

KAUNO TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Aušra Kizelevičiūtė

SKYLES TRANSPORTUOJANTYS ENAMINAI EFEKTYVIEMS
SAULĖS ELEMENTAMS KONSTRUOTI

Magistro baigiamasis darbas

Vadovas

Prof. Vytautas Getautis

Kaunas, 2016

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS
ORGANINĖS CHEMIJOS KATEDRA

TVIRTINU

Organinės chemijos katedros vedėjas

Prof. dr. Vytas Martynaitis

SKYLES TRANSPORTUOJANTYS ENAMINAI EFEKTYVIEMS
SAULĖS ELEMENTAMS KONSTRUOTI

Magistro baigiamasis darbas

Chemijos inžinerija (kodas 621H81004-2016)

Vadovas

Prof. Vytautas Getautis

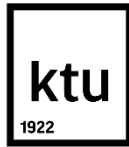
Recenzentas

Lekt. dr. Vida Buinauskaitė

Darbą atliko

Aušra Kizelevičiūtė

Kaunas, 2016



KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Aušra Kizelevičiūtė

Studijų programa Chemijos inžinerija (kodas 612H81004-2016)

Baigiamojo darbo „Skyles transportuojantys enaminai efektyviems saulės
elementams konstruoti“

AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA

2016 m. _____ mėn. __ d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano **Aušros Kizelevičiūtės** baigiamasis darbas tema „Skyles transportuojantys enaminai efektyviems saulės elementams konstruoti“ yra parašytas visiškai savarankiškai, o visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena darbo dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymu nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(studento vardas ir pavardė, įrašyti ranka)

(parašas)

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Tvirtinu:
Cheminės technologijos fakulteto dekanas
Prof. E.Valatka

Suderinta:
Organinės chemijos katedros vedėjas
prof. V. Martynaitis

Dekano įsakymas Nr. ST18-F-02-1
2016 m. balandžio mėn. 26 d.

2016 m. mėn. d.

MAGISTRO BAIGIAMOJO DARBO UŽDUOTIS

Išduota studentei **Aušrai Kizelevičiūtei**

1. Darbo tema: Skyles transportuojantys enaminai efektyviems saulės elementams konstruoti
2. Darbo tikslas ir uždaviniai:
 1. Susintetinti naujus enamino darinius saulės elementams ir suprojektuoti jų gamybos liniją.
 - 2.1. Susintetinti enaminus, turinčius karbazolo bei trifenilamino chromoforų.
 - 2.2. Išmatuoti šių enaminų optines bei fotoelektrines savybes (jonizacijos potencialą bei dreifinį judrį).
 - 2.3. Nustatyti terminį susintetintų medžiagų patvarumą.
 - 2.4. Įvertinti šių junginių pritaikymo galimybes saulės celių gamyboje.
 - 2.5. Suprojektuoti enaminių sintezės technologinę liniją.
3. Darbo sudėtinės dalys:
 - 3.1. Įvadas
 - 3.2. Literatūros apžvalga
 - 3.3. Medžiagos ir metodai
 - 3.4. Tiriamoji dalis
 - 3.5. Inžinerinė dalis
 - 3.6. Išvados
 - 3.7. Literatūros sarašas.

Užduoties išdavimo data 2015 m. balandžio mėn. 26 d.

Užbaigto darbo pateikimo terminas 2015 m. birželio 6 d.

Vadovas: prof. Vytautas Getautis
(vardas, pavardė)

(parašas, data)

Užduotį gavau: Aušra Kizelevičiūtė
(studento vardas, pavardė)

(parašas, data)

TURINYS

SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI	7
SANTRAUKA.....	8
SUMMARY.....	9
ĮVADAS.....	10
1. LITERATŪROS APŽVALGA	12
1.1. Saulės elementai ir jų rūšys	12
1.2. Gretzelio saulės elemento veikimo principas	14
1.3. Organinės medžiagos saulės elementuose	15
1.3.1. Organiniai dažikliai saulės elementuose	15
1.3.2. Krūvininkus transportuojančios medžiagos saulės elementuose	16
1.3.3. Enaminai.....	17
2. MEDŽIAGOS IR METODAI.....	25
2.1. Aparatūra	25
2.2. Eksperimentų aprašymas	28
3. TIRIAMOJI DALIS	38
3.1. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	38
3.1.1. Enaminų iš 3-amino-9-alkilkarbazolo bei 4-aminotrifetilamino sintezė.....	38
3.1.2. Enaminų iš 3,6-diamino alkilkarbazolo sintezė	42
3.1.3. Enaminų, turinčių karbazolo bei trifetilamino chromoforų, optiniai bei fotofizikiniai tyrimai	45
3.1.4. Terminė susintetintų enaminų analizė.....	47
3.1.5. 9-etil-3-{ <i>N,N</i> -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9 <i>H</i> -karbazolo (1) krūvininkų dreifinis judris	54
3.1.6. Saulės elemento konstravimas bei jo charakterizavimas	55
4. REKOMENDACIJOS	57
4.1. 9-etil-3-{ <i>N,N</i> -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9 <i>H</i> -karbazolo (1) gamybos įrenginiai ir medžiagos	57

4.2. Siūloma periodinio proceso technologinė schema	58
IŠVADOS	61
PADĖKA	62
LITERATŪROS SĄRAŠAS.....	63

SUTRUMPINIMAI IR PAAIŠKINIMAI

Ar – aromatika

CDCl_3 – deuteriuotas chloroformas

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

d – dubletas

DMSO- d_6 – deuteriuotas dimetilsulfoksidas

DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija

FF – užpildo faktorius

^1H BMR – vandenilio ^1H branduolių magnetinis rezonansas

Ht – heterociklas

HTM-1 – skyles transportuojanti medžiaga

I_p – jonizacijos potencialas

IR – infraraudonoji spektroskopija

J_{sc} – trumpo jungimo srovės tankis

KSR – (+/-) kamparo-10-sulfonrūgštis

kv. – kvatrupletas

m – multipletas

NIR – artimoji infraraudonoji spinduliuotė

OLED – organinis šviesos diodas

pl – platus

s – singletas

SE – saulės elementas

Spiro-OMeTAD – 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas

t – tripletas

T – temperatūra

THF – tetrahidrofuranas

T_s – stiklėjimo temperatūra

UV – ultravioletinis

V_{oc} – atviros grandinės įtampa

λ – bangos ilgis

μ – dreifinis judris

η – elemento efektyvumas

SANTRAUKA

Magistro baigiamojo darbo tema – skylės transportuojantys enaminai efektyviems saulės elementams konstruoti. Šio darbo tikslas – susintetinti karbazolo ir trifenilamino chromoforų turinčius enaminius ir įvertinti jų pritaikymą saulės elementų gamyboje. Tiksliniai junginiai buvo gauti 3-amino- ir 3,6-diamino-9-alkilkarbazolus bei 4-aminotrifenilaminą kondensuojant su 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu tolueno virimo temperatūroje, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui (+/-) kamparo-10-sulfonrūgščiai.

Diferencine skenuojamąja kalorimetrija ištyrus susintetintų enaminų termines savybes buvo nustatyta, kad tiksliniai produktai gauti iš 3,6-diaminokarbazolų linkę kristalintis ir morfologinis stabilumas yra žemas. Tuo tarpu enamimai gauti iš 3-aminokarbazolo alkildarinių turi metastabilią stiklišką būseną. Ilgėjant juose alifatinei grandinei stiklėjimo temperatūra mažėja. Trifenilamino chromoforą turintis enaminas pasižymi polimorfizmu, bet jis yra molekulinis stiklas. Termogravimetrinė analizė parodė, kad visi susintetinti enamimai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu, 5% masės mažėjimo temperatūros yra 370 – 397 °C intervale.

Tyrimai parodė, kad jonizacijos potencialą mažina metoksigrupių buvimas molekulėje, tačiau alkilinės grupės ir jų vieta chromofore didesnės įtakos I_p vertei neturi. Kiek netikėta, kad diamino karbazolų dariniai turi tokias pat I_p vertes (~5,0 eV) kaip ir jų monoanalogai. Visų susintetintų enaminų jonizacijos potencialų vertės parodė, kad jos yra palankios skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose.

Panaudojus puikiai skylės transportuojantį 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]a -mino}-9*H*-karbazolą buvo sukonstruotas saulės elementas, kurio Saulės elektromagnetinės spinduliuotės transformavimo į elektrą efektyvumas viršijo 15 %. Darbe suprojektuota šio organinio fotopulsaidininkio sintezės technologijos linija.

SUMMARY

The topic for the Master's thesis is "Hole transporting enamines for efficient solar cells". The purpose of this work – was synthesis of the enamines containing carbazole and triphenylamine chromophores and assesment of their application in solar cell production. The target compounds were obtained from 3-amino- and 3,6-diamino-9-alkylcarbazoles and 4-aminotriphenylamine during condensation reaction with 2,2-bis(4-methoxyphenyl)acetaldehyde in toluene under reflux, in the presence of (+/-) camphor-10-sulfonicacid.

Thermal properties of the enamines were investigated by differential scanning calorimetry. Target compounds obtained from 3,6-diaminocarbazole tend to crystallize and their morphological stability is low. Whereas, enamines obtained from 3-aminocarbazole derivatives have metastable glassy state. When aliphatic chain legthens, the glass transition temperature decreases. Enamine bearing triphenylamine chromophore is characteristic of polymorphism, but it is a molecular glass. Thermogravimetric analysis has shown, that all synthesized enamines exhibit high thermal stability, the 5% mass loss is in 370 – 397 °C range.

Studies have shown, that molecules with methoxy groups reduce ionization potential (I_p), however alkyl groups and their position in the chromophore do not influence significantly the I_p value. It was quite unexpected, that diaminocarbazole derivatives have the same I_p value (~5,0 eV) as the one for their monoanalogues. Ionization potential values of all synthesized enamines indicate, that these compounds can be used as hole transporting materials in perovskite solar cells.

A solar cell was built using one of the synthesized hole transporting materials, 9-ethyl-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-methoxyphenyl)vinyl]amino}-9*H*-carbazole. The conversion efficiency of solar energy into electric power exceeded 15%. The technological line for the industrial production of this organic photoconductor was designed.

ĮVADAS

Visame pasaulyje energijos poreikis tik didėja, todėl vis labiau ieškoma alternatyvų, galinčių pakeisti tradicinius energijos šaltinius į draugiškesnius žmonijai ir aplinkai.

Pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje pastebimas ypatingas susidomėjimas atsinaujinančiais energijos šaltiniais. Pats galingiausias jų – Saulė. Į mūsų planetą kiekvieną valandą Saulė išspinduliuoja tiek energijos, kiek žmonija sunaudoja per vienerius metus [1]. Taigi, tinkamai išstobulinius saulės elementus (toliau – SE), būtų galima patenkinti visos žmonijos energijos poreikį. Veiksmingos ir ekonomiškos šviesą į elektrą konvertuojančios technologijos padėtų taupyti pinigus, energiją, sumažintų gamtos taršą. Iki 2004 metų apie 90% tokių SE buvo gaminami naudojant monokristalinį ir polikristalinį silicį [1], tačiau šie elementai turi keletą trūkumų:

- Didelis pagrindinės žaliavos silicio poreikis sukelia tiekimo problemų;
- Saulės spinduliai turi kontaktuoti su elemento paviršiumi, todėl bet kokie trukdžiai tarp SE ir Saulės (debesys, šešėliai) sumažina generuojamą elektros energijos kiekį;
- silicio gamybai bei SE konstravimui svarbu turėti švarą užtikrinančias patalpas, skirtas puslaidininkinių medžiagų apdorojimui. Tai didina bendras gamybos išlaidas;
- silicio sluoksnių gamybai naudojamos brangios technologijos (aukšta temperatūra, gilus vakuumas);
- maksimalus SE (silicio) efektyvumas teoriškai siekia tik 30%.

Tobulėjant technologijoms, puslaidininkių rinką užvaldo organiniai puslaidininkiai. Šie tyrimai vyksta itin sparčiai, nes nustačius fotolaidumą poli(*N*-vinilkarbazole) (2) atsirado galimybė organines medžiagas pritaikyti optoelektronikoje. Tokios medžiagos gali būti naudojamos elektrofotografijai, organinių šviesos diodų (toliau – OLED) technologijai, fotovoltiniams elementams, lauko tranzistoriams ir kitiems puslaidininkių prietaisams (3).

Organinių puslaidininkių privalumai:

- Nesudėtinga ir pigi sintezė;
- chemiškai lengvai galima keisti medžiagos savybes, siekiant jas optimizuoti;
- platus organinių medžiagų pasirinkimas;
- organiniai sluoksniai formuojami pigia padengimo technologija.

Darbo tikslas buvo susintetinti naujus enamino darinius saulės elementams ir suprojektuoti jų gamybos liniją.

Šio darbo uždaviniai:

- 1) susintetinti enaminus, turinčius karbazolo bei trifenilamino chromoforų;
- 2) išmatuoti šių enaminų optines bei fotoelektrines savybes (jonizacijos potencialą bei dreifinį judrį);
- 3) nustatyti terminį susintetintų medžiagų patvarumą;
- 4) įvertinti šių junginių pritaikymo galimybes saulės celių gamyboje;
- 5) suprojektuoti enaminų sintezės technologinę liniją.

1. LITERATŪROS APŽVALGA

1.1. Saulės elementai ir jų rūšys

SE – įrenginys, keičiantis Saulės šviesos energiją į elektros energiją, o jo veikimas pagrįstas fotovoltiniu reiškiniu puslaidininkyje. Pagrindinės tokio įrenginio funkcijos yra krūvininkų (elektronų ir skylių) fotogeneracija šviesą absorbuojančioje medžiagoje ir krūvininkų išsiskyrimas, nukreipiant juos laidaus kontakto link, kuris perduoda elektros energiją į tinklą [4].

SE privalumai:

- Kitaip nei dujos, kietas kuras ar naftos produktai neteršia aplinkos;
- SE generuojama energija yra nemokama;
- SE nereikalauja daug priežiūros;
- šviesos energiją kuriančius SE galima įrengti visuose objektuose, kuriuose naudojama elektros energija.

Ilgą laiką fotovoltiniams elementams tirti ir praktiškai pritaikyti buvo naudojamos tik neorganinės kilmės medžiagos, tačiau atlikus nesudėtingus cheminės sandaros ar tarpmolekulinės sąveikos pokyčius organiniams junginiams, pastarųjų sluoksniams suteikiamos reikalingos optoelektrinės savybės. Šiuo metu stebima mokslinių tyrimų vystymosi gausa, panaudojant organinius puslaidininkius SE gamyboje.

SE rūšys:

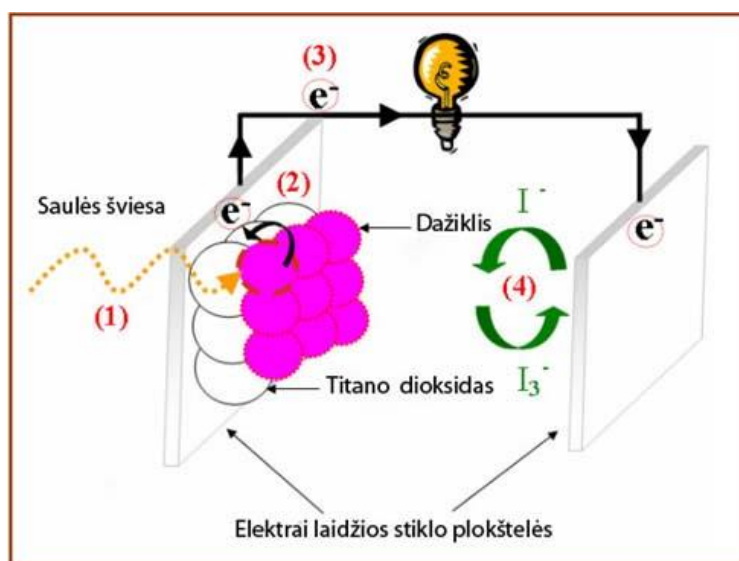
- **Monokristalinio silicio saulės elementai.** Ilgą laiką jie sudarė apie trečdalį visų gaminamų SE. Populiariausias – Čochralskio (Czochralski) metodas, kai monokristalas lėtai traukiamas iš išlydyto silicio. Trūkumai: brangus ir daug energijos reikalaujantis gamybos būdas, lieka nemažai deguonies priemaišų, pakankamai lėtas silicio kristalo augimo greitis [5].
- **Polikristalinio silicio saulės elementai.** Polikristalinė medžiaga yra sudaryta iš daugelio įvairaus dydžio ir formos kristalų, nevienodai orientuotų vienas kito atžvilgiu. Tačiau polikristalinis silicis turi daugiau priemaišų, o tai lemia mažesnę krūvininkų gyvavimo trukmę, taigi ir mažesnę efektyvumą lyginant su monokristalinio silicio saulės elementais. Tačiau šiuo metu tai patys populiariausi saulės elementai – jie sudaro apie pusę visų rūšių SE [6].

- **Amorfinio hidrogenizuoto silicio (a-Si:H) saulės elementai.** Tai silicio ir vandenilio mišinys, kur H_2 , priklausomai nuo gamybos sąlygų, sudaro apie 2-20 %. Gerokai pigesnė gamyba, paprastesnė gamybos technologija bei galimybė gaminti didelio ploto elementus rodė jų perspektyvumą. Netikėta buvo tai, kad ši medžiaga, priešingai negu amorfinis silicis, yra jautri priemaišų legiravimui, pasižymėjo dideliu fotojautriu ir artimu vienetui kvantiniu našumu. Amorfinio silicio veikimo efektyvumas ~8 %, tačiau su laiku jie degraduoja, nes ilgai šviečiant susidaro nauji neįsotinti ryšiai [1].
- **Mikrokristalinio hidrogenizuoto silicio saulės elementai.** Didesnis nei 15% efektyvumas buvo pasiektas nuosekliai sujungus amorfinį ir mikrokristalinį silicį [6]. Trūkumas tas, kad tarp granuliu esantys defektai mažina elemento gyvavimo trukmę.
- **CIS, CIGS saulės elementai.** CIS – tai kristalinių $CuInSe_2$ ar $CuInS_2$ ir CdS plonų sluoksnių heterosandūra. CIGS SE pagrindas yra vario-indžio-galio-disulfoselenidas ($Cu(In,Ga)(SSe)_2$). Pasiiektas didelis SE naudingumo koeficientas 19,5 %, elementus galima gaminti ant lanksčių padėklų, ilgalaikis jų stabilumas, santykinai pigi gamyba. Trūkumai: riboti indžio ištekliai, CdS toksiškumas [1].
- **Organiniai saulės elementai.** Palyginus su kristalinių neorganinių medžiagų galimybėmis, organinės medžiagos turėtų būti netinkamos, tačiau jau pasiektas ~11 % efektyvumas, kuris parodė jų perspektyvumą. Pirmas organinis elementas buvo vienasluoksnė medžiaga tarp metalinių elektrodų su skirtingais išlaisvinimo darbais, tačiau didesnis efektyvumas yra dvisluoksniuose elementuose, kurie sudaryti iš elektroninės ir skylinės pernašos medžiagų [1]. Vienas iš privalumų yra paprasta ir pigi gamyba, galima chemiškai lengvai keisti medžiagos savybes. Trūkumai – mažas elemento efektyvumas, ne visos molekulės tirpsta įprastuose tirpikliuose.
- **Gretzelio saulės elementai (hibridiniai saulės elementai).** Ypač didelį susidomėjimą kelia dažikliais aktyvuoti SE^1 , kuriuos pirmasis aprašė Šveicarijos mokslininkas Gretzelis (M.Grätzel) [7]. Jų gamybos technologija gana paprasta, sintezė pigi, o elemento efektyvumas nepriklauso nuo apšvietimo intensyvumo. Taip pat ploni organinių junginių sluoksniai gali būti lengvai padengti dideliais plotais ant plastiko lakštų, užpurškiant ar atspausdinant SE sudėtines medžiagas.

