



**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**Vaida Matulevičiūtė**

**ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ, TURINČIŲ 1-FENIL-  
1,2,3,4-TETRAHIDROCHINOLINO FRAGMENTĄ,  
SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Vadovas**

Prof. dr. Vytautas Getautis

**Kaunas, 2018**

**KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS**  
**CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS**

**ORGANINIŲ PUSLAIDININKIŲ, TURINČIŲ 1-FENIL-  
1,2,3,4-TETRAHIDROCHINOLINO FRAGMENTŲ,  
SINTEZĖ IR TYRIMAS**

Baigiamasis magistro projektas

**Taikomoji chemija (kodas 612F10003)**

**Vadovas**

Prof. dr. Vytautas Getautis

**Recenzentas**

Dr. Bronė Barvainienė

**Darbą atliko**

Vaida Matulevičiūtė

**Kaunas, 2018**

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS  
CHEMINĖS TECHNOLOGIJOS FAKULTETAS

Vaida Matulevičiūtė

Studijų programa Taikomoji chemija (kodas 612F10003)

„Organinių puslaidininkų, turinčių 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė ir tyrimas“

**AKADEMINIO SAŽININGUMO DEKLARACIJA**

2018 m. birželio mėn. 04 d.

Kaunas

Patvirtinu, kad mano, **Vaidos Matulevičiūtės**, Baigiamasis projektas tema „Organinių puslaidininkų, turinčių 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė ir tyrimas“ 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.

---

*(vardą ir pavardę įrašyti ranka)*

---

*(parašas)*

## Turinys

Paveikslų sąrašas .....	6
Schemų sąrašas.....	7
Lentelių sąrašas .....	8
Santrauka.....	9
Summary .....	10
Santrumpos.....	11
Įžanga .....	13
1. Elektroaktyvios molekulės, turinčios tetrahydrochinolino fragmentą.....	15
1.1. Tetrahydrochinolino fragmentą turinčios teigiamą krūvį pernešančios medžiagos .....	15
1.1.1. Teigiamą krūvį transportuojančių medžiagų, turinčių tetrahydrochinolino fragmentą, ankstyva raida .....	15
1.1.2. Teigiamą krūvį pernešantys ir stiklus formuojantys hidrazonai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą .....	17
1.1.3. Dihidrazonai, turintys fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą.....	19
1.1.4. Teigiamą krūvį transportuojantis azino polimeras, turintis 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą.....	21
1.1.5. Bipoliniai 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino junginiai.....	22
1.1.6. Multifunkcinės medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą .....	25
1.2. Krūvį generuojančios medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą .....	26
1.2.1. Dažikliu jautrinta saulės celė.....	26
1.2.2. Dažikliai SC, turintys 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą.....	28
1.2.3. Kitos dažančios medžiagos, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą .....	31
1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas .....	34
2. Eksperimentinė dalis.....	35
2.1. Aparatūra .....	35
2.2. Eksperimentų aprašymas .....	37
3. Rezultatų aptarimas.....	43
3.1. Skyles transportuojantys enaminai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą.....	43
3.1.1. Sintezė.....	43
3.1.2. Optinės savybės .....	45

3.1.3. Terminės savybės .....	46
3.1.4. Fotoelektrinės savybės .....	48
3.2. Abiejų ženklų krūvininkus transportuojantis puslaidininkis, turintis tetrahydrochinolino fragmentą .....	50
3.2.1. Sintezė.....	50
3.2.2. Optinės ir terminės savybės .....	51
3.2.3. Fotoelektrinės savybės .....	52
3.2.4. Struktūros modeliavimas ir gelizacijos tyrimas .....	53
Išvados.....	56
Pranešimai konferencijose.....	57
Literatūros sąrašas .....	58

