242.
16. A. W. Freeman, M. Urvoy, M. E. Criswell, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 5014-5019.
17. H. Peng, X. Chen, Y. Chen, Q. He, Y. Xie, C. Yang, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5725-5731.
18. P. A. S. Smith, B. B. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1951**, *73*, 2438.
19. E. F. V. Scriven, K. Turnbull, *Chem. Rev.* **1988**, *88*, 297-368.
20. J. F. Morin, M. Leclerc, *Macromolecules* **2001**, *34*, 4680-4682.
21. E. Ullah, J. McNulty, A. Robertson, *Eur. J. Org. Chem.* **2012**, *11*, 2127-2131.
22. L. Yang, Y. Zhang, X. Zou, H. Lu, G. Li, *Green Chem.* **2018**, *20*, 1362.
23. E. Fischer, F. Jourdan, *Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft* **1883**, *16*, 2241-2245.

24. V. Humne, Y. Dangat, K. Vanka, P. Lokhande, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4832.
25. SHIONOGI & CO., LTD., *EP1505061* **2005**, *A1*, 24.
26. C. F. H. Allen, C. V. Wilson, *J. Am. Chem. Soc.* **1943**, *65*, 611-612.
27. P. Crawford, R. Burch, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6434-6439.
28. M. Hussain, S. M. T. Toguem, *Tetrahedron* **2011**, *67*, 5304-5318.
29. C. S. Barnes, K. H. Pausasacker, *J. Chem. Soc.* **1949**, 1381-1384.
30. B. M. Barclay, N. Campbell, *J. Chem. Soc.* **1945**, 530.
31. V. Humne, Y. Dangat, K. Vanka, P. Lokhande, *Org. Biomol. Chem.* **2014**, *12*, 4832-4836.
32. B. A. Dalvi, P. D. Lokhande, *Tetr. Lett.* **2018**, *59*, 2145-2149.
33. A. Biffis, P. Centomo, A. D. Zotto, M. Zecca, *Chem. Rev.* **2018**, *118*, 2249-2295.
34. H. J. Knolker, K. R. Reddy, *Chem. Rev.* **2002**, *102*, 4303-4428.
35. J. L. Wood, B. M. Stoltz, H. J. Dietrich, D. A. Pflum, D. T. Petsch, *J. Am. Chem. Soc.* **1997**, *119*, 9641-9651.
36. L. C. Campeau, M. Parisien, A. Jean, K Fagnou *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 581-590 .
37. M. Parisien, D. Valette, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2005**, *70*, 7578-7584.
38. T. Watanabe, S. Ueda, S. Inuki, S. Oishi, N. Fujii, H. Ohno, *Chem. Commun.* **2007**, 4516-4518.
39. B. Liegault, D. Lee, M. P. Huestis, D. R. Stuart, K. Fagnou, *J. Org. Chem.* **2008**, *73*, 5022-5028.
40. L. Ackermann, A. Althammer, P. Mayer, *Synthesis* **2009**, *20*, 3493-3503.
41. J. H. Smitrovich, I. W. Davies, *Org. Lett.* **2004**, *6*, 533-535.
42. C. N. Zhou, H. H. Xie, Z. A. Zheng, Y. C. Xiao, *Chem. Eur. J.* **2018**, *24*, 5469-5473.
43. S. Chen, Y. Li, P. Ni, H. Huang, G. J. Deng, *Org. Lett.* **2016**, *18*, 5384-5387.
44. M. Yamashita, H. Horiguchi, K. Hirano, T. Satoh, M. Miura, *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 7481-7488.
45. J. Jia, J. Shi, J. Zhou, X. Liu, Y. Song, H. E. Xu, W. Yi, *Chem. Commun.* **2015**, *51*, 2925-2928.
46. S. Samala, A. K. Mandadapu, M. Saifuddin, B. Kundu, *J. Org. Chem.* **2013**, *78*, 6769-6774.
47. X. Chen, J. Mihalic, P. Fan, *Bioorg. Med. Chem. Lett.* **2012**, *22*, 363-366.