¹ angl. dye-sensitized solar cells (DSSC).

1.2. Gretzelio saulės elemento veikimo principas

Šiuo metu tai yra pirmaujanti fotoelektros alternatyva silicio pagrindu gaunamų SE technologijai dėl mažų kainų ir didelio efektyvumo. Klasikinę Gretzelio saulės celę (**1.1. pav.**) sudaro dvi elektrai laidžios stiklo plokštelės, tarpas tarp jų užpildomas skystu jodido elektrolitu ir sistema sujungiama į grandinę [1]. Tipiniame Gretzelio SE ant alavo oksidu (SnO_2) padengtos stiklo plokštelės (anodo) suformuojamas plonas, porėtas titano dioksido (TiO_2) sluoksnis kuris padengiamas šviesą absorbuojančiu organiniu rutenio komplekso dažikliu. Kita elemento stiklo plokštelė (katodas) padengiama plonu platinos sluoksniu.



1.1. pav. Gretzelio saulės elemento sandara ir veikimo schema

Saulės šviesa patenka į elementą (1) pro skaidrią stiklo plokštelę. Arčiausiai stiklo plokštelės paviršiaus esantis TiO_2 (2) absorbuoja tik mažą dalį Saulės šviesos, todėl pakankamai energijos turintys fotonai pasiekia didelę šviesos absorbciją pasižymintį organinį dažiklį. Čia fotonas absorbuojamas sužadinant dažiklio molekulę ir elektronui peršokant iš dažiklio į TiO_2 nanodalelių sluoksnį, kur difuzijos būdu elektronas pasiekia elektrai laidų pagrindą, o iš šio – elektros grandine (3) keliauja į katodą. Katodo redukcijos metu elektronas atiduodamas į ciklą per jodido elektrolitą (4): jodidui (3I^-) atidavus trūkstamą elektroną dažikliui ir oksidavusis iki trijodido (I_3^-), pastarasis atgal redukuojasi prisijungdamas grandine atkeliavusį elektroną iš katodo. Po šių reakcijų visos medžiagos dalyvaujančios Saulės šviesos konvertavime į elektros energiją, gražinamas į pradinę būseną ir ciklas vėl kartojasi.

Šiuolaikiniuose Gretzelio SE skystas elektrolitas keičiamas teigiamus krūvininkus transportuojančiomis kietos būsenos organinėmis medžiagomis.

1.3. Organinės medžiagos saulės elementuose

Kaip jau paminėta ankstesniame skyriuje, aptariant Gretzelio SE veikimo principinę schemą, organinės medžiagos, kurios naudojamos šiuose elementuose atlieka krūvininkų generavimo (dažikliai) bei transportavimo (skyles transportuojančios medžiagos) vaidmenį.

1.3.1. Organiniai dažikliai saulės elementuose

Remiantis jau susintetintų dažiklių struktūromis ir jų savybėmis, galima išskirti būtinus reikalavimus, kuriuos turi atitikti dažikliai, naudojami saulės celių technologijoje [8]:

- Dažiklių molekulės privalo turėti funkcinę grupę, kurios pagalba sudarytų kovalentinį ryšį ir taip užtikrintų gerą elektronų pernašą, adsorbavusią ant TiO_2 paviršiaus. Dažniausiai tai $-\text{COOH}$, $-\text{SO}_3\text{H}$, $-\text{PO}_3\text{H}_2$, $-\text{OH}$ funkcinės grupės;
- Dažiklis turi pasižymėti ypatingu fotostabilumu bei atsparumu oksidacijos-redukcijos reakcijoms;
- Dažiklis privalo turėti didelį dipolio momentą, užtikrinantį pakankamą krūvininkų atskyrimą;
- Dažiklis turi pasižymėti kiek įmanoma platesniu regimosios šviesos (380-700 nm) ir artimosios infraraudonosios (NIR) spinduliuotės (iki 1000 nm) absorbcija.

Deja, žinoma tik keletas dažiklių klasių, kaip cianininiai, ftalocianininiai, kvadrato rūgšties dariniai (squarylium), kurių adsorbcijos maksimumas yra apie 700 nm.

1.3.2. Krūvininkus transportuojančios medžiagos saulės elementuose

Tam, kad vyktų skylių pernešimas molekulėje turi būti donorinių grupių. Skyliniu laidumu pasižymi organiniai junginiai, turintys ryškų elektrodonorinį pobūdį, t.y. medžiagos su žemu jonizacijos potencialu. Paprastai tai pasiekama į organinį junginį įvedant funkcines grupes su maža jonizacijos potencialo verte [8].

Geram organiniam puslaidininkui būtinos šios savybės: aukštas krūvininkų dreifinis judris, tinkamas jonizacijos potencialas, elektrocheminis stabilumas, geros plevėdaros savybės, terminis ir morfologinis stabilumas. Gauti junginių pasižymintį visomis išvardintomis savybėmis yra labai sudėtinga. Dažnai junginiai, turintys puikias krūvininkų judrio charakteristikas, linkę rekristalizuotis iš amorfinių sluoksnių, o tai parodo, kad jie morfologiškai nestabilūs. Polimeriniai puslaidininkiai pakankamai stabilūs, tačiau nepasižymi aukštu krūvininkų dreifiniu judrumu. Tuo tarpu, organiniai junginiai su polimero priedu, pasižymi geresnėmis amorfinių plėvelių formavimo savybėmis ir mechaniniu atsparumu, lyginant su molekulinėmis stiklo plėvelėmis [9].

Pagal struktūrą organinius puslaidininkius skirstome į polimerus, mažamolekulinius junginius ir kietuosius tirpalus (mažamolekulinių puslaidininkių ir inertiškų polimerų molekuliniai mišiniai). Organiniai mažamolekuliniai junginiai gali būti kristaliniai arba amorfiniai. Antra vertus, nemažai jų daliai būdingas polimorfizmas, t.y. jie gali egzistuoti tiek kristalinėje, tiek amorfinėje būsenoje [10].

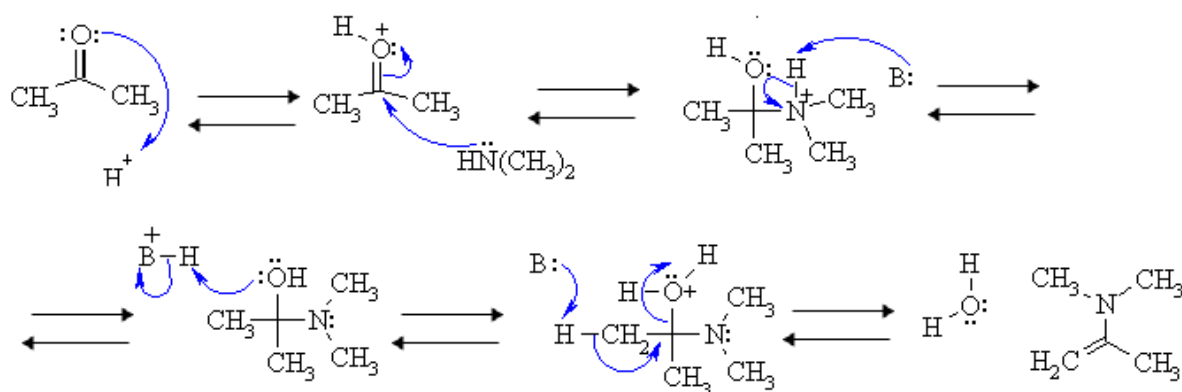
Tarp įvairių šiuose SE naudojamų skyles pernešančių medžiagų mažamolekuliniai organiniai *p*-tipo puslaidininkiai pasižymi geromis plevėdaros savybėmis, nedidele kaina ir galimybe lengvai reguliuoti savybes, keičiant junginio struktūrą. Tarp šios klasės medžiagų plačiausiai naudojamas 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas (toliau – Spiro-OMeTAD), o SE su šiuo skyliniu puslaidininkiu efektyvumas jau siekia 20% [11]. Tačiau yra žinoma, kad Spiro-OMeTAD turi tiek amorfinę, tiek kristalinę būseną ir yra linkęs kristalintis, tokiu būdu sumažindamas įrenginio efektyvumą ir tarnavimo laiką. Kitas šio puslaidininkio trūkumas – sudėtinga sintezė. Todėl naujų bei pigesnių krūvininkus transportuojančių junginių paieška yra labai aktuali.

Beveik visos skyles transportuojančios medžiagos savo cheminėje sandaroje turi pakeistas aromatinių aminių grupes [10]. Tai yra trifenilmetano, karbazolo, oksazolo, pirazolo, hidrazonų ir kt. dariniai. Hidrazonai plačiai naudojami elektrofotografijoje. Lyginant su kitais skyles

transportuojančiais junginiais hidrazonai turi privalumų: paprasta sintezė, nereikalaujanti brangių katalizatorių; junginiai pasižymi gera krūvių pernaša [12]. Panašūs į hidrazonus yra enamino junginiai, kurie neseniai pradėti tyrinėti plačiau, kaip efektyviai krūvius transportuojančios medžiagos [13].

1.3.3. Enaminai

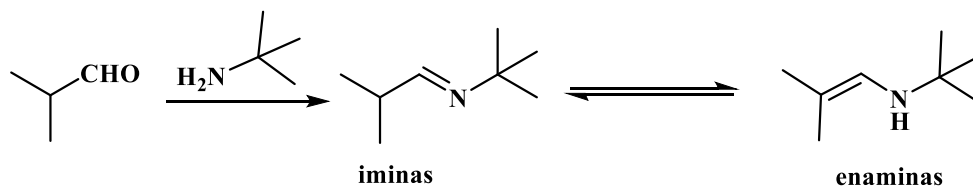
Enaminai savo sudėtyje turintys $-N-C=C$ grupę, gaunami grįžtamosios reakcijos metu, aldehidui arba ketonui reaguojant su aminu, pvz. antriniu aminu, esant rūgštiniam katalizatoriui (1.2. pav) [14]:



1.2. pav. Enamino gavimo schema

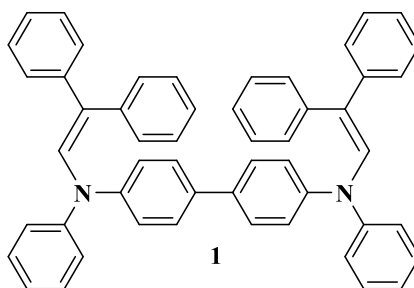
Pirmame enaminių sintezės etape vyksta protono perdavimas rūgštis-bazė. Karbonilinės grupės deguonies atomo protonizavimas suaktyvina pastarąjį atomą ir jis yra atakuojamas neutralaus antrinio amino nukleofilo, turinčio azoto atomą. Nukleofilinis azotas prisijungia prie elektrofilinės anglies π jungties elektronais, susidarant teigiamai įelektrintam deguoniui. Baze pašalinamas lengviausiai atskeliamas rūgštinis protonas, kuris neutralizuoja azoto teigiamą krūvį ir suformuoja karbonil-amino tarpinį produktą. Rūgštis-bazės sąveika $-OH$ grupę protonizuoja, susidarant $-OH_2^+$ jonui, kurie lengvai nuskeliami. Protono atplėšimas nuo gretimo C atomo suformuoja $C=C$ cheminį ryšį, išsiskiriant H_2O molekulei ir susidarant enaminiui [13].

Analogiškas būdas gauti enaminius yra naudojant pirminius aminorius ir netgi amoniaką. Pusiausvyra su imino izomeru įgaunama tik tuo atveju, jeigu pirminiai aminai turi tik vieną pakaitą (**1.3. pav**) [14].

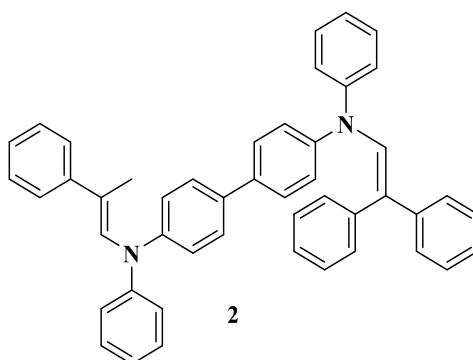


1.3. pav. Enamino gavimas naudojant pirminį aminą.

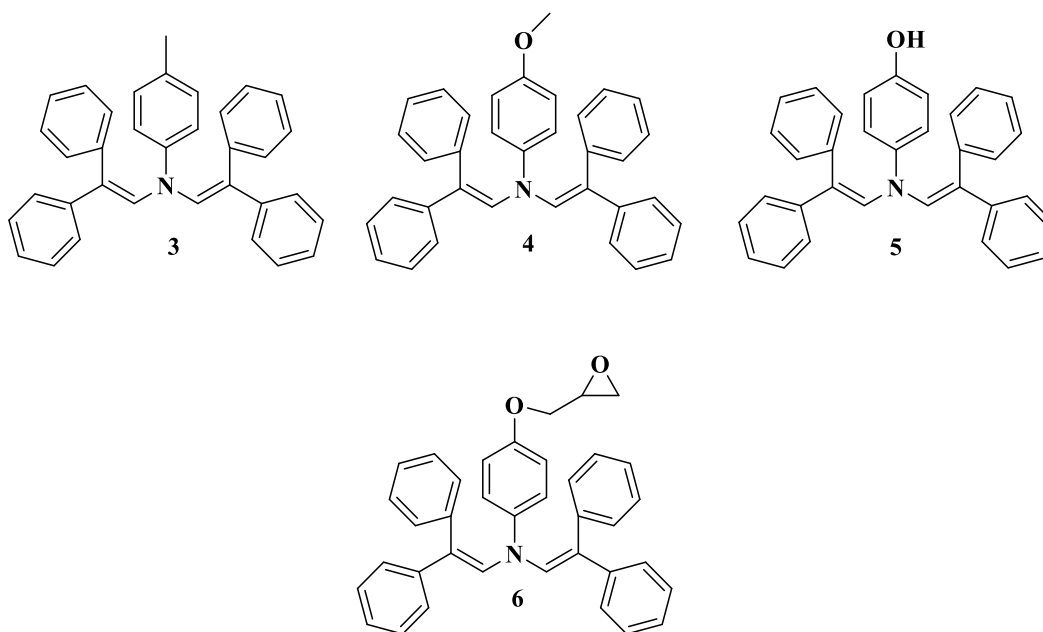
Sinicropi, J. ir kt., 1996 metais susintetino enamina **1**, difenilbenzidino reakcijoje su difenilacetaldehidu, kaip katalizatorių naudojant (+/-) kamparo-10-sulfonrūgštį (toliau – KSR). Taip pat buvo ištirtas junginio **1** kompozicijos su polistirenu dreifinis judris, kuris viršijo 10^{-3} $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ elektriniame lauke [15].



Borsenborger P.M. ir Weiss D.S. įrodė, kad enamino darinys **2** su polikarbonato priedu, skyles transportuoja greičiau negu analogiški arilamino ar hidrazono junginiai [16]. Jis pasižymi mažu dipolio momentu, kuris reikalingas geram skylių dreifiniam judriui.



Anilino pagrindu gautus enaminius susintetino Matoliukštytė A. su bendrakursiais KTU Polimerų chemijos katedroje [17]. Metoksi- **4**, hidroksilo- **5** ir epoksi-propilo- **6** grupes turintys junginiai pasižymėjo plačiu absorbcijos maksimumo juostos intervalu 284 - 381 nm. Lyginant su **3** junginiu, kurio absorbcijos maksimumas siekė 374 nm, poslinkiui ilgesnių bangų pusėn 7 nm, įtakos turėjo metoksigrupė.

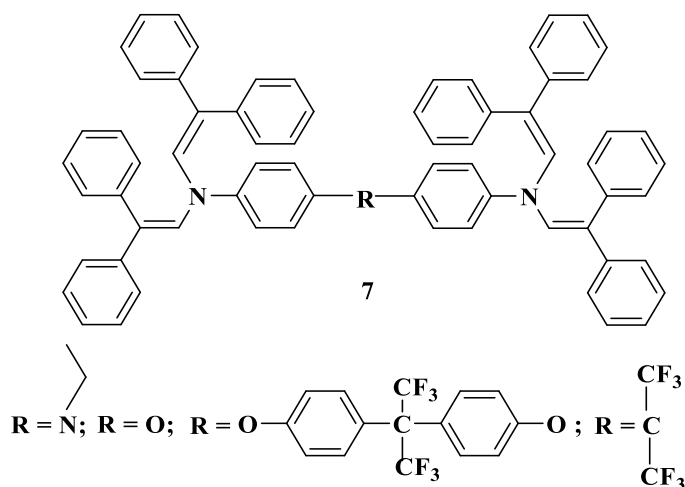


Šie junginiai - termiškai stabilūs, masės pokyčiai vyksta aukštesnėje nei 280 °C temperatūroje, kaitinat 10 °C/min greičiu. Atlikus diferencinę skenuojamąją kalorimetriją (toliau – DSK) junginiui **4**, pirmo kaitinimo metu kristalinis junginys lydėsi 183 °C temperatūroje, o auštant nesikristalino. Antras kaitinimas parodė stiklėjimo temperatūrą – 71 °C, po kurio sekė kristalinimasis 145 °C temperatūroje.

Išanalizavus šiuos *N,N*-bis(2,2-difenilvinil)anilino junginius, buvo padarytos išvados, kad aniline, *p*-padėtyje esantys fragmentai, stiklėjimo temperatūrai didelės įtakos neturi. Visi susintetinti junginiai, antro kaitinimo metu DSK buvo linkę kristalintis, tai parodo, kad jų, kaip molekulių stiklų morfologinis stabilumas yra pakankamai žemas. Tam įtakos gali turėti santykinai mažos junginių molekulinės masės ir žema stiklėjimo temperatūra. Atlikus amorfinių plonasluoksnių plėvelių elektronų fotoemisiją, nustatyti jonizacijos potencialai (I_p) **3** – 5,55, **4** – 5,45, **5** – 5,45 ir **6** – 5,46 eV. Gautos I_p vertės buvo artimos jau senai elektrofotografijos fotoreceptoriuose naudojamiems titanil-ftalocianino sluoksniams [18], perileno pigmentams [19],

ir bisazo pigmentams [20], kurių vertės 5,1-5,6 eV. Autoriai teigia, kad nesudėtingai gauti enamainai gali būti naudojami kaip krūvius transportuojančios medžiagos elektrofotografijoje.

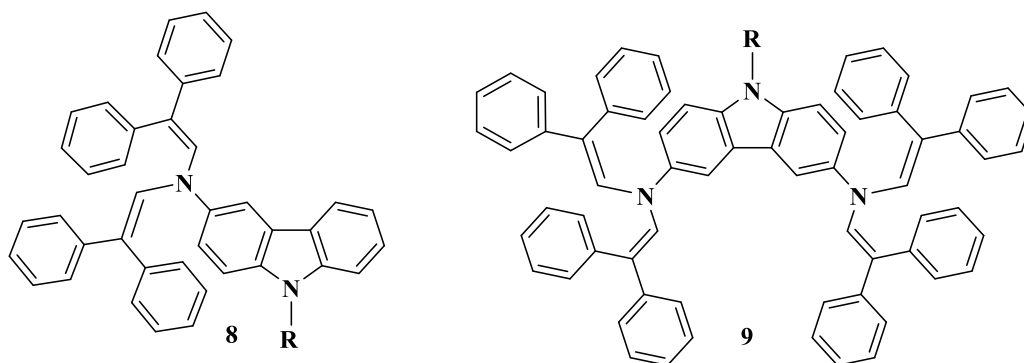
N,N-bis(2,2-difenilvinil)anilino junginių krūvių transportavimas buvo analizuojamas kietose polimerų tirpaluose. Nustatyta, kad **4** junginio teigiamųjų krūvininkų pernašos dreifinis judris 10^6 V/cm stiprio elektriniame lauke, 25 °C temperatūroje siekia 10^{-4} cm²/V·s. Tai gan aukštas rodiklis amorfiniams fotopulsaidininkiams. 2007 metais enamainai **7** buvo susintetinti kondensacijos reakcijos metu tolueno ir tetrahidrofurano (toliau – THF) mišinyje, atitinkamus diaminus, gautus daugiapakopių reakcijų metu iš 4-nitroanilino ir 4-nitrochlorbenzeno, veikiant 2,2-difenilacetaldehidu ir dalyvaujant katalizatoriui KSR [21].