## Paveikslų sąrašas

<b>1.1. pav.</b> HTM 1 ir 2, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą .....	15
<b>1.2 pav.</b> HTM 3-6 , turinčių 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, struktūros .....	15
<b>1.3. pav.</b> HTM 7, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, struktūra.....	16
<b>1.4. pav.</b> (Eu(TTA) <sub>3</sub> (TPPO) <sub>2</sub> ) ir Alq <sub>3</sub> struktūros.....	16
<b>1.5 pav.</b> Principinė dažikliu jautrintos saulės celės schema.....	27
<b>1.6 pav.</b> Dažiklių, turinčių tetrahydrochinolino fragmentą, struktūros .....	28
<b>1.7. pav.</b> Dažiklių <b>D16-D18</b> struktūros .....	30
<b>1.8. pav.</b> Metininių THQ dažiklių struktūros .....	32
<b>1.9. pav.</b> <b>D23</b> ir <b>D24</b> struktūros.....	32
<b>1.10. pav.</b> <b>D25</b> ir <b>D26</b> struktūros.....	32
<b>1.11. pav.</b> <b>D27</b> ir <b>D28</b> struktūros.....	33
<b>1.12. pav.</b> <b>D29</b> ir <b>D30</b> struktūros.....	33
<b>1.13. pav.</b> Skvarilio dažiklių <b>D31-D37</b> struktūros .....	33
<b>1.14. pav.</b> Dažiklių <b>D38</b> ir <b>D39</b> struktūros .....	34
<b>3.1. pav.</b> Junginio 6 <sup>1</sup> H BMR (CDCl <sub>3</sub> , 400 MHz) spektras.....	45
<b>3.2. pav.</b> Susintetintų HTM 6 ir 7 tirpalų UV/RŠ spektrai. (THF, c =10 <sup>-4</sup> mol/l, d=1 mm) .....	46
<b>3.3. pav.</b> Enaminų 6 ir 7 TGA kreivės. ....	47
<b>3.4. pav.</b> Junginio 6 DSK kreivė. ....	47
<b>3.5. pav.</b> Junginio 7 DSK kreivė .....	48
<b>3.6. pav.</b> Junginio 6 fotoemisijos ore spektras .....	49
<b>3.7. pav.</b> Junginio 7 fotoemisijos ore spektras .....	49
<b>3.8. pav.</b> Junginių 8, 5, <b>PDI</b> , UV/RŠ spektrai (chloroformas, c =10 <sup>-4</sup> mol/l, d=1 mm).....	51
<b>3.9. pav.</b> Junginio 8 TGA kreivė.....	52
<b>3.10. pav.</b> Junginio 8 fotoemisijos ore spektras .....	53
<b>3.11. pav.</b> H-tipo agregato susidarymas tarp junginio 8 molekulių .....	54

## Schemų sąrašas

<b>Schema 1.1.</b> Hidrazonų <b>4a</b> ir <b>4b</b> sintezė.....	17
<b>Schema 1.2.</b> Hidrazonų <b>9a</b> ir <b>9b</b> , funkcionalizuotų epoksiopropilgrupe sintezė.....	18
<b>Schema 1.3.</b> Molekulinių stiklų <b>10a</b> – <b>10d</b> sintezė.....	20
<b>Schema 1.4.</b> Azino polimero <b>15</b> sintezė. ....	22
<b>Schema 1.5.</b> Molekulinių stiklų, turinčių 2-(1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-ilmetilen)-1,3-indandiono fragmentą, sintezė.....	24
<b>Schema 1.6.</b> Multifunkcinio junginio <b>23</b> sintezė.....	26
<b>Schema 1.7.</b> Donorinio dažiklio fragmento sintezė.....	29
<b>Schema 1.8.</b> Dažiklių <b>D12-D15</b> sintezė.....	30
<b>Schema 1.9.</b> Dažiklio <b>D19</b> sintezė.....	31
<b>Schema 1.10.</b> NIR dažiklio <b>D20</b> sintezė.....	31
<b>Schema 3.1.</b> Stilbeno darinio, turinčio 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą sintezė. ....	43
<b>Schema 3.2.</b> Enaminų <b>6</b> ir <b>7</b> sintezė.....	44
<b>Schema 3.3.</b> Puslaidininkio <b>8</b> sintezė .....	51

## Lentelių sąrašas

<b>Lentelė 1.1.</b> Junginius 4a ir 4b charakterizuojantys parametrai .....	18
<b>Lentelė 1.2.</b> Junginius 9a ir 9b charakterizuojantys parametrai.....	19
<b>Lentelė 1.3.</b> Dihidrazonų jonizacijos potencialiai ir stiklėjimo temperatūros .....	20
<b>Lentelė 1.4.</b> Dihidrazonų bei jų kompozitų su PC skylių dreifinių judrių vertės .....	21
<b>Lentelė 1.5.</b> Polimero 15 charakteristikos .....	22
<b>Lentelė 1.6.</b> Molekulinių stiklų 20a ir 20b charakteristikos.....	24
<b>Lentelė 3.1.</b> Enaminų fizikinės charakteristikos.....	50
<b>Lentelė 3.2.</b> Junginio 8 fotoelektrinės charakteristikos .....	53
<b>Lentelė 3.3.</b> Junginio 8 molekulės geometrija.....	54



Matulevičiūtė, Vaida. Organinių puslaidininkių, turinčių 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė ir tyrimas. *Magistro* baigiamasis projektas / vadovas prof. dr. Vytautas Getautis; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas, Organinės chemijos katedra.