48. C. Liu, R. Dai, G. Yao, Y. Deng, *J. Chem. Res.* **2014**, 38, 593-596.
49. SEMICONDUCTOR ENERGY LABORATORY CO., LTD. *WO2006/104221*, **2006**, A1.
50. S. H. Tucker, *J. Chem. Soc.* **1926**, 129, 546-553.
51. S. Ruff, *Chemische Berichte* **1901**, 34, 1678.
52. J. B. Kyziol, Z. Daszkiewicz, *Pol. J. Chem.* **1983**, 57, 839-847.
53. E. Fanghanel, D. Chtcheglov, *Adv. Synth. Catal.* **1996**, 338, 731-737.
54. M. L. Louillat, A. Biafora, F. Legros, F. W. Patureau, *Angew. Chem.* **2014**, 53, 3573-3577.
55. T. Yamamura, K. Suzuki, T. Yamaguchi, T. Nishiyama, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1997**, 70, 413-419.
56. T. Matulaitis, N. Kostiv, J. V. Grazulevicius, L. Peciulyte, J. Simokaitiene, V. Jankauskas, B. Luszczynska, J. Ulanski, *Dye Pigment* **2016**, 127, 45-58.
57. A. E. Tschitschibabin, *J. Fur Praktische Chemie* **1924**, 107, 122-128.
58. A. Hantzsch, *Chem. Ber.* **1881**, 14, 1637-1638.
59. J. J. Xia, G. W. Wang, *Synthesis* **2005**, 14, 2379-2383.
60. L. Xue, G. Cheng, R. Zhu, X. Cui, *RSC Adv.* **2017**, 7, 44009-44012.
61. X. Pan, Q. Liu, L. Chang, G. Yuan, *RSC Adv.* **2015**, 5, 51183-51187.
62. X. Wu, J. Zhang, S. Liu, Q. Gao, A. Wu, *Adv. Synth. Catal.* **2016**, 358, 218-225.
63. Y. Bai, L. Tang, H. Huang, G. J. Deng, *Org. Biomol. Chem.* **2015**, 13, 4404-4407.
64. M. N. Zhao, R. R. Hui, Z. H. Ren, Y. Y. Wang, Z. H. Guan, *Org. Lett.* **2014**, 16, 3082-3085.
65. X. Zhang, Z. Wang, K. Xu, Y. Feng, W. Zhao, X. Xu, Y. Yan, W. Yi, *Green Chem.* **2016**, 18, 2313-2316.
66. S. M. M. Elshafie, *J. Fur Praktische Chemie* **1982**, 324, 149-154.
67. S. Cacchi, G. Fabrizi, E. Filisti, *Org. Lett.* **2008**, 10, 2629-2632.
68. S. Karabiyikoglu, Y. Kelgokmen, M. Zora, *Tetrahedron* **2015**, 71, 4324-4333.
69. X. Xin, D. Wang, X. Li, B. Wan, *Tetrahedron* **2013**, 69, 10245-10248.
70. Y. F. Wang, S. Chiba, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, 131, 12570-12572.
71. J. L. Zhan, M. W. Wu, D. Wei, B. Y. Wei, Y. Jiang, W. Yu, B. Han, *ACS Catal.* **2019**, 9, 4179-4188.

72. J. Wu, W. Xu, Z. X. Yu, J. Wang, *J. Am. Chem. Soc* **2015**, *137*, 9489-9496.
73. J. B. Kyziol, *J. Heterocycl. Chem.* **1985**, *22*, 1301-1305.
74. M. L. Louillat, A. Biafora, F. Legros, F. W. Patureau, *Angew. Chem.* **2014**, *53*, 3505-3509.
75. J. B. Kyziol, Z. Daszkiewicz, *Tetrahedron* **1984**, *40*, 1857-1862.
76. H. J. Teuber, L. Vogel, *Chem. Ber.* **1970**, *103*, 3302-3318.
77. S. Chakraborty, G. Chattopadhyay, C. Saha, *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *50*, 91-98.
78. R. J. Pieters, I. Huc, J. Rebek, *Chem. Eur. J.* **1995**, *1*, 183-192.
79. A. Mouradzadegan, M. A. Mostafavi, M. R. Ganjali, *Kinet. Catal.* **2019**, *60*, 187-195.
80. L. Qi, R. Li, X. Yao, Q. Zhen, P. Ye, Y. Shao, J. Chen, *J. Org. Chem.* **2020**, *85*, 1097-1108.
81. Y. Hu, Q. Xia, S. Shanguan, X. Liu, Y. Hu, R. Sheng, *Molecules*, **2012**, *17*, 9683-9696.