Naujų medžiagų struktūra buvo patvirtinta masių spektrometrijos, ¹H bei ¹³C branduolių spektrinės analizės (toliau – BMR) metodais. Junginiai, kambario temperatūroje, buvo tirpūs acetone, chloroforme, dichlormetane ir kituose chlorintuose tirpikliuose. Susintetinti enamainai pasižymi terminiu stabilumu, skyla aukštesnėje nei 390 °C temperatūroje. Stiklėjimo temperatūra yra intervale 135-154 °C. Tokie parametrai leidžia šiuos junginius naudoti kaip skylių transportines medžiagas optoelektriniuose prietaisuose. Jonizacijos potencialas svyruoja nuo 5,12 iki 5,70 eV. Tai parodo, kad junginiai turi platų pritaikymo diapozoną.

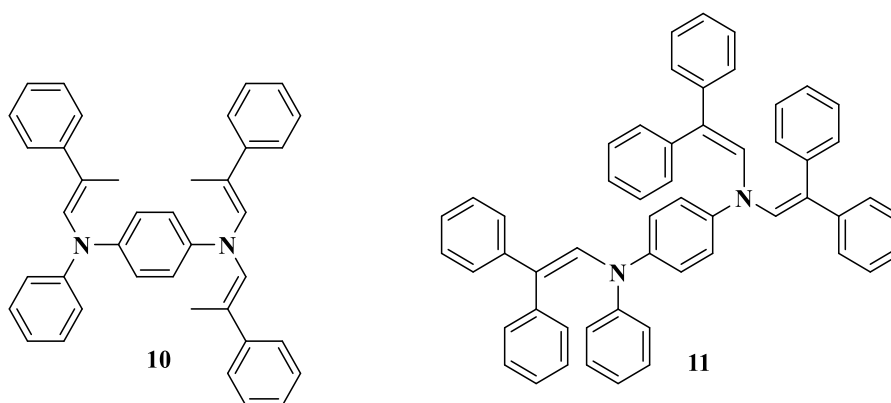
Puodžiukynaitė E. su kolegomis [22] susintetino enaminius **8**, **9**. Šie junginiai parodė aukštą terminį stabilumą, kuris pagrįstas masės mažėjimu aukštesnėje nei 370 °C temperatūroje. Tai yra žymiai didesnis terminis stabilumas negu anksčiau naudotų karbazolo pagrindu gautų hidrazonų, kurie yra žinomi kaip efektyvūs *p*-tipo puslaidininkiai [23]. Taip pat DSK kaitinimų metu, buvo

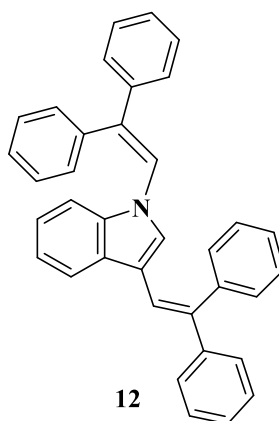
nustatyta tik junginių stiklėjimo temperatūra 83-126 °C laipsnių intervale. Daroma išvada, kad jie yra molekuliniai stiklai.



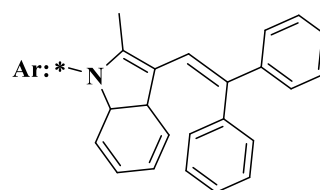
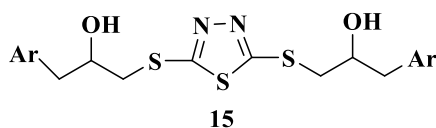
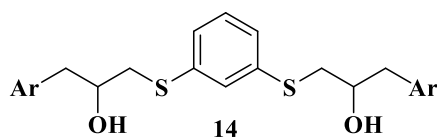
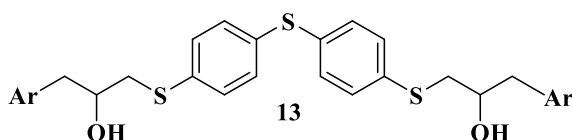
R = C₄H₉ (8 a); C₆H₁₃ (8 b); CH₂CH(C₂H₅)C₄H₉ (8 c, 9 a); C₁₀H₂₁ (9 b)

Paspirgelytė R., Grigalevičius S., Gražulevičius J.V., ir kiti bendrautoriai, 2010 metais, susintetino indolo ir fenilendiamino fragmentus turinčius enaminius [24]. Šie junginiai yra vidutinio terminio stabilumo, masės pokyčiai užregistruoti aukštesnėje nei 290 °C temperatūroje. Išanalizavus DSK termogramas, nustatyta, kad kristalinis junginys **11** lydosi 220 °C temperatūroje, o antro kaitinimo metu užregistruota stiklėjimo 108 °C temperatūra. Tuo tarpu junginys **12** lydėsi 138 °C temperatūroje pirmojo kaitinimo metu, o bandiniui atšalus susiformavo molekulinis stiklas 37 °C stiklėjimo temperatūroje. Rentgeno spinduliuotės spektrinė analizė patvirtino, kad enaminas **12** kambario temperatūroje yra stabilios amorfinės struktūros.





Įdomu yra tai, kad DSK analizės dviejų kaitinimų metu amorfiniuose junginiuose **10**, **13**, **14** ir **15**, buvo matomos tik stiklėjimo temperatūros 59 °C (**10**), 71 °C (**13**), 46 °C (**14**), 80 °C (**15**). Šios terminės savybės tik patvirtino, kad šiuos junginius būtų galima naudoti stabilioms amorfinėms plėvelėms.



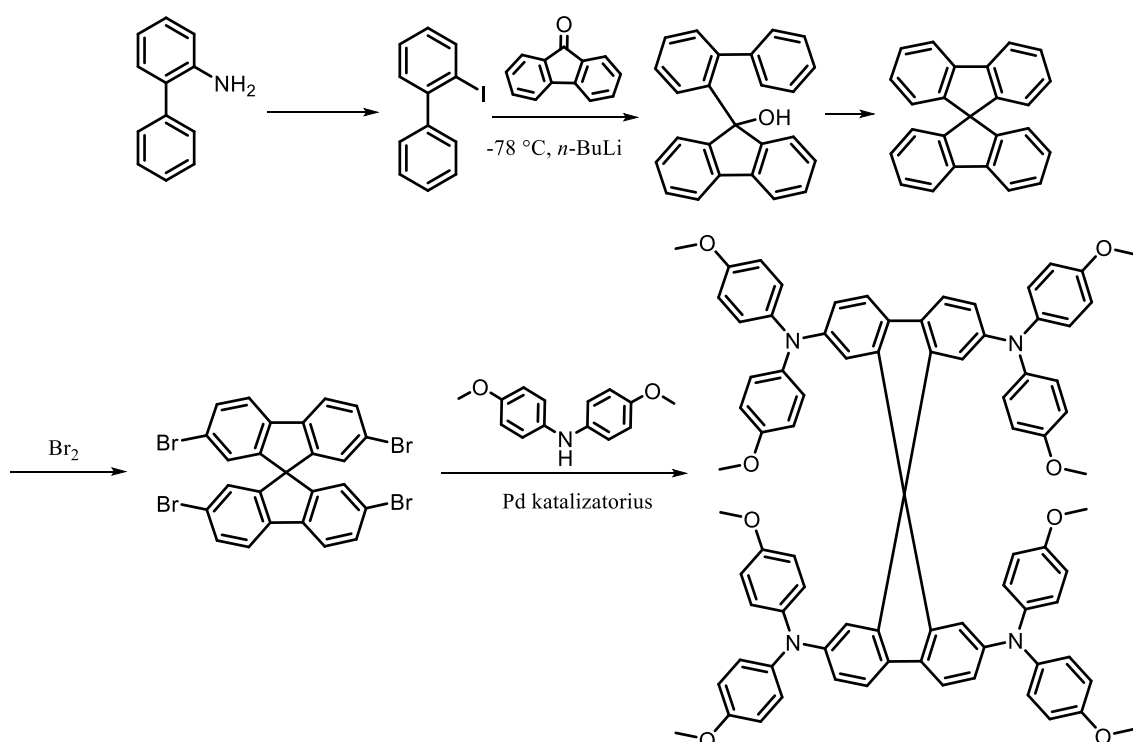
Jonizacijos potencialo vertės junginių **10** - **15** buvo intervale 5,26 - 5,6 eV. I_p vertės **14** ir **15** junginių labai artimos. Galima teigti, kad 3-(2,2-difenilvinil)indolilfragmentas, turi didžiausią įtaką šių junginių fotoelektrinėms savybėms. Junginio **13** potencialas nežymiai aukštesnis, galimai dėl bisbenzentiolio fragmento įtakos.

Junginiai **10** - **15** buvo testuojami OLED technologijoje. Enaminai turintys indolo fragmentą parodė geriausią OLED prietaiso efektyvumą [24].

Literatūros apžvalgoje pateikta įvairių skyles transportuojančių enamino darinių pavyzdžių. Atliekami intensyvūs tyrimai, norint pagerinti šių medžiagų termines ir fotoelektrines savybes, lemiančias įvairių optoelektrinių prietaisų efektyvumą, tačiau kol kas visiškai nėra informacijos apie šių organinių fotopulsaidininkų panaudojimą saulės celėse.

Buvo pažymėta, kad išskirtinė šių organinių fotopulsaidininkų savybė – puiki teigiamų krūvininkų pernaša, siekianti net $5 \cdot 10^{-2} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [21]. Nepaisant to, konkrečių duomenų apie šios klasės medžiagų panaudojimą saulės elementuose nėra. Iki šiol dėmesys buvo sutelktas į organinius fotoreceptorius bei šviesos diodus [3], suprantant juose organinių junginių svarbumą krūvių pernašai.

Šiuo metu efektyvių saulės elementų konstravimui bei *p*-tipo organinio fotopulsaidininkio pritaikymui šiuose elementuose, plačiausiai naudojamas spirofluoreno darinys spiro-OMeTAD, turintis metoksigrupes, kurios užtikrina reikiamus pulsaidininkui energetinius lygmenis [11]. Deja, šio fotopulsaidininkio sintezė yra ilgas bei sudėtingas procesas [25] (**1.4. pav.**), kuris smarkiai nulemia šios medžiagos didelę kainą [26].



1.4.pav. Spiro-OMeTAD sintezė

Tad naujų ir pigesnių puslaidininkių, transportuojančių skyles, paieška išlieka aktuali uždaviniu. Atsižvelgiant į tai bei enaminų sintezės paprastumą, šio darbo tikslas - susintetinti karbazolo bei trifenilamino chromoforų turinčius naujus enaminus, ištirti jų fizikines bei optoelektronines savybes ir patikrinti jų pritaikomumą saulės elementuose, bei suprojektuoti vieno iš junginių sintezės technologinę liniją.

2. MEDŽIAGOS IR METODAI

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Protonų magnetinio rezonanso (^1H , ^{13}C BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III 700 MHz spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu ^1H BMR panaudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). spektrinė analizė atlikta deuteriuoto chloroformo (CDCl_3) tirpale ir deuteriuotame dimetilsulfoksido ($\text{DMSO-}d_6$).

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta „Exeter Analytical CE-440“ aparatu KTU Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedros mikroanalizės laboratorijoje (dr. B. Barvainienė).

Jonizacijos potencialo (I_p) nustatymas

Fizikiniai matavimai buvo atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakulteto, Kieto kūno katedroje (dr. V. Gaidelis, dr. V. Jankauskas ir kt.).

I_p buvo nustatomas elektronų fotoemisijos metodu, eksperimentą atliekant oro atmosferoje. Bandiniai buvo ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą THF liejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Buvo naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galingumas $\sim 5 \cdot 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa (-330V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t.y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas ~ 25 pF, ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės I priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$: Nubraižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapoliuojant į $h\nu$ ašį randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Krūvininkų dreifinio judrio (μ) matavimai

Dreifinis krūvininkų judris nustatomas lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą THF paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Bandinys liejamas iš grynios medžiagos tirpalo arba iš mišinio su inertiniu polimeru (bisfenolio-Z polikarbonatu) masių santykiu 1:1 tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80°C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10 μm .

Dreifinis skylių judris (μh) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0,5 \div 1 \cdot 10^6$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriama vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda=337$ nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas sudaro tik 1-5 % pradinio potencialo prieš apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą dU/dt . Lėkio laikas t_l bandiniams su tiriamąja medžiaga nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje. Kitais atvejais, kai srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Dreifinis krūvininkų judris skaičiuojamas pagal formulę $\mu=d^2/U_0 t_l$, kur d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

Saulės elemento konstravimo ir charakteristikų nustatymas

Prietaisas buvo pagamintas remiantis aprašyta technologija [27]. Saulės celė buvo gaminama ant NSG10 stiklo ir 30 – 50 nm storio TiO_2 sluoksnio, kuris buvo pagamintas purškiamos pirolizės būdu [28]. TiO_2 (150 mg 30 NRD Dyesol pastos 1 ml etanolio) sluoksnis sukamas 20 s (5000 rpm, 2000 rpm/s) ir kaitinamas 500 °C temperatūroje, 15 min. 1,1 M PbI_2/MAI (1:1) sluoksnis dimetilsulfoksido gaunamas kaip aprašyta [28], naudojant chlorbenzeną kaip antitirpiklį. Perovskito sluoksnis liejamas azoto aplinkoje.

Skylių transportinės medžiagos 1 sluoksnis liejimo būdu gaunamas chlorbenzeno tirpale (28,9 mg ir 400 μl , 30 mmol) naudojant LiTFSI (3,5 μl iš 520 mg/ml iš acetonitrilo tirpalo), TBP (11,5 μl) ir Co(II)TFSI (gamintas laboratorijoje [29], 10 mol%, 4,4 μl iš 40 mg/ml acetonitrilo tirpalo). Spiro-OMeTAD sluoksnis liejamas iš chlorbenzeno tirpalo (28,9 mg/400 μl , 60 mmol) naudojant LiTFSI (7,0 μl iš 520 mg/ml iš acetonitrilo tirpalo), TBP (11,5 μl) ir Co(II)TFSI (gamintas laboratorijoje, 10 mol%, 8,8 μl iš 40 mg/ml acetonitrilo tirpalo). Liejimo-sukimo

sąlygos visiems junginiams vienodos: greitis – 4000 rpm, laikas – 20 s. Galiausiai, užgarinamas aukso elektrodas (90 nm).

Saulės celės buvo matuojamos prie 450 W ksenono šviesos šaltinio (Oriel), esant 100 mW/cm² apšvietimui. „A Schott K113 Tempax“ filtras (Präzisions Glas & Optik GmbH) buvo naudojamas sumažinti spektrinius neatitikimus tarp AM1.5G ir imituoto apšvietimo ~ 4% 350-750 nm bangos ilgyje. Fotovoltinės charakteristikos (J/V) nustatytos Keithley 2400 aparatu.

Termogravimetrija (TG)

Termogravimetrinėje analizėje masės pokyčiai nustatomi analiziniu tikslumu svarstyklėmis. Bandinys dedamas į laikiklį, kuris remiasi į svarstyklių petį. Elektrinė krosnis šildoma taip, kad temperatūra kiltų tolygiai. Bandinio masės pokytis, susijęs su šildymo trukme arba temperatūra (esant tiesiniam temperatūros kėlimui), registruojamas automatiškai. Masės matavimo tikslumas priklauso nuo svarstyklių tipo ir sudaro apie 0,5 %.

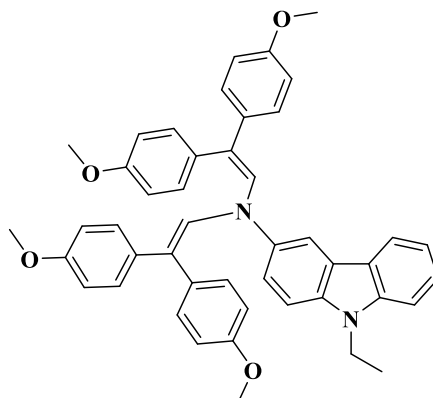
Ultravioletinės spinduliuotės ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

Bandinių tirpalų THF (10^{-4} mol/l) šviesos sugerties spektrai regimosios ir ultravioletinės spinduliuotės dalyse užrašyti „Perkin Elmer Lambda 35 UV/VIS“ spektrofotometru. Spektrų registracijos greitis 2 nm/s. Tirpalo sluoksnio storis $d = 1$ mm. Difrakcinės gardelės plyšio plotis 2 nm. Bangos ilgis λ pateiktas nm.

2.2. Eksperimentų aprašymas

Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu ant ALUGRAM SIL G/UV254 plokštelių, kurios stebimos 254 ir 366 nm UV spinduliuotės poveikyje.

9-etil-3-*{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}*-9*H*-karbazolas (1)



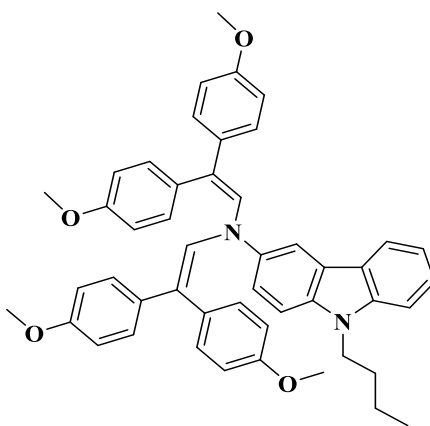
3-amino-9-etilkarbazolas (1 g, 4,8 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), supilama 1,10 g (4,7 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidus (3,04 g 11,1 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (2val, plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 2:23). Produktas išsikristalina, tuomet praplaunamas etanolium, nufiltruojamas ir išdžiovinamas. Gauta 2,5 g (80 %) geltonos spalvos kristalų.

¹H BMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,15 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,80 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,58-7,54 (m, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,44-7,40 (m, 1H 6-*H*, Ht); 7,24 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H, 8-*H*, Ht); 7,11-7,08 (m, 1H, 7-*H*, Ht), 6,96 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,88 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,44 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,79 (s, 2H, NCH); 4,42 (kv, *J* = 7,0 Hz, 2H, NCH₂); 3,79 (s, 6H, OCH₃); 3,70 (s, 6H, OCH₃); 1,31 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (176 MHz, DMSO- d_6 δ): 159,1; 139,1; 136,4; 134,5; 132,6; 132,3; 130,7; 129,3; 128,7; 127,6; 126,3; 123,43; 122,33; 121,37; 118,76; 117,16; 114,35; 114,24; 113,53; 110,14; 109,47; 108,72; 55,1 (OCH₃); 55,51 (OCH₃); 37,46 (CH₂); 14,15 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 79,73; H 6,39; N 4,23. C₄₈H₄₂N₂O₄. Gauta, %: C 79,41; H 6,9; N 4,01.

9-butil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas (2)



3-amino-9-butil-9*H*-karbazolas (1 g, 4,2 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidas (2,69 g, 10,5 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val, plonasluksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gauta liekana valoma kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Liekana tirpinama etanolyje, perkristalinama, o susidarę produkto kristalai nufiltruojami bei plaunami etanoliu. Gauta 1,65 g (55 %).

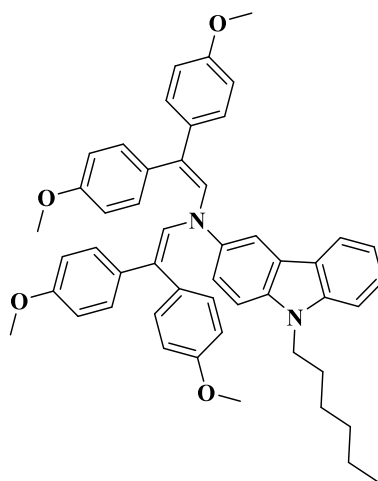
^1H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,05 (d, J = 8,9 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,44 (t, J = 7,2 Hz, 1H, 6-*H*, Ht); 7,39-7,33 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,33 (t, J = 7,5 Hz, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,17 (t, J = 7,4 Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,07 (d, J = 8,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,83 (d, J = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, J =

8, 8Hz, 4H, *p*-Ph); 6,54 (d, $J = 8,8\text{Hz}$, 4H, *p*-Ph); 5,89 (s, 2H, NCH); 4,30 (t, $J = 7,1\text{ Hz}$, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 1,88-1,82 (m, 2H, NCH₂); 1,55 (s, 2H, NCH₂CH₂); 1,44-1,39 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0,96 (t, $J = 7,3\text{ Hz}$, 3H, CH₃).

¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃ δ): 159,0; 158,7; 141,2; 139,2; 136,9; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,9; 123,7; 122,6; 120,9; 118,5; 116,9; 114,6; 114; 113,2; 109,1; 108,8; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,1 (CH₂); 31,4 (CH₂); 20,7 (CH₂); 14,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,64; H 6,49; N 3,92. C₄₈H₄₆N₂O₄. Gauta, %: C 80,44; H 6,29; N 3,72.

9-heksil-3- $\{N,N$ -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9H-karbazolas (3)



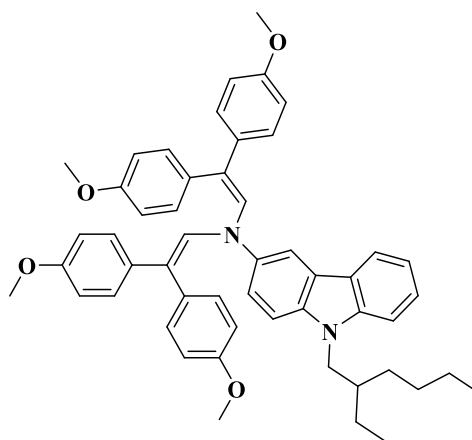
3-amino-9-heksil-9H-karbazolas (1 g, 3,8 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidą (2,41 g, 9,4 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val, plonasluksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Liekana perkristalinama iš etanolio, nufiltruojama ir džiovinama. Gauta 1,56 g (55%) geltonos spalvos kristalų.

$^1\text{H BMR}$ (400 MHz, CDCl_3 δ): 8,07 (d, $J = 7,7$ Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht), 7,38 (d, 1H, $J = 8,2$ Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,33 (t, $J = 3,6$ Hz, 2H, 6-*H*, Ht); 7,12-7,19 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,07 (t, $J = 5,7$ Hz, 4H, *p*-Ph); 6,84 (t, $J = 5,8$ Hz, 4H, *p*-Ph); 6,65-6,68 (m, 4H, *p*-Ph); 6,53-6,56 (m, 4H, *p*-Ph); 5,89 (s, 2H, NCH); 4,8 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H, NCH₂); 3,84 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 1,85-1,89 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1,37-1,41 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 1,29-1,33 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 0,88 (t, $J = 7,0$ Hz, 3H, CH₃).

$^{13}\text{C BMR}$ (100 MHz, CDCl_3 δ): 159,0; 158,7; 141,2; 139,2; 136,2; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,9; 123,7; 122,6; 120,9; 118,6; 116,9; 114,6; 114,0; 113,2; 109,1; 108,7; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,4 (CH₂); 31,8 (CH₂); 29,1 (CH₂); 27,1 (CH₂); 22,7 (CH₂); 14,2 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,83; H 6,78; N 3,77. $\text{C}_{50}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_4$. Gauta, %: C 80, 63; H 6,68; N 3,57.

9-(2-etilheksil)-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas (4)



3-amino-9-(2-etilheksil)-9*H*-karbazolas (1 g, 3,4 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidais (2, 18 g, 8,5 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens rinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1val, plonasluoksni chromotografija, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Tuomet ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 , nufiltruojamas, bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu.

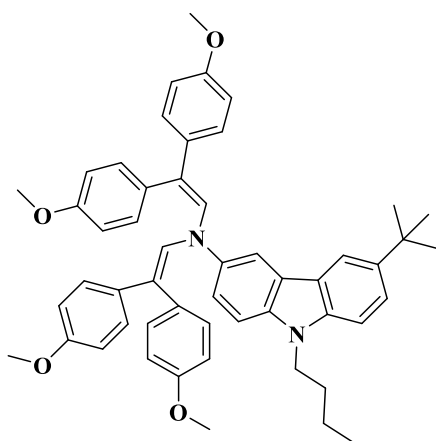
Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Likutis tirpinamas etanolyje, o susidarę produkto kristalai praplaunami etanoliu ir nufiltruojami. Gauta 1,45 g (57%) geltonos spalvos kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,06 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,7 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, 6-*H*, Ht); 7,36-7,34 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,33-7,31 (m, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,17 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,07 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,84 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,54 (d, *J* = 8,5 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,89 (s, 2H, NCH); 4,18-4,11 (m, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 2,08-2,05 (m, 1H, NCH₂CH); 1,44-1,32 (m, 6H, NCH₂(CH₂)₃); 1,32-1,27 (m, 2H, NCH₂CHCH₂); 0,93 (t, *J* = 7,4 Hz, 3H, CH₂CH₃); 0,89 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 159,0; 158,7; 141,7; 139,2; 137,4; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,8; 123,6; 122,6; 120,9; 118,6; 116,9; 114,6; 114,0; 113,2; 109,4; 109,1; 108,7; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 47,7 (CH); 39,7 (CH₂); 31,2 (CH₂); 29,0 (CH₂); 24,5 (CH₂); 23,2 (CH₂); 14,2 (CH₃); 11,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,01; H 7,06; N 3,63. C₅₂H₅₄N₂O₄. Gauta, %: C 80,81; H 6,84; N 3,43.

9-butyl-6-(*tert*-butyl)-3-{*N,N*-[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas (5)



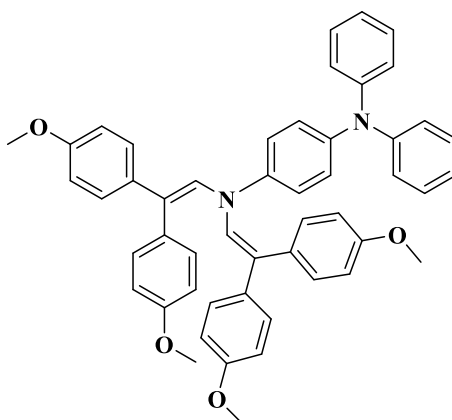
3-amino-6-(*tert*-butil)-9-butil-9*H*-karbazolas (1 g, 3,4 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) kamparo-10-sulfonrūgštis ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidus (2,18 g, 8,5 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starco vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (30 min, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 1:24). Išvalyto produkto 20%-inis THF tirpalas, intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę metanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 1,5 g (57 %) produkto **6**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,09 (d, *J* = 1,7 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,54-7,50 (m, 1H, 6-*H*, Ht); 7,33-7,27 (m, 3H, Ht); 7,26 (s, 1H, 7-*H*, Ht); 7,08 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,84 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,68 (d, *J* = 8,9 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,55 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,90 (s, 2H, NCH); 4,27 (t, *J* = 7,0 Hz, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,78 (s, 6H, OCH₃); 1,43 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,47-1,39 (m, 2H, CH₂); 0,96 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 159,0; 158,7; 141,7; 139,5; 139,4; 138,9; 137,4; 134,9; 133,2; 130,8; 129,6; 129,5; 128,9; 128,1; 123,8; 122,3; 117,2; 116,6; 114,0; 113,2; 109,0; 108,7; 108,2; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,1 (CH₂); 34,9 (CH₂); 32,2 (CH₂); 31,5 (CH₃); 23,8 (CH₃); 20,8 (CH₃); 14,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,01; H 7,06; N 3,63. C₅₂H₅₄N₂O₄. Gauta, %: C 80,81; H 6,86; N 3,43.

4-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}trifenilaminas (6)



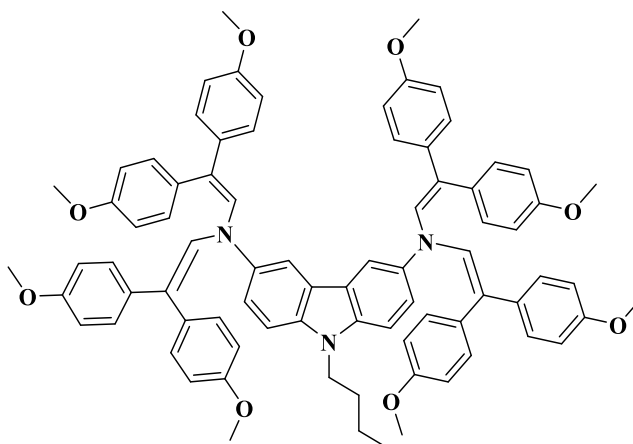
4-aminotrifenilaminas (1 g, 3,8 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidais (2,46 g, 9,6 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (30 min, THF:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gauta liekana valoma kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 1:24). Išvalyto produkto 20%-inis THF tirpalas, intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę metanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 1,6 g (58 %) produkto **2**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,31-7,22 (m, 4H, Ar); 7,15-6,93 (m, 14H, Ar); 6,88 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,53 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,83 (pl.s, 2H, NCH); 3,89 (s, 6H, OCH₃); 3,78 (s, 6H, OCH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 158,9; 158,6; 148,1; 141,8; 134,4; 132,7; 136,7; 130,2; 129,1; 128,8; 126,4; 123,2; 122,0; 117,9; 114,4; 113,8; 113,0; 99,9; 55,4 (OCH₃); 55,2 (OCH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,50; H 6,02; N 3,80. C₅₀H₄₄N₂O₄. Gauta, %: C 81,20; H 5,82; N 3,48.

9-butil-3,6-bis{ N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil]diamino)-9*H*-karbazolas
(7)



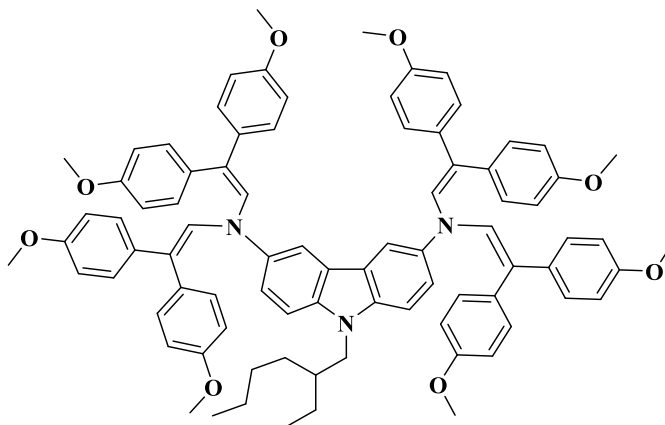
9-butil-9*H*-karbazolo-3,6-diaminas (1 g, 4,8 mmol) ištirpinamas toluene (21 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidą (5,04 g, 19,7 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 3:22). Išvalyto produkto 20%-inis THF tirpalas, intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę etanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 3,2 g (55 %) produkto **7**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 7,76 (s, 2H, 4,5-*H*, Ht); 7,35-7,26 (m, 4H, 1,2,7,8-*H*, Ht); 7,06 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,82 (d, *J* = 8,2 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,63 (d, *J* = 8,2 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,49 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H, *p*-Ph); 5,86 (s, 4H, =CH); 4,27 (s, 2H, NCH₂); 3,84-3,81 (m, 12H, OCH₃); 3,77-3,74 (m, 12H, OCH₃); 1,87-1,83 (m, 2H, N CH₂CH₂); 1,44-1,39 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0,96 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 158,9; 158,6; 147,9; 143,7; 134,9; 133,2; 130,8; 128,9; 126,7; 117,6; 113,9; 113,1; 111,5; 109,0; 89,6; 84,5; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 23,0 (CH₂); 20,7 (CH₂); 16,7 (CH₂); 14,1 (CH₂).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 79,64; H 6,27; N 3,48. C₈₀H₇₅N₃O₈. Gauta, %: C 79, 44; H 6,07; N 3,28.

9-(2-etilheksil)-3,6-bis{N³,N³,N⁶,N⁶-tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil)diamino}-9H-karbazolas (8)



9-(2-etilheksil)-9H-karbazolo-3,6-diaminas (1 g, 3,2 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), supilama 1 g (4,3 mmol) KSR ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada supilamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidus (4,1 g, 16 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1,5 val, acetonas:*n*-heksanas, 5:20) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonelinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 3:22). Išvalyto produkto 20%-inis THF tirpalas, intensyviai maišant supilamas į 20 kartų didesnę etanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 2 g (49 %) produkto **8**.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 7,76 (s, 2H, 4,5-*H*, Ht); 7,35-7,26 (m, 4H, 1,2,7,8-*H*, Ht); 7,06 (d, *J* = 8,6 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,82 (d, *J* = 8,2 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,67-6,60 (m, 8H, *p*-Ph); 6,49 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H, *p*-Ph); 5,86 (s, 4H, =CH); 4,11 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, NCH₂); 3,84 (s, 12H, OCH₃); 3,74 (s, 12H, OCH₃); 2,04 (s, 1H, NCH₂CH); 1,45-1,26 (m, 8H, NCH₂CH(CH₂)₄); 0,91 (m, 6H, (CH₃)₂).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 158,9; 158,6; 144,2; 143,6; 140,6; 134,9; 133,2; 130,9; 129,6; 128,9; 128,0; 123,2; 119,7; 117,7; 117,6; 115,1; 114,6; 113,9; 113,1; 109,3; 89,5; 55,6 (OCH₃);

55,4 (OCH₃); 47,7 (CH); 39,6 (CH₂); 32,8 (CH₂); 31,1 (CH₂); 29,0 (CH₂); 23,3 (CH₂); 14,3 (CH₃); 11,0 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 79,91; H 6,63; N 3,33. C₈₄H₈₃N₃O₈. Gauta, %: C 79, 71; H 6,43; N 3,13.

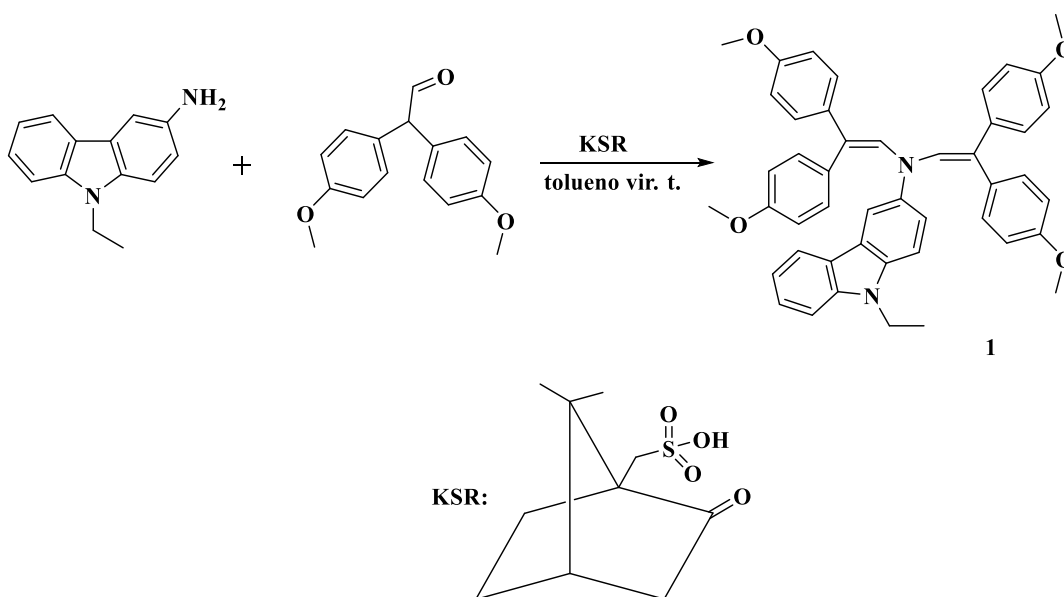
3. TIRIAMOJI DALIS

3.1. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

3.1.1. Enaminų iš 3-amino-9-alkilkarbazolo bei 4-aminotrifenilamino sintezė

Skyliniu laidumu pasižymi organiniai junginiai, turintys ryškų elektrodonorinį pobūdį. Pagrindinės skyles transportuojančių junginių klasės yra šios: trifenilaminų, hidrazonų, trifenilmetano, benzidino, oksazolo, oksadiazolo, pirazolino, karbazolo dariniai [12]. Iš paminėtų šių organinių fotopulsaidininkų klasių neabejotiniais lyderiais yra puslaidininkiai, turintys karbazolo bei trifenilamino chromoforų [3]. Dėl šios priežasties darbe ir buvo sintetinami enaminai, turintys pastarųjų chromoforų.

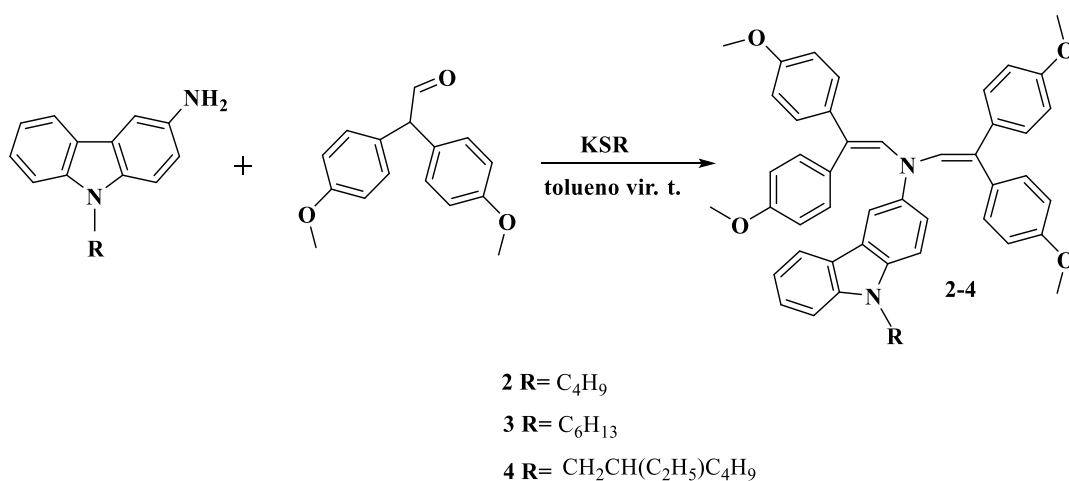
Pagal žinomą pirminio amino reakcijos su acetaldehidais metodiką [13], 3-amino-9-etilkarbazolą ištirpinus toluene ir veikiant KSR katalizatoriumi bei 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu ir naudojant vandens surinktuvą, buvo gautas 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas (**1**) su 80 % išeiga (**3.1. Schema**).



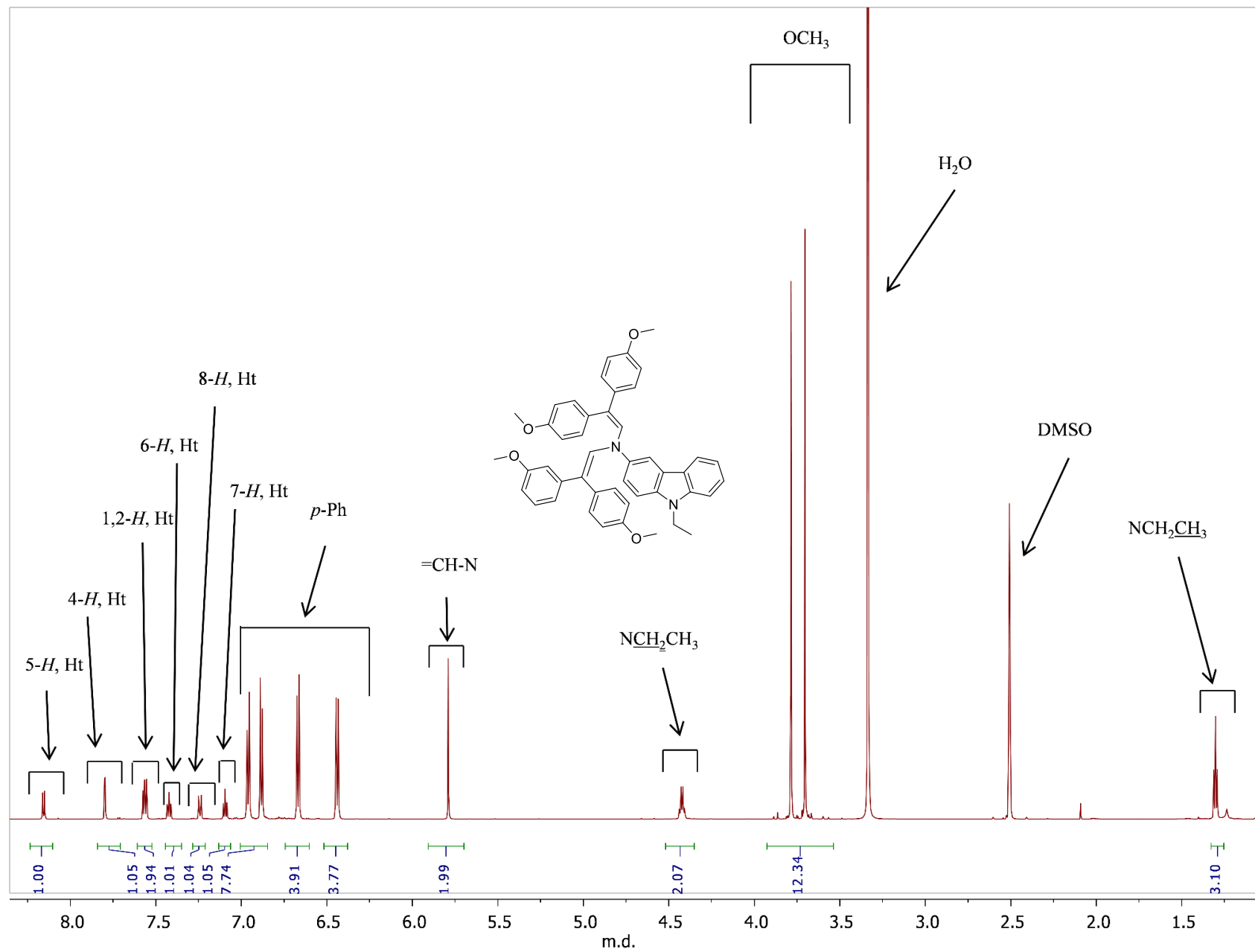
3.1. Schema. Enamino **1** sintezė iš 3-amino-9-etilkarbazolo

Susintetintas enaminas **1**, gautas pagal šią metodiką, tik po kolonėlinės chromatografijos valymo įpylus etanolio susiformavo kristalai. Šio enamino struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C spektrų bei elementinės analizės pagalba. ^1H BMR (DMSO- d_6 , 700 MHz) (**3.1. pav.**) silpnuose laukuose prie 1.31 m.d. stebimas metilgrupės tripletas su sukinio-sukinio sąveika $J=7,0$ Hz. Tuo tarpu metoksigrupės (OCH_3) singletai spektre išsidėstę 3.70-3.79 m. d. srityje. Aromatiniai protonai spektre duoda tris multiplėtų grupes 1,2- H , 6- H , 7- H , dvi dubletų grupes 5- H ($J=7,8$ Hz) ir 8- H ($J=7,0$ Hz), ir vieną singletą grupę 4- H , esančią prie 7.80 m.d. Keturių p -pakeistų fenilgrupių dubletų sistemos matomos 6.44 ir 6.96 m. d. intervale su $J=8,8$ Hz, tuo tarpu 6.88 ir 6.67 m. d. intervale, $J=9,0$ Hz.

Labai svarbi organinių fotopuoladinių savybė – geba sudaryti stabilus amorfinius sluoksnius. Šiuo tikslu buvo susintetinti karbazolo chromoforų turintys enamina, kurie skiriasi 9-padėtyje alifatinių grandinėlių ilgiu bei šakotumu. Tokiu būdu reaguojant 3-amino-9-butil-, 3-amino-9-heksil-, 3-amino-9-(2-etilheksil)karbazolui su 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui KSR, buvo išskirti atitinkami enamina, besiskiriantys 9-oje padėtyje alkilinėmis grandinėmis: 9-butil-3-{ N,N -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9 H -karbazolas (**2**), 9-heksil-3-{ N,N -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9 H -karbazolas (**3**), 9-(2-etilheksil)-3-{ N,N -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9 H -karbazolas (**4**) (**3.2.Schema**).



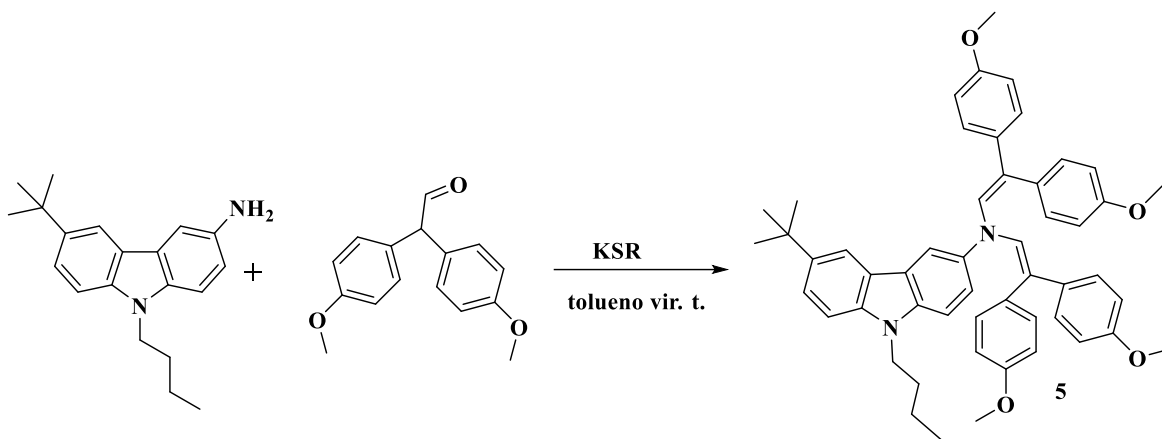
3.2. Schema. Enaminų **2-4** sintezė iš 3-amino-9-alkilkarbazolų



3.1. pav. Junginio 1 ¹H BMR (DMSO-*d*₆, 700 MHz) spektras

Gauti enaminais **2-4**, buvo išgryninti analogiškai, kaip ir enaminas **1**. Jų struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrais bei elementine analize. Reikia pažymėti, kad šie enaminais **2-4** po kolonelinės chromatografijos valymo taip pat susiformavo kristalai.

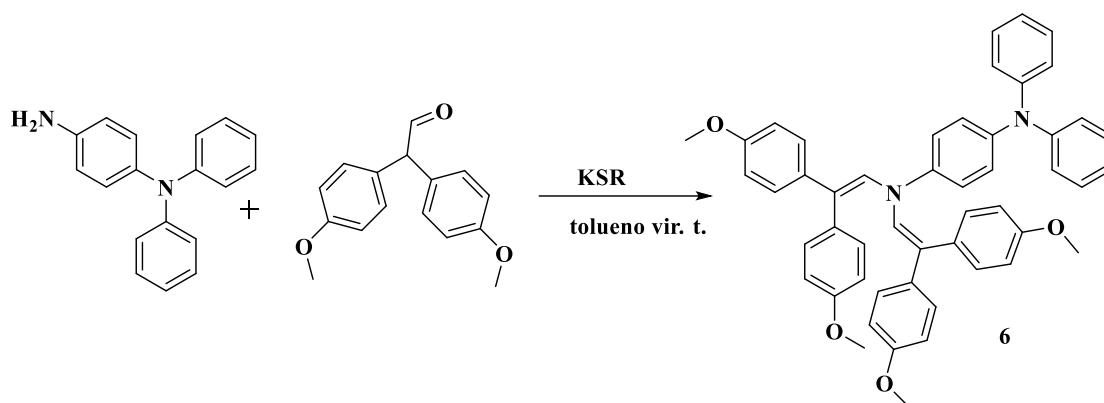
Žinant, kad karbazolo dariniai dėl aktyvių 3 bei 6 padėčių gali lengvai oksiduotis, tolesniame etape buvo nuspręsta enamino sintezei panaudoti 3-amino-6-*tert*-butil-9*H*-butilkarbazolą, t.y. prekursorių su pakeista 3-čia karbazolo padėtimi (**3.3. Schema**).



3.3.Schema. Enamino **5** sintezė iš 3-amino-6-*tert*-butil-9-butilkarbazolo

Tokiu būdu buvo išskirtas: 9-butil-6-(*tert*-butil)-3-{*N,N*-[2,2-bis(4metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas (**5**), kurio 20%-inis THF tirpalas intesyviai maišant išpilamas į 20 kartų didesnį metanolio tūrį, gaunant amorfines nuosėdas.

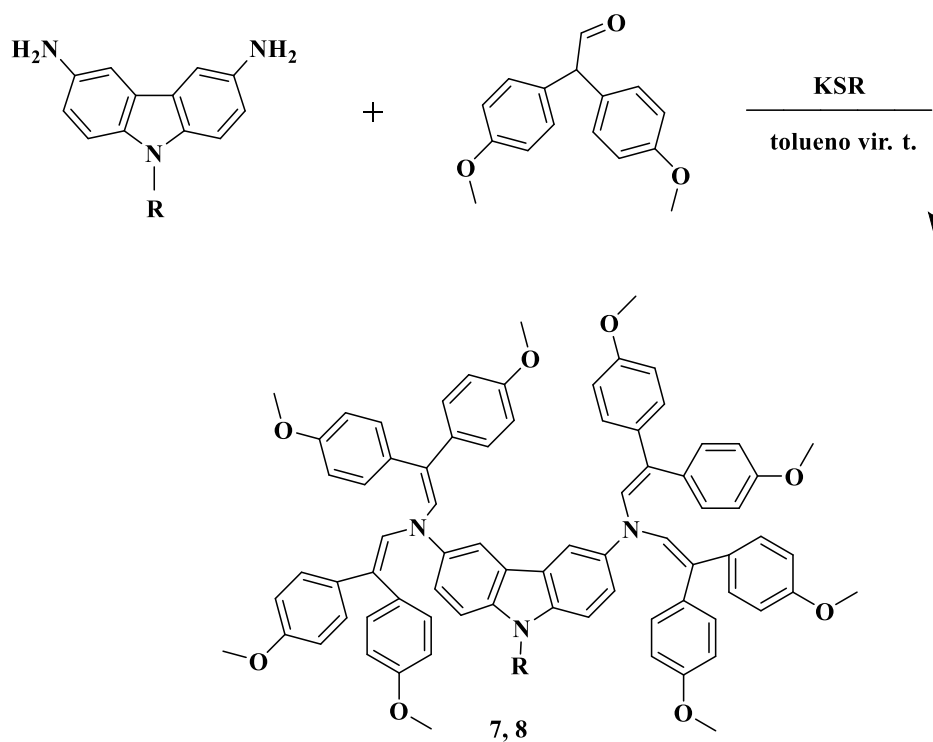
Kaip jau buvo paminėta, trifenilamino chromoforas yra vienas iš populiariausių fragmentų, naudojamų skyles pernešančių organinių fotopulsaidininkų sintezėje. Šiuo tikslu sekančiame darbo etape 4-aminotrifenilaminas buvo veikiamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui KSR ir Dino-Starko vandens surinkėjui. Gautas tikslinis enaminas 4-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}trifenilaminas (**6**) po chromatografinio valymo buvo išsodintas analogiškai **5** enaminiui, gaunant gelsvas nuosėdas (**3.4. Schema**).



3.4. Schema. Enamino 6 sintezė iš 4-aminotriphenilamino

3.1.2. Enaminų iš 3,6-diamino alkilkarbazolo sintezė

Žinoma, kad konjuguotuose organiniuose fotopulsaidininkų struktūrose, krūvio pernešimo procese yra labai svarbūs π elektronai. Todėl stengiamasi sintetinti didesnės π konjuguotos struktūros junginius, kas užtikrina geresnį krūvių pernešimo procesą. Dėl šios priežasties buvo nuspręsta enaminų sintezei panaudoti karbazolo chromoforus, turinčius dvi amino grupes. Organiniai puslaidininkiai, turintys didelę konjuguotą π elektronų sistemą, paprastai blogai tirpsta organiniuose tirpikliuose, pasižymi prasta plevėdara, adhezija bei aukšta lydymosi temperatūra. Dėl šių priežasčių darbui pasirinkti 3,6-diaminokarbazolai, 9-padėtyje turintys butil- ir etilheksil- alifatinės grandinės. 3,6-diamino-9-butylkarbazolą bei 3,6-diamino-9-(2-etilheksil)karbazolą veikiant 5 ekvivalentų 2,2-bis(4-metoksifenilvinil)acetaldehido pertekliumi, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui buvo susintetinti: 9-butil-3,6-bis{ N^3, N^3, N^6, N^6 -tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil)diamino}-9H-karbazolas (**7**) ir 9-(2-etilheksil)-3,6-bis{ N^3, N^3, N^6, N^6 -tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil)diamino}-9H-karbazolas (**8**) (3.5. Schema).



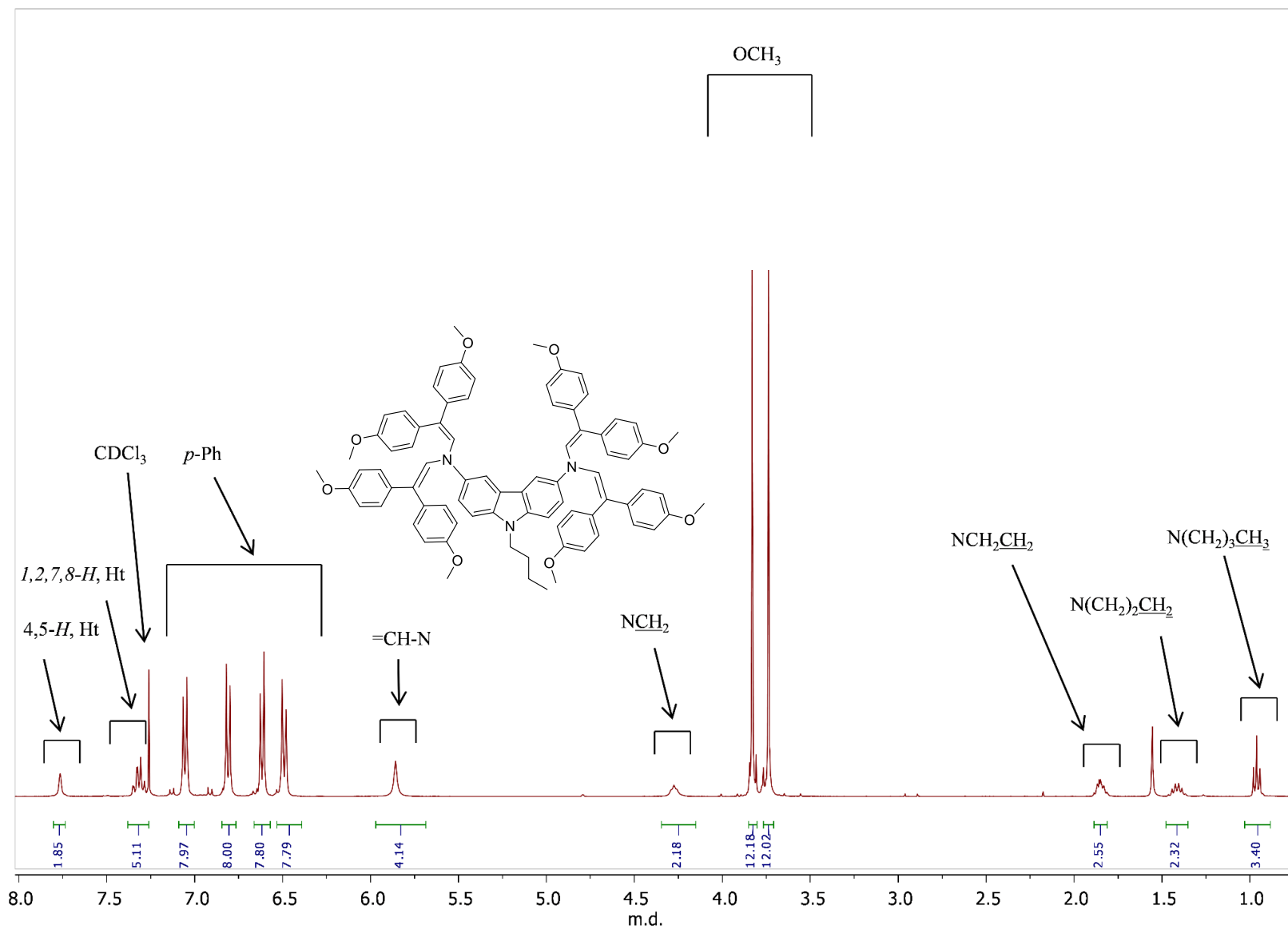
7 R = CH₂CH₂CH₂CH₃

8 R = CH₂CH(C₂H₅)CH₂CH₂CH₂CH₃

3.5. Schema. Enaminų 7, 8 sintezė iš 3,6-diamino-9-karbazolo

Šių enaminų struktūra buvo patvirtinta ¹H ir ¹³C BMR spektru bei elementine analize. Enamino 7 ¹H BMR spektre CDCl₃, 400 MHz (3.2. pav) silpnuose laukuose prie 0.96 m. d. matomas metilgrupės tripletas su sukinių-sukinių sąveika $J=7,3$ Hz. Kita alifatinės grandinės dalis yra išreikšta tripletu (NCH₂) prie 4.27 m. d. su $J=8,0$ Hz, multipliais (NCH₂CH₂CH₂) 1.87-1.83 m. d. ir 1.44-1.39 m. d. (NCH₂CH₂CH₂) intervaluose. Tuomet metoksigrupių multipliai matomi 3.84-3.81 ir 3.77-3.74 m. d. intervale. Grupės =CH-N protonai fiksuojami singletu prie 5.86 m. d. Aromatinių protonų 4,5-H matomas singletas prie 7.76 m. d., o 1,2,7,8-H protonai yra 7.35-7.26 m. d. intervale. Aštuonių *p*-pakeistų fenilo grupių protonai stebimi dubletais su $J=8,7$ Hz, išsidėsčiusias prie 7.76 ir 6.49 m. d. ir prie 6.82 ir 6.63 m. d. ($J=8,2$ Hz).

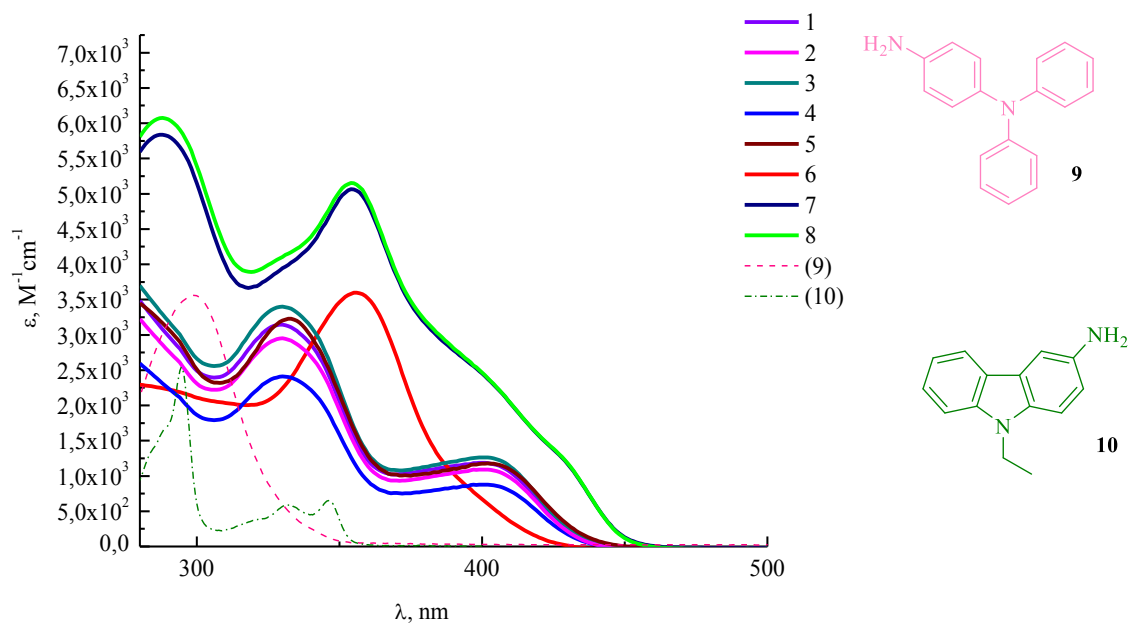
Tokiu būdu buvo susintetinti 8 nauji enaminais, turintys karbazolo ir trifenilamino chromoforų, bei besiskiriantys π konjuguotos dvigubos sistemos dydžiu ir alifatinė grandinėlių ilgiu bei šakotumu. Pastebėta, kad tiek chromoforai, tiek juose esančių amino grupių skaičius neturėjo didesnės įtakos reakcijos trukmei, o tikslinių junginių grynumas ir išeigos priklausė nuo molekulių struktūros.



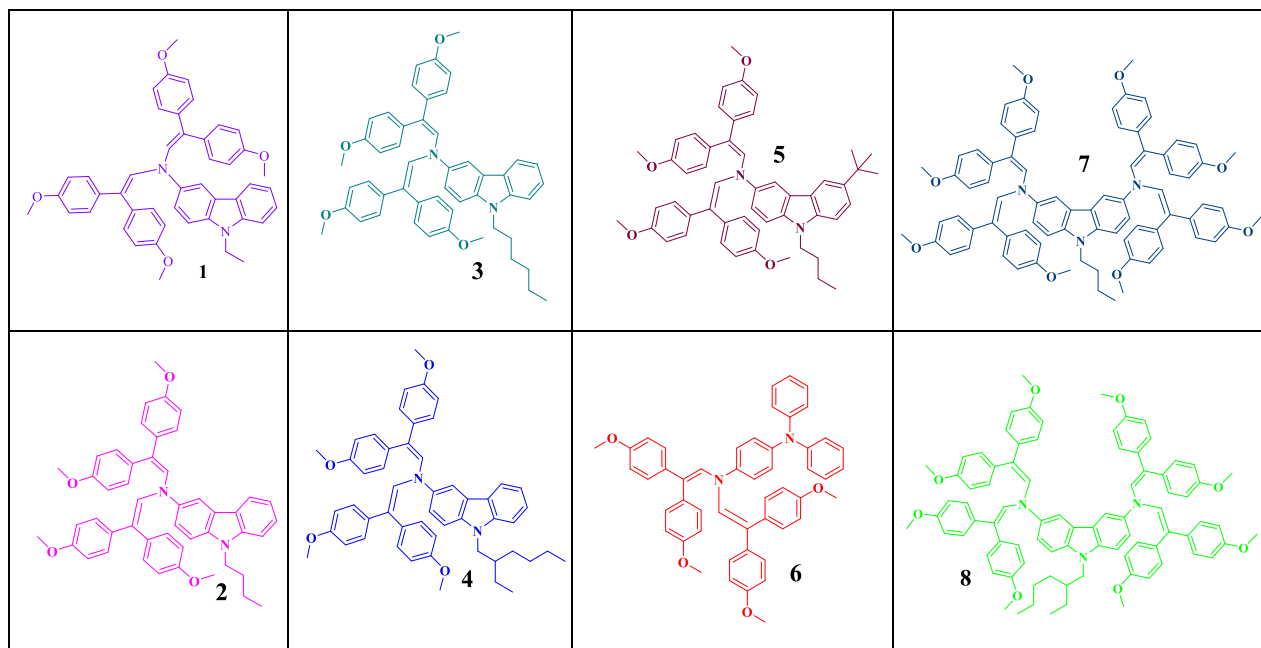
3.2. pav. Junginio 7 ^1H BMR (CDCl_3 , 400 MHz) spektras

3.1.3. Enaminų, turinčių karbazolo bei trifenilamino chromoforų, optiniai bei fotofizikiniai tyrimai

Organinio fotopulsaidininkio kvantinio elektros krūvio pernešimo procese, didelę reikšmę turi konjuguoti π elektronai [30], todėl buvo užrašyti susintetintų enaminų **1** – **8** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai. Palyginimui duoti 3-amino-9-etilkarbazolo bei 4-trifenilamino UV spektrai (**3.3.pav.**).



3.3.pav. Junginių **1-8** UV spinduliuotės sugerties spektrai (THF, $c=10^{-4}$ mol/l, $d=1$ mm)



Analizuojant enaminų **1-5**, turinčių karbazolo chromoforų su skirtingomis alkilgrupėmis, pastebima, kad elektronų šuoliai į aukštesnius energijos lygmenis duoda du vienodus fotonų sugerties maksimumus $\lambda_{max} \sim 330$ nm bei $\lambda_{max} \sim 405$ nm. Gauti rezultatai leidžia daryti išvadą, jog π elektronų konjugacija šiuose enaminuose yra gerokai didesnė nei 3-amino-9-etilkarbazole. Kita vertus, enaminai **7, 8**, gauti iš 3,6-diamino karbazolų turi didesnę dvigubą konjuguotų jungčių sistemą negu jų analogai, gauti 3-amino-9-etilkarbazolo, nes stebimas 25 nm batochrominis ir hiperchrominis $1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ absorbcijos juostų poslinkis. Tuo tarpu enaminas **6**, turintis trifenilamino chromoforą, turi tik vieną absorbcijos juostą $\lambda_{max} \sim 355$ nm, kuri 24 nm batochromiškai nutolusi nuo pirmos karbazolinių analogų juostos.

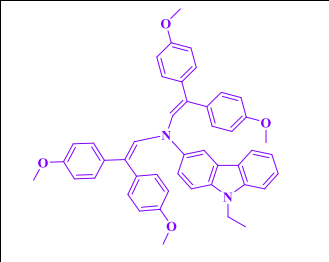
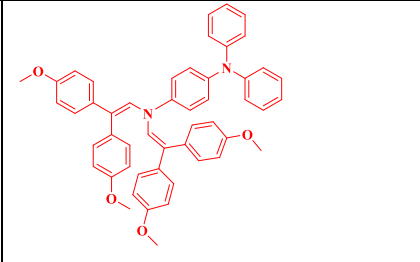
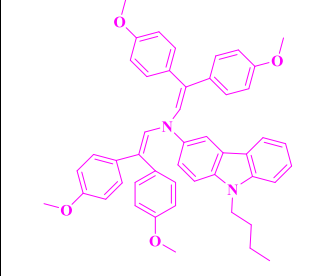
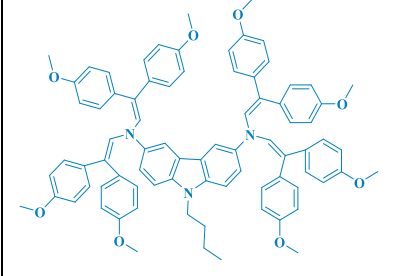
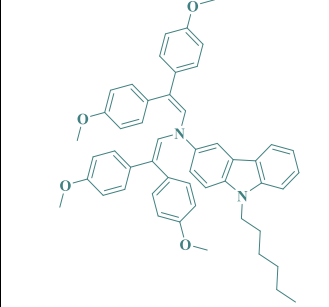
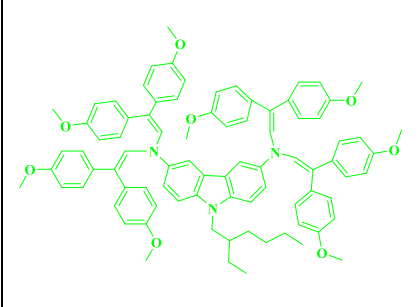
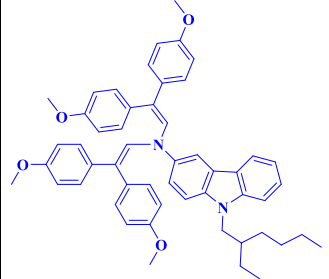
Enaminų **1-8** jonizacijos potencialai (I_p)², kurie nurodo HOMO energetinį lygmenį, buvo nustatyti iš elektronų fotoemisijos ore spektrų. Jų vertės pateikiamos **3.1. lentelėje**. Palyginimui buvo išmatuotos I_p 9-etil-3-{N,N-(bis[2,2-difenil]vinil)amino}-9*H*-karbazolas **1'** t.y. enamino be -OCH₃ grupių.

Lyginant analogo **1'** ir naujų junginių **1-4** I_p rezultatus, akivaizdu, kad metoksigrupių buvimas enamino molekulėje ženkliai mažina I_p vertę. Įdomu tai, kad alkilinių grupių ir jų vieta chromofore didesnės įtakos I_p vertei neturi. Kiek netikėta, kad enaminai **7, 8**, gauti iš 3,6-diaminokarbazolų turi tokias pat I_p reikšmes ($\sim 5,0$ eV), kaip ir jų mono analogai. Didžiausią jos potencialo vertę (5,11 eV) turi enaminas, su trifenilamino chromoforu. Iš gautų I_p rezultatų galima spręsti, kad visų naujų junginių jonizacijos potencialo vertės yra palankios skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose (perovskito naudojamo SE HOMO = 5.4 eV).

3.1. lentelė. Junginių jonizacijos potencialo matavimo rezultatai²

Junginio Nr.	Jungtinio struktūra	I_p , eV	Junginio Nr.	Jungtinio struktūra	I_p , eV
1'		5,23	5		5,0

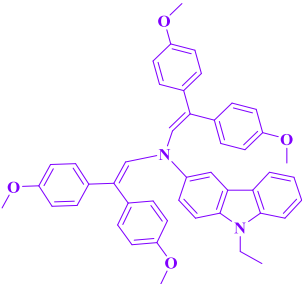
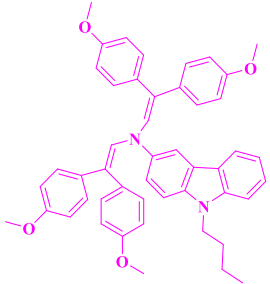
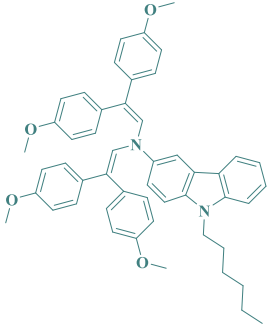
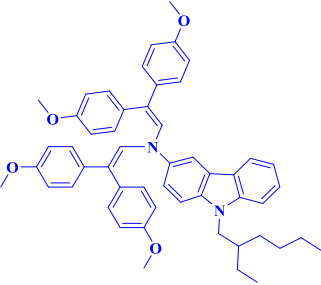
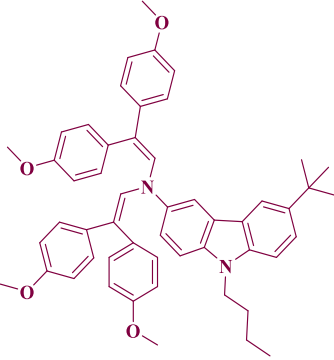
² Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Kieto kūno elektronikos katedroje (prof. habil. dr. V. Gaidelis ir E. Kamarauskas).

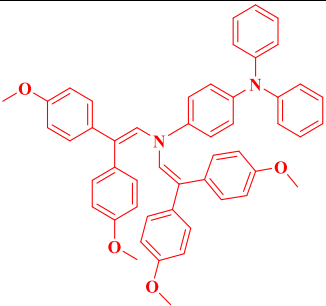
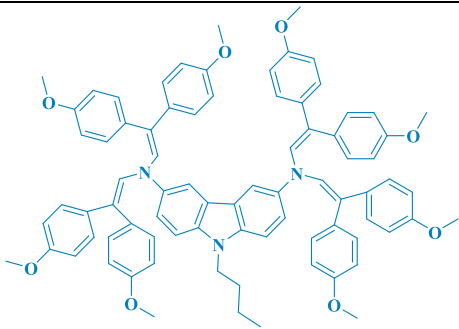
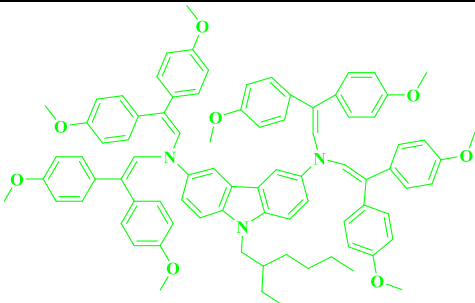
1		5,01	6		5,11
2		4,97	7		5,0
3		5,01	8		5,0
4		5,0			

3.1.4. Terminė susintetintų enaminų analizė

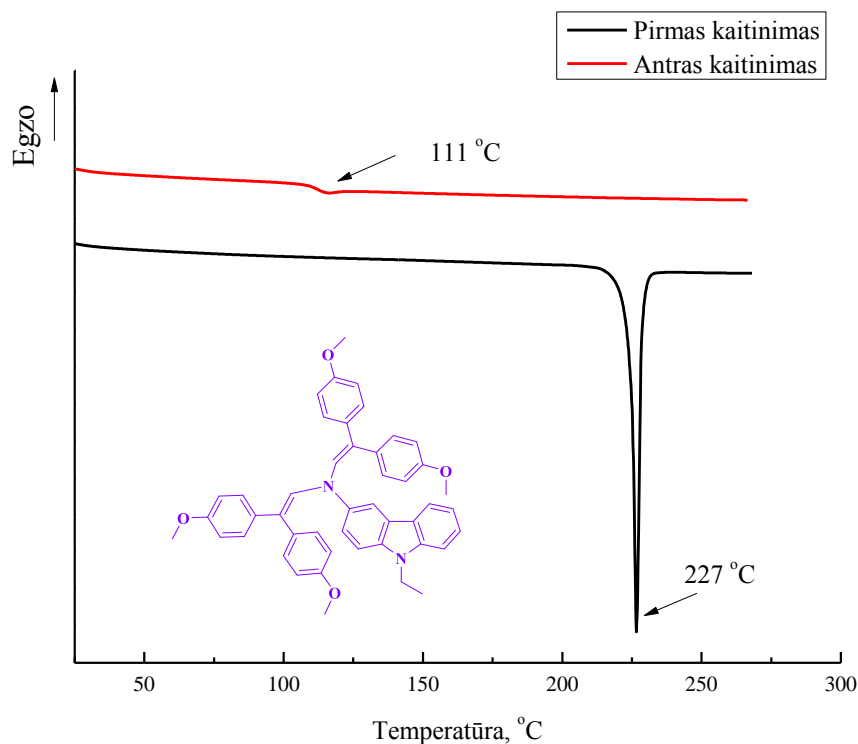
Labai svarbi organinių fotopulsaidininkų savybė yra geba sudaryti stabilius amorfinius sluoksnius [31]. Terminiai junginių **1-8** būsenos tyrimai buvo atlikti, rašant šių medžiagų diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos kreives 10 °C/min kaitinimo-aušinimo režimu. Visi junginiai buvo kaitinami du kartus, kurių metu iš pirmosios termogramos nustatoma lydymosi temperatūra (T_{lyd}), o iš antrosios – stiklėjimo temperatūra (T_{st}). Visų junginių terminės analizės parametrai nurodyti **3.2. lentelėje**.

3.2.lentelė. Junginių 1-8 terminės analizės parametrai

Junginio Nr.	Junginio struktūra	T _{lyd.} , °C	T _{kristal.} , °C	T _{st.} , °C	T _{skilimo.} , °C
1		227	-	111	383
2		197	-	97	372
3		163	-	89	389
4		205	-	85	390
5		241, 242	216	105	370

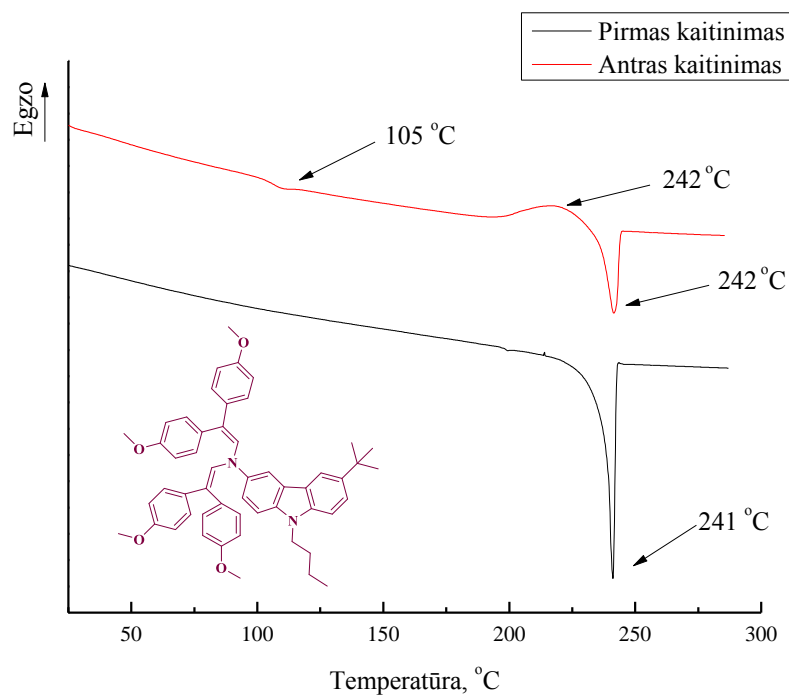
6		193, 213	-	104	389
7		261, 260	194, 215	140	392
8		266, 267	198, 176	132	397

Atlikus enaminų **1-4**, gautų iš 9-alkil-3-aminokarbazolų paaiškėjo, jog šie junginiai turi tiek kristalinę, tiek amorfinę būsenas, t.y. pirmajame kaitinime stebimos endoterminės smailės. Tuo tarpu antrajame kaitinimo cikle užfiksuota tik stiklėjimo temperatūra. Pavyzdžiui, **3.4. pav.** pateiktos enamino **1** DSK kreivės. Pirmojo kaitinimo metu prie 227 °C stebimas endoterminis lydymosi procesas. Aušinimo metu kristalizacija nevyko. Antrojo kaitinimo metu prie 111 °C, užfiksuota stiklėjimo temperatūra. Šis terminis tyrimas įrodo, kad medžiaga **1** turi metastabilią stiklišką būseną. Tokia savybė nustatyta ir enaminams su butil-, heksil-, etilheksilalifatinėmis grandinėėmis heterocikle. Akivaizdu, kad ilgėjant alifatinėms grandinėėms, stiklėjimo temperatūra mažėja. Tuo tarpu, lydymosi temperatūra eilėje etil-, butil-, heksil- taip pat mažėja, o etilheksil- atveju ji vėl padidėja, greičiausiai dėl alkilinės grupės šakotumo.



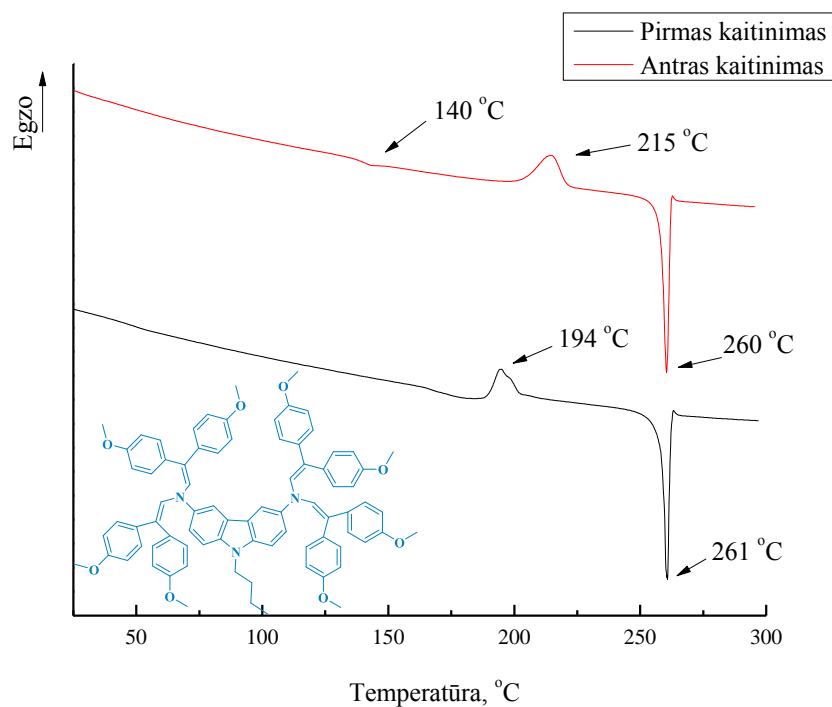
3.4. pav. 9-etil-3- $\{N,N$ -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9H-karbazolo **1** termograma

Įdomu tai, kad enaminas **5**, turintis 3-ioje heterociklo padėtyje *tert*-butilradikalą, neturi stabilios amorfinės būsenos. Pirmojo kaitinimo metu prie 241 °C stebimas endoterminis lydymosi procesas. Aušinimo metu kristalizacija nevyko, bet antrojo kaitinimo metu prie 216 °C užfiksuotas endoterminis signalas rodo, kad ši medžiaga vėl susikristalino, o 242 °C temperatūroje išsilydė. Šio proceso metu stebimas ir amorfinės būsenos virsmas į skystą būseną prie 105 °C (**3.5. pav.**).



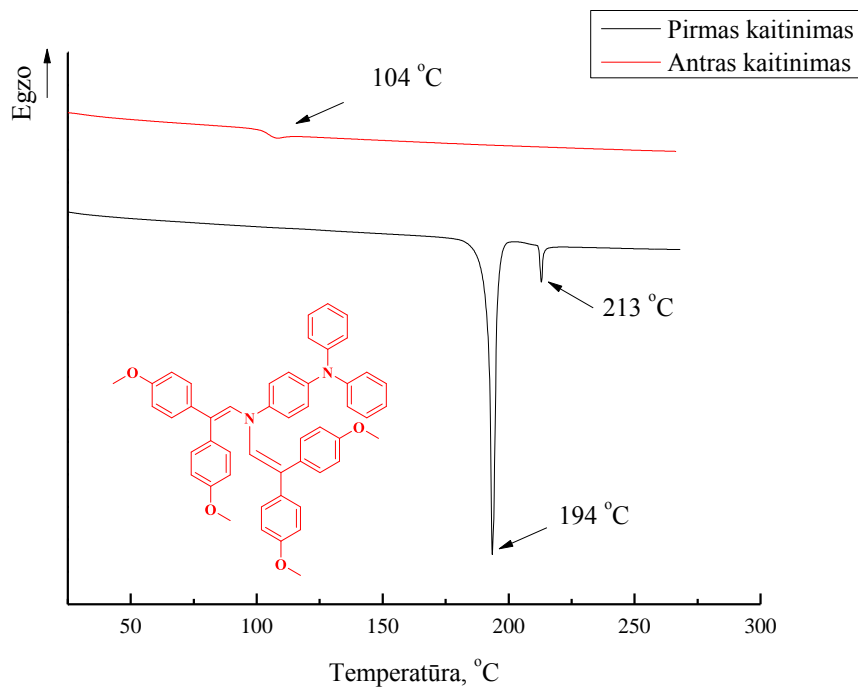
3.5. pav. 9-butil-6-(*tert*-butil)-3-{*N,N*-[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo **5** termograma

DSK tyrimai parodė, kad enamainai **7**, **8** gauti iš karbazolo diamino darinių nepasižymi amorfiniu būsenos stabilumu. Pavyzdžiui, enamino **7** pirmojo kaitinimo metu prie 194 °C stebima šios medžiagos kristalizacija, o prie 261 °C susidariusių kristalų lydymasis. Aušinimo metu kristalizacija nestebima. Antrojo kaitinimo cikle prie 140 °C, stebima stiklėjimo temperatūra, tačiau prie 215 °C vėl susiformuoja kristalai, kurie 260 °C temperatūroje išsilydo (**3.6. pav.**). Panašūs procesai stebimi ir enamino **8** atveju (**3.2. lentelė**).



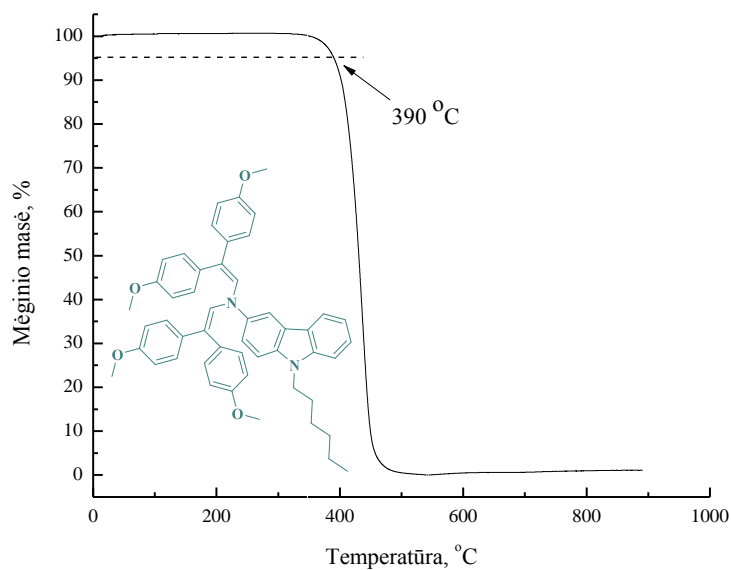
3.6. pav. 9-butil-3,6-bis{ N^3,N^3,N^6,N^6 -tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil)diamino}-9H-karbazolo **7** termograma

Įdomu tai, kad enaminas **6** turintis trifenilamino chromoforą, pirmajame kaitinimo cikle demonstruoja polimorfizmą, t.y. įvyksta dviejų skirtingų kristalinių formų lydymasis prie 194 °C ir 213 °C. Aušinimo metu kristalizacija neužfiksuota, o antrojo kaitinimo metu prie 104 °C fiksuojama stiklėjimo temperatūra (**3.7. pav.**).



3.7. pav. 4-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}trifenilamino **6** termograma

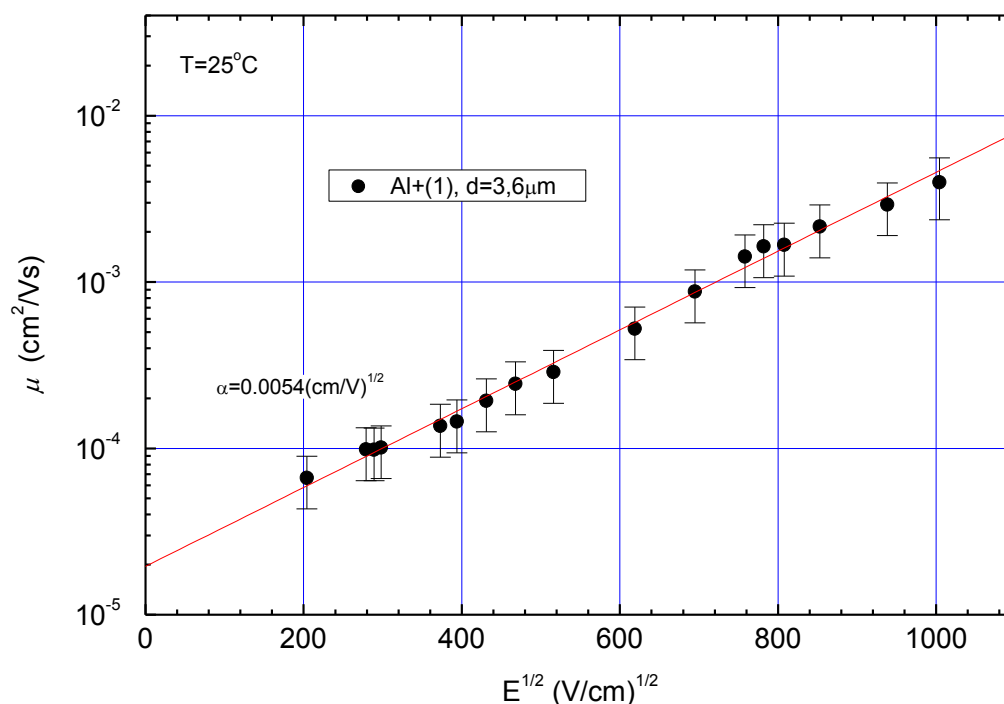
Terminį šių organinių fotopulsaidininkio stabilumą akivaizdžiai patvirtina termogravimetrinė analizė (TGA) (3.8. pav.). Iš 9-heksil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo termogravimetrinės kreivės matome, jog skilimas prasideda tik nuo 390 °C temperatūros. Visų enaminų skilimo temperatūra nurodyta 3.2. lentelėje.



3.8. pav. 9-heksil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo **3** termogravimetrinė kreivė

3.1.5. 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (1) krūvininkų dreifinis judris

Iš jonizacijos potencialo reikšmių yra akivaizdu, kad visi mūsų susintetinti enaminai pagal HOMO energetinį lygmenį puikiai tinka transportuoti skyles perovskitinėse SE, nes perovskito HOMO yra – 5,4 eV. Kserografinio laiko lėkio metodu³ buvo išmatuotas enamino **1** dreifinis judris (**3.9. pav.**). Jis pasirinktas todėl, nes buvo sintetinamas iš komercinio (Sigma-Aldrich katalogas) 3-amino-9-etilkarbazolo, jo tikslinio puslaidininkio kaina yra mažiausia.



3.9. pav. Junginio **1** dreifinio judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko stiprio

Gautos skylinių judrių vertės yra pakankamai aukštos, kad enaminas **1** galėtų būti panaudotas perovskitinės SE gamyboje [11] (**3.3 lentelė**).

3.3.lentelė. Dreifinio judrio matavimo duomenys junginio **1** ir palyginimajai Spiro-OMeTAD

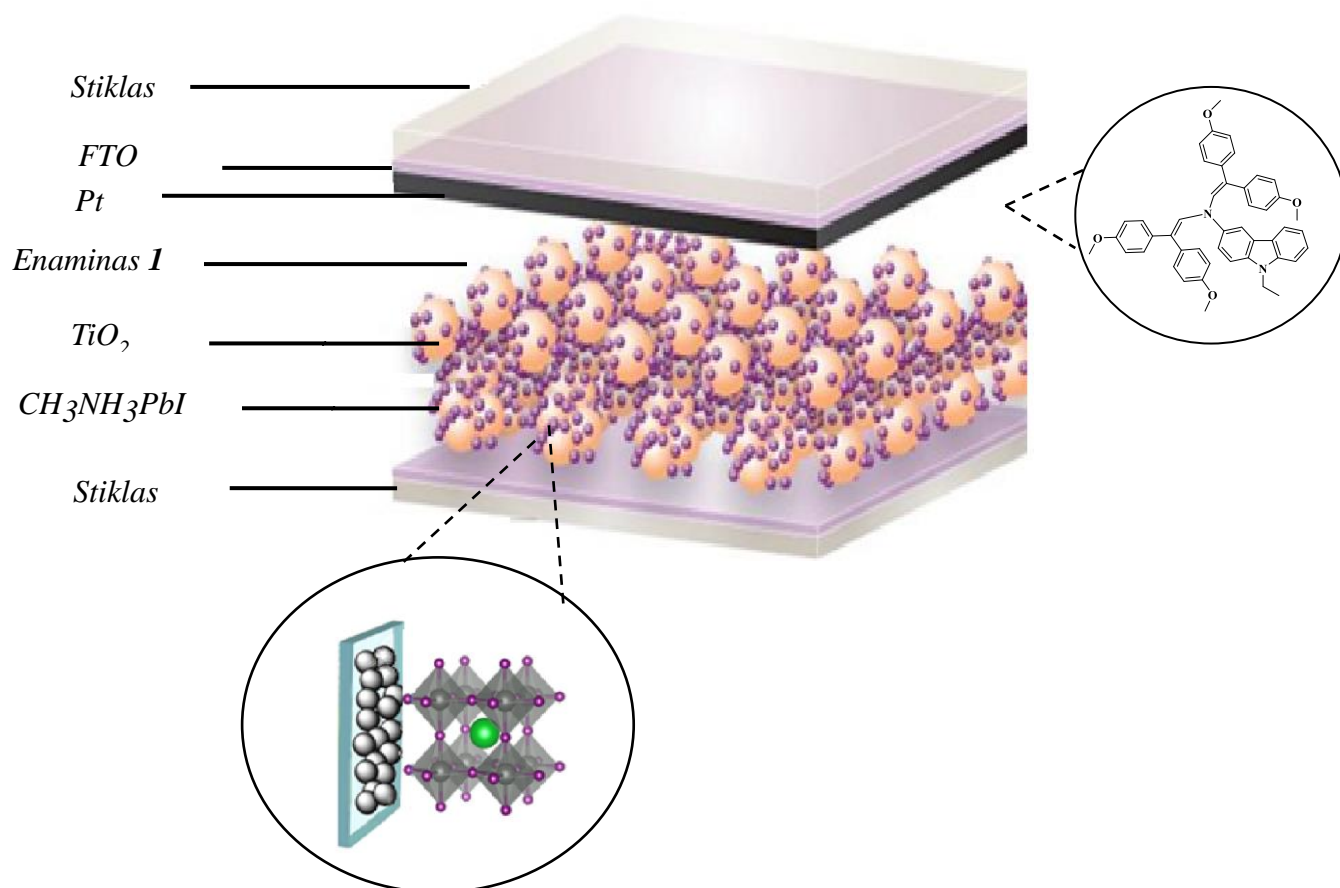
Junginys	$\mu_0, (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$	$\mu^4, (\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s})$
1	$2,02 \cdot 10^{-5}$	$5,01 \cdot 10^{-4}$
Spiro-OMeTAD	$4,10 \cdot 10^{-5}$	$5,00 \cdot 10^{-4}$

³ Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Kieto kūno elektronikos katedroje (dr. V. Jankauskas).

⁴ Prie elektrinio lauko ($E = 6,4 \cdot 10^5 \text{ V/cm}$).

3.1.6. Saulės elemento konstravimas bei jo charakterizavimas

Susintetintas junginys 9-etil-3- $\{N,N$ -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino-9*H*-karbazolas (**1**) buvo panaudotas, kaip skyles transportuojanti medžiaga, konstruojant kietos būsenos saulės elementą⁵. Jame kaip pigmentas buvo panaudotas perovskitas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ [30]. Šio elemento konstrukcija pavaizduota **3.10. paveiksle**.



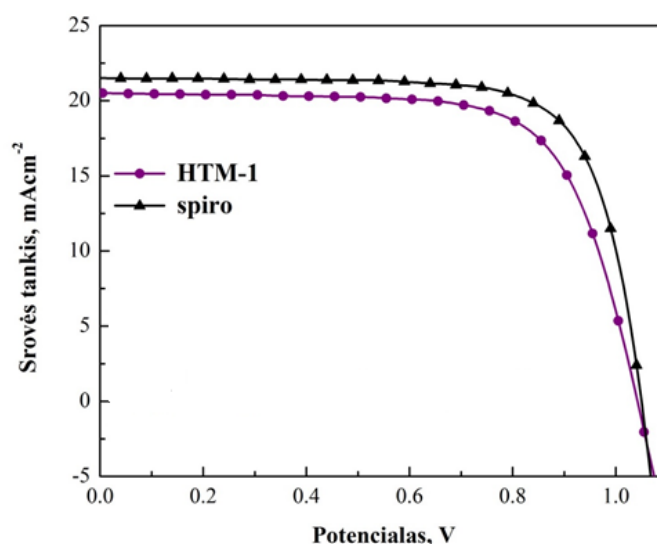
3.10. pav. Saulės elemento konstrukcija

⁵ Lozanos federalinis politechnikos institutas, Lozana / Šveicarija, mokslinės gr. vadovas prof. dr. Mohammad Khaja Nazeeruddin.

Saulės celės su skyles transportuojančiu enaminiu **1** fotovoltinės charakteristikos pateiktos **3.11. pav.** bei **3.4 lentelėje**. Palyginimui sukonstruotas bei charakterizuotas SE su geriausia skyles transportuojančia medžiaga – Spiro-OMeTAD. Kaip matome, SE su organiniu puslaidininkiu **1** charakteristikos šiek tiek nusileidžia SE su Spiro-OMeTAD. Įvertinus šio enamino labai paprastą žingsnio sintezę, galima teigti, kad šio naujo organinio puslaidininkio perspektyvos yra didelės.

3.4.lentelė. Junginio **1** ir palyginamojo saulės elemento fotovoltinės charakteristikos

Junginys	J_{sc} , mA/cm ²	V_{oc} , mV	FF , %	η , %
Spiro-OMeTAD	20,81	1080	75,4	17,03
Enaminas 1	19,09	1042	70,4	15,00



3.11. pav. Junginio **1** ir palyginamojo saulės elemento J/V kreivės

4. REKOMENDACIJOS

Tolimesniems tyrimams buvo pasirinktas 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]-amino}-9*H*-karbazolas, dėl šio tikslinio junginio mažiausios kainos ir buvo suprojektuota periodinio veikimo technologinė linija pramonėje.

4.1. 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (1) gamybos įrenginiai ir medžiagos

Visose gamybos stadijose naudojami reagentai:

- 3-amino-9-etilkarbazolas (97 %) – pradinė organinė medžiaga, kurią galima užsisakyti iš Sigma-Aldrich katalogo. Medžiaga naudojama kondensacijos reakcijai reaktoriuje;
- (+/-) kamparo-10-sulfonrūgštis (99 %) – katalizatorius kondensacijos reakcijai reaktoriuje. Medžiagą galima užsisakyti iš Sigma-Aldrich katalogo;
- 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidus – organinė medžiaga, kuri yra sintetinama KTU Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedroje mokslinėje grupėje.

Sausos medžiagos:

- bevandenis natrio sulfatas naudojamas po ekstrakcijos drėgmei ištraukti.

Tirpikliai :

- Toluenas naudojamas kaip tirpiklis kondensacijos reakcijai reaktoriuje;
- etilacetatas naudojamas ekstrahuoti reakcijos mišinį;
- tetrahidrofuranas skirtas ištirpinti gryninimą medžiagą esančią garintuve prieš kolonėlės užkrovimą;
- eliuentas (*n*-heksanas:tetrahidrofuranas) skirtas kolonėlės grynimui kolonėlinės chromatografijos būdu.
- etanolis skirtas medžiagos perkristalinimui sintezės pabaigoje.

4.1 lentelė. Gamybos linijai naudojami įrenginiai

Pavadinimas	Įrenginys
T1-T3	pradinių medžiagų talpyklos
R1	reaktorius
K1-K5	kondensatoriai
S1-S12	išcentriniai siurbliai
E1	ekstraktorius
A1	adsorberis

SV1	vandens surinktuvas
M1	maišyklė
RZ1-RZ7	rezervuarai
G1-G3	garintuvai
D1-D2	vakuuminės džiovyklės
CK1	chromotografinė kolonėlė
I1	pH indikatorius
I2	detektorius
P1-P4	kondensato surinktuvai
AT1	atliekų rezervuaras

4.2. lentelė. Gamybos rodikliai

Periodinės gamybos rodikliai	Vertė
Temperatūra, °C	120
Reakcijos trukmė, val	2

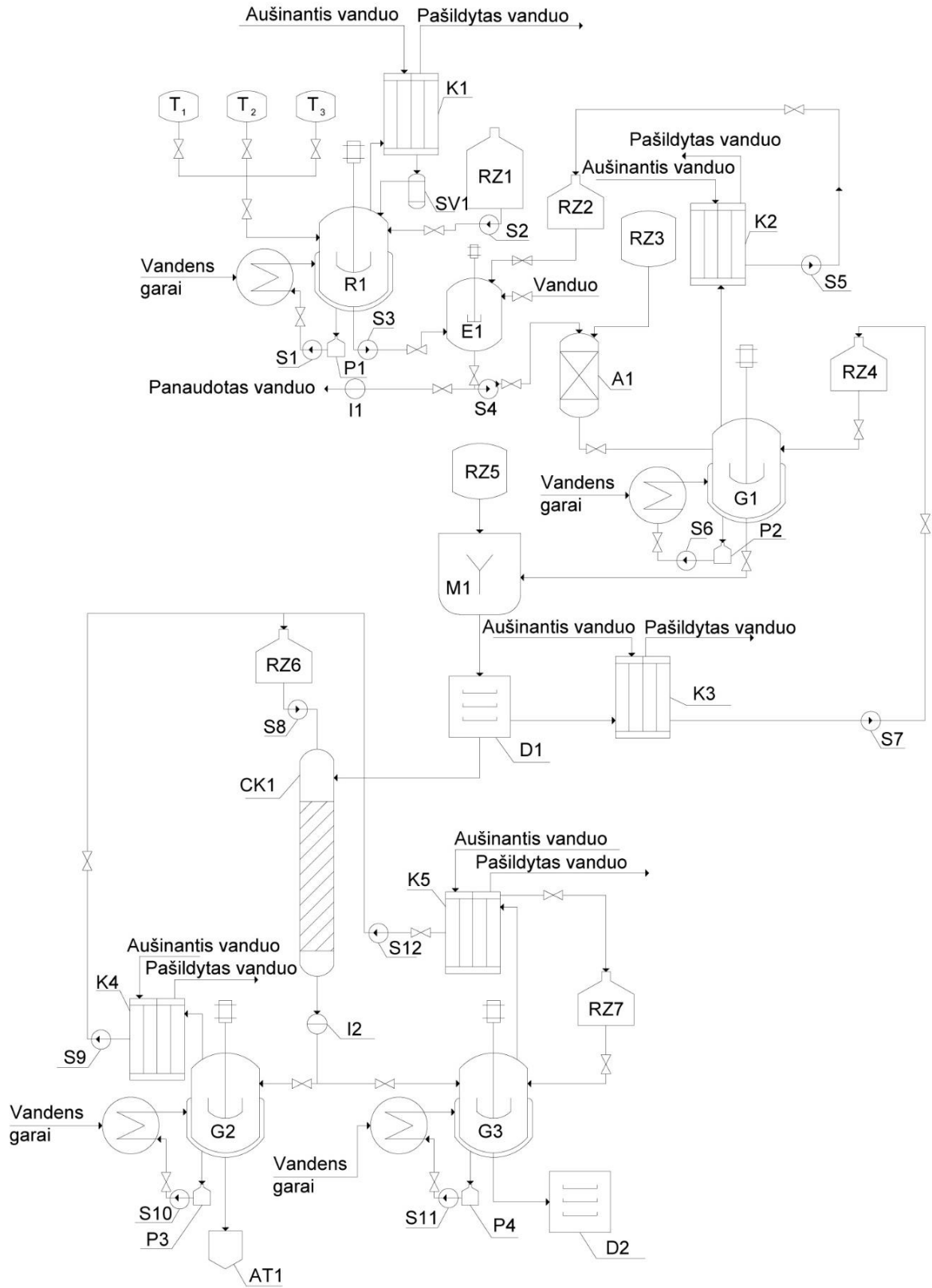
4.2. Siūloma periodinio proceso technologinė schema

9-etil-3- $\{N,N$ -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo sintezė iš 3-amino-9-etilkarbazolo ir 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido gali būti vykdoma periodinio veikimo reaktoriuje. Toliau aprašomas gamybos linijos veikimas ir pavaizduota sintezės schema (4.1. pav).

Pradinės medžiagos 3-amino-9-etilkarbazolas ir katalizatorius (+/-) kamparo-10-sulfonrūgštis dozuojami į reaktorių **R1** atitinkamai iš talpų **T1** ir **T2**. Iš rezervuaro **RZ1** dozuojamas toluenas ir įjungama reaktoriaus maišyklė. Tuomet mišinys pradamas kaitinti per sienelę garu iki virimo temperatūros. Ją pasiekus mišinys kaitinamas 20 minučių. Tada iš talpyklos **T3** dozuojamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidai, santykiu su karbazolu 1:2,5. Reakcijos metu garai kondensuojasi ir vanduo sulaikomas surinktuve **SV1**. Reakcijos pabaiga užfiksuojama iš paimto mėginio chromatogramos. Tuomet reakcijos mišinys tiekamas į ekstraktorių **E1**, kuriame tiekiamas etilacetatas iš rezervuaro **RZ2** ir vanduo. Dvifazė sistema sumaišoma, leidžiama fazėms išsisluoksniuoti, o panaudotas vanduo išleidžiamas į valymo įrenginius. Organinis sluoksnis ekstrahuojamas tol, kol indikatoriumi **I1** užfiksuojama, kad ištekančio vandens pH yra neutralus. Tuomet organinis tirpalas tiekiamas į adsorberį **A1**, į kurį paduodamas sausas natrio sulfatas iš rezervuaro **RZ3**. Jame adsorbuojama tirpale likusi drėgmė. Tuomet organinis tirpalas yra filtruojamas, o susidaręs natrio sulfato kristalohidratas praplaunamas etilacetatu tiekiamu iš rezervuaro **RZ2**. Tuomet mišinys patenka į garintuvą **G1**,

kuriame atskiriamas etilacetatas sukondensuojamas kondensatoriumi **K2** ir išcentrinu siurbliu **S5** gražinamas atgal į rezervuarą **RZ2**. Likęs sausas medžiagos likutis garintuve **G1** ištirpinamas tetrahidrofurane, kuris tiekamas iš rezervuaro **RZ4**. Mišinys teka į maišyklę **M1** ir joje sumaišomas su silikageliu paduodamu iš rezervuaro **RZ5**. Tetrahidrofuranas nugarinamas džiovyklėje **D1**, sukondensuojamas kondensatoriumi **K3** ir išcentrinu siurbliu **S7** gražinamas į rezervuarą **RZ4**. Sausas silikagelis su adsorbuotu reakcijos mišiniu tiekiamas į skysčių adsorbcijos chromatografinę kolonėlę **CK1**, kurioje eliuavimo būdu, naudojant heksano ir tetrahidrofurano mišinį santykiu 23:2 tiekiamas siurbliu **S8** iš rezervuaro **RZ6** ir išskirstomas į frakcijas. Skirstymas remiasi detektoriaus **I2** parodymais. Detektorius užfiksuojamas priemaišos nukreipiamos į garintuvą **G2**. Jame išgarintas tirpiklis per kondensatorių **K4**, sukondensavus tirpiklio garus, eliuentas gražinamas į **RZ6**. Detektoriui **I2** užfiksavus gryną produktą, srautas nukreipiamas į garintuvą **G3**. Jame nugarinamas tirpiklis, sukondensuojamas kondensatoriumi

K5 ir išcentrinu siurbliu **S12** gražinamas į rezervuarą **RZ6**. Gauta gryna medžiaga susikristalina užpylus etanolio iš rezervuaro **RZ7**. Tuomet gauta švari medžiaga džiovinama džiovyklėje **D2**. **G3** nudistilijuojamas etanolis, kuris sukondensuojamas kondensatoriuje **K5** ir gražinamas į rezervuarą **RZ7**. Visos šiukšlės iš garintuvo **G2** nugramdomos ir metamos į atliekų rezervuarą **AT1**.



4.1.pav. 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo technologinė linija

IŠVADOS

- Tiek chromoforai, tiek juose esančių amino grupių skaičius neturėjo didesnės įtakos reakcijos trukmei, o tikslinių junginių gryninimas ir išeigos priklausė nuo molekulių struktūros.
- Karbazolo pagrindu gauti enaminų junginiai duoda du vienodus sugerties maksimumus 330 nm ir 405 nm. Jų analogai, gauti naudojant 3,6-diamino karbazolus turi didesnę konjuguotų jungčių sistemą, matomas 25 nm batochrominis ir $1,7 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$ hiperchrominis absorbcijos juostų poslinkis. Junginys, turintis trifenilamino chromoforą turi tik vieną absorbcijos juostą, kuri 24 nm batochromiškai nutolusi nuo pirmos karbonilinių analogų juostos.
- Jonizacijos potencialą mažina metoksigrupių buvimas molekulėje, tačiau alkilinės grupės ir jų vieta chromofore didesnės įtakos I_p reikšmei neturi. Diamino karbazolų junginiai turi tokias pat reikšmes ($\sim 5,0 \text{ eV}$) kaip jų mono analogai. Didžiausią I_p reikšmę turi enaminas 4-{*N,N*-bis[2,2-bis(4metoksifenil)vinil]aminotrifetilaminas (5,11 eV). Visų junginių jonizacijos potencialų reikšmės ir išmatuotas junginio 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo dreifinis judris parodė, kad jis gali būti naudojamas skylių pernašai perovskitiniuose saulės elementuose.
- Enaminai gauti karbazolo pagrindu ir turintys skirtingas alifatinės grandinės turi tiek kristalinę, tiek amorfinę būsenas. Ilgėjant alifatinėms grandinėms, stiklėjimo temperatūra mažėja. Lydymosi temperatūra eilėje etil-, butil-, heksil- mažėja, o etilheksil- vėl padidėja. 3,6 – diamino karbazolo darinių nepasižymėjo amorfinės būsenos stabilumu. Trifenilamino chromoforą turintis junginys pasižymėjo molekulinio stiklo savybėmis.
- Termogravimetrinė analizė parodė, kad visi junginiai pasižymėjo aukštu terminiu stabilumu, 5% masės mažėjimo temperatūros yra 370 – 397 °C intervale.
- Buvo sukonstruotas saulės elementas, kaip organinį fotopuoslaidininkį panaudojant 9-etil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolą, efektyvumas siekė 15%.

PADĖKA

Darbo vadovui **prof. dr. V. Getaučiui** už pagalbą, palaikymą, patarimus ir kantrybę rašant šį darbą, bei suteiktą galimybę dirbti mokslinėje grupėje.

Dr. M. Daškevičienei už perduotas žinias ir įgūdžius dirbant laboratorijoje, teorines ir praktines chemijos žinias.

Dokt. I. Petrikytei už rašybos klaidų taisymą, padėsinimą bei praktinius patarimus.

Dokt. T. Braukylai už supratingumą ir patarimus darbo metu laboratorijoje, kai ne viskas išėdavo kaip norėjosi.

LITERATŪROS SĄRAŠAS

- [1] TAMULAITIS, G. ir G. JUŠKA. Energiją taupančios puslaidininkinės technologijos. Vilnius: Progetus, 2008, p.p. 116-121. ISBN 9789955781134.
- [2] POPE, M. and C.E. SWENBERG. Electronic Processes in Organic Crystals and Polymers (2 leidimas). Oxford, 1999, p.p. 1360.
- [3] STROHRIEGL, P. ir J. V. GRAŽULEVIČIUS. Charge – Transporting Molecular Glasses. *Advanced. Materials.* Vol. 14, 2002, p.p. 1439-1452 [žiūrėta 2016-03-12]. Prieiga per: [http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095\(20021016\)14:20%3C1439::AID-ADMA1439%3E3.0.CO;2-H/pdf](http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/1521-4095(20021016)14:20%3C1439::AID-ADMA1439%3E3.0.CO;2-H/pdf)
- [4] GRIGALEVIČIUS, S. Organinės elektronikos medžiagos ir technologijos. Vilnius: VPU, 2008, p. 44. ISBN 9789955203056.
- [5] NELSON, J. 2006. The physics of solar cells. London Imperial College Press. 384 p. ISBN: 978-1- 86094-340-9.
- [6] LYNN, P., A. 2010. Electricity from sunlight: an introduction to photovoltaics. A John Wiley & Sons, Ltd, Publication. 221 p. ISBN: 978-0-470-74560-1.
- [7] O'REGAN, B. ir M. GRAETZEL. A low-cost, high-efficiency solar cell based on dye-sensitized colloidal TiO₂ films. *Nature*, 353, 1991, p.p. 737–740. [žiūrėta 2016-03-12]. Prieiga per: <http://www.nature.com/nature/journal/v353/n6346/abs/353737a0.html>
- [8] OYAMA, Y., Y. YARIMA. Molecular designs and syntheses of organic dyes for dye-sensitized solar cells. *European Journal of Organic Chemistry*, 18, 2009, p.p. 2903–2934. [žiūrėta 2016-03-13]. Prieiga per: <http://onlinelibrary.wiley.com/doi/10.1002/ejoc.200900236/abstract?userIsAuthenticated=false&deniedAccessCustomisedMessage>
- [9] SANO, T., Y. NISHIO., Y. HAMADA., ir kt. Design of conjugated molecular materials for optoelectronics. *J. Mater. Chem.*, 10, 2000, p.p. 157-161. [žiūrėta 2016-03-15]. Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2000/jm/a903239h/unauth#!divAbstract>
- [10] BUBNIENĖ, G. Daktaro disertacija. KTU, Kaunas, 2010.
- [11] PARK, N.G. Organometal Perovskite Light Absorbers Toward a 20% Efficiency Low-Cost Solid-State Mesoscopic Solar Cell. *J. Phys. Chem. Lett.*, 4 (15), 2013 p.p 2423–2429. [žiūrėta 2016-03-15]. Prieiga per: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz400892a>
- [12] UNDŽENAS, A. Organinių junginių fotonikos pagrindai, Vilnius, 1993, p.271.
- [13] TOMKEVIČIENĖ, A. Synthesis and Properties of Charge Transporting Compounds Containing Carbazolyl- and Aromatic Amino Moieties: daktaro disertacija, KTU, Kaunas, 2009.

- [14] COOK, G. Enamines: synthesis, structure, and reactions. CRC Press LLC, 1987. ISBN 9780824777647.
- [15] SINICROPI, J., J.R., COWDERY-CORVAN ir kt. Hole transport in N,N'-bis(2,2-diphenylvinyl)-N,N'-diphenylbenzidine-doped polymers. Proc. SPIE 2850, Organic Photorefractive Materials and Xerographic Photoreceptors, 202, 1996. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://proceedings.spiedigitallibrary.org/proceeding.aspx?articleid=1022522>
- [16] BORSENBORGER, P.M., D.S. WEISS, M. DEKKER. Organic photoreceptors for Xerography. JACS, Vol. 49, New York, 1998. ISBN 0824701739. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/ja995764x>
- [17] MATOLIUKŠTYTĖ A., J.V. GRAŽULEVIČIUS, J. JANKAUSKAS., J. SIDARAVIČIUS. N,N-Bis(2,2-diphenylvinyl)anilines as new effective glass-forming hole transport materials for electrophotographic photoreceptors. Synthetic Metals 156, 2006, p.p. 856-860. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677906001202>
- [18] ODA, Y., T. HOMMA., Y. FUJIMAKI ir kt. Electrophotographic photoreceptor having a light-sensitive layer formed from titanil phthalocyanine pigment dispersed in a branched ester or alcohol solvent, 1990. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <https://www.google.com/patents/US5114815>
- [19] CHIGONO, Y., Kitamura, T., Electrophotography system, 1993. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <https://www.google.com/patents/US4977417>
- [20] AOKI, D., M. KASHIWABARA ir kt. Organic photosensor in Elgraphy (II): Photoinduced current amplifying layer", Imaging Science Technology, 44, 2000. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://www.ingentaconnect.com/content/ist/jist/2000/00000044/00000003/art00001?crawler=true>
- [21] PUODŽIUKYNAITĖ, E., E. BURBULIS., J.V. GRAŽULEVIČIUS ir kt. Aniline-based bis(enamines) as new morphous molecular charge transport materials. Synthetic Metals, 157, 2007. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677907001610>
- [22] PUODŽIUKYNAITĖ, E., E. BURBULIS., J.V. GRAŽULEVIČIUS ir kt. Carbazole-based bis(enamines) as effective charge-transporting amorphous molecular materials, Synthetic Metals 158, 2008. [žiūrėta 2016-03-20]. Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677908002245>

- [23] OSTRAUSKAITĖ, J., V, VOŠKA., J. ANTULIS ir kt. High hole mobilities in carbazole-based glass-forming hydrazones. *J. Mater. Chem.*, Vol. 12, 2002. [žiūrėta 2016-03-18]. Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2002/jm/b209732j#!divAbstract>
- [24] PASPIRGELYTĖ, R., G. BUIKA., J.V. GRAŽULEVIČIUS ir kt. Indole and phenylenediamine based enamines as amorphous hole-transporting materials. *Synthetic Metals* 160, 2010, p.p. 162-168. [žiūrėta 2016-03-18].
Prieiga per: <http://www.sciencedirect.com/science/article/pii/S0379677909005463>
- [25] SALBECK. J., P. I. TOBAT, FUHRMANN-LIEKER T., ir kt. Spiro Compounds for Organic Optoelectronics *Chem. Rev.*, 107 (4), 2007, p.p. 1011–1065. [žiūrėta 2016-05-12].
Prieiga per: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr0501341>
- [26] PETRUS. M. L., T. BEIN, T. J. DINGEMANS ir P. DOCAMPO. A low cost azomethine-based hole transporting material for perovskite photovoltaics *J. Mater. Chem. A*, 2015, 3, 12159. [žiūrėta 2016-05-12].
Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2015/ta/c5ta03046c#!divAbstract>
- [27] JEON N. J., J. H. NOH, Y. C. KIM ir kt. Efficient hysteresis-less bilayer type CH₃NH₃PbI₃ perovskite hybrid solar cells. *Nat. Mater.* Vol. 13, 2014, p. 897. [žiūrėta 2016-05-16]
Prieiga per: <http://iopscience.iop.org/article/10.1088/0957-4484/27/2/024004/meta>
- [28] MOEHL T., K. DOMANSKI, F. GIORDANO, S. M. ZAKEERUDDIN, M. K. NAZEERUDDIN, M. J. GRATZEL. Strong Photocurrent Amplification in Perovskite Solar Cells with a Porous TiO₂ Blocking Layer under Reverse Bias. *Phys. Chem. Lett.* Vol, 5, 2014, p. 3931. [žiūrėta 2016-05-16]
Prieiga per: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jz502039k>
- [29] BURSCHKA J., A. DUALEH, F. KESSLER, E. BARANOFF, M. K. NAZEERUDDIN, M. J. GRATZEL. ir kt. Tris(2-(1H-pyrazol-1-yl)pyridine)cobalt(III) as p-type dopant for organic semiconductors and its application in highly efficient solid-state dye-sensitized solar cells. *J. Am. Chem. Soc.* 2011, p.133, 18042. [žiūrėta 2016-05-16]
Prieiga per: <http://www.ncbi.nlm.nih.gov/pubmed/21972850>
- [30] CHOI. H, S. PARK ir kt. Efficient star-shaped hole transporting materials with diphenylethenyl side arms for an efficient perovskite solar cell. *J. Mater. Chem.* Vol 45, 2014, 19136-19140. [žiūrėta 2016-05-05].
Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/is/content/articlelanding/2014/ta/c4ta04179h#!divAbstract>
- [31] SHIROTA. Y. Organic materials for electronic and optoelectronic devices. *J. Mater. Chem.* 2, Vol. 10, 2000, p.p. 1-25. [žiūrėta 2016-05-17]. Prieiga per: <http://pubs.rsc.org/en/content/articlelanding/2000/jm/a908130e/unauth#!divAbstract>