Studijų kryptis ir sritis (studijų kryptių grupė): Fiziniai mokslai, chemija.

Reikšminiai žodžiai: *organiniai puslaidininkiai, skylių transportinės medžiagos, bipolinės medžiagos, tetrahydrochinolinas.*

Kaunas, 2018. 66 p.

## Santrauka

Organiniai puslaidininkiai – plačiai tyrinėjama ir daug žadanti elektroaktyvių medžiagų grupė. Jie pradėti naudoti fotoelektriniuose įrenginiuose, tokiuose kaip saulės celės, šviesos diodai, lauko tranzistoriai, kopijavimo mašinos. Šios medžiagos pasižymi savita struktūra ir savybėmis. Yra žinoma, kad 1,2,3,4-tetrahydrochinolino donorinę grupę turintys junginiai pasižymi itin geru dreifiniu judriu, t.y. krūvio pernaša. Atsižvelgiant į tai, šio darbo tikslas yra susintetinti naujus organinius puslaidininkius, turinčius 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą.

Pirmojoje darbo dalyje, atlikus daugiapakopę sintezę, gauti teigiamus krūvininkus pernešantys du enaminai, turintys tetrahydrochinolino chromoforus. Junginių struktūra įrodyta atlikus BMR spektrinę analizę. Ištirtos naujų puslaidininkių optinės, terminės ir fotoelektrinės savybės, kurios parodė, kad abu enaminai yra termiškai stabilūs, o jonizacijos potencialai, atitinkantys 5,01 ir 5,16 eV vertes, yra palankūs skylių pernašai. Išmatuoti teigiamų krūvininkų dreifiniai judriai, siekiantys  $10^{-4} - 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  eilę stipriuosiuose elektriniuose laukuose, taip pat leidžia tikėtis, kad medžiagos yra tinkamos optoelektronikai.

Antrojoje darbo dalyje susintetintas bipolinis junginys, turintis elektronus transportuojantį perileno fragmentą bei teigiamus krūvininkus pernešančius tetrahydrochinolino chromoforus. Kaip ir tikėtasi, naujai išskirta medžiaga perneša abiejų tipų krūvininkus: tiek skyles, tiek elektronus. Elektronų dreifinis judris didėja medžiagą kaitinant ir siekia  $10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  eilę stipriuosiuose elektriniuose laukuose. Nustatytos optinės, terminės ir optoelektrinės savybės parodė, kad šis bipolinis junginys yra įdomus naujas organinis puslaidininkis. Taip pat, naudojant kvantinius skaičiavimus, sumodeliuota šios elektroaktyvios molekulės erdvinė struktūra. Skaičiavimai parodė, kad šis junginys gali sudaryti H-tipo agregatus, o tai lemia jo gelizaciją tirpale.

Matulevičiūtė, Vaida. *Synthesis And Investigation Of 1,2,3,4-tetrahydroquinoline Based Organic Semiconductors: Master's thesis in Applied Chemistry / supervisor prof. dr. Vytautas Getautis; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.*

Research area in: Physical Sciences, Chemistry.

Key words: *organic semiconductors, hole transporting materials, bipolar materials, tetrahydroquinoline*

Kaunas, 2018, 66 p.

### Summary

Organic semiconductors are a class of electroactive materials which is widely investigated and well promising. They can be used in various photoelectric devices such as solar cells, light emitting diodes, field transistors, copying machines. Due to their effective charge transportation a lot of attention is paid to materials containing 1,2,3,4-tetrahydroquinoline electron donating moiety. The aim of this work is to synthesize new organic 1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline based semiconductors.

In the first part doing multistep synthesis two tetrahydroquinoline based hole transporting enamines were obtained. The structure was confirmed by NMR analysis. Optical, thermal and photoelectric properties of synthesized enamines were investigated. Both enamines are thermal stable, the values of the ionization potential (5.01 and 5.16 eV) are good enough for hole transport. Hole drift mobility reaches the order of  $10^{-4}$ -  $10^{-3}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  in strong electric fields. According to all of these properties, we can expect that both enamines can be used in photoelectronics.

In the second part a bipolar compound, containing tetrahydroquinoline and perylene moieties was synthesized. As we expected, new synthesized material can transport both types of charges: holes and electrons. Interesting that increasing the temperature, electron drift mobility also increases and reaches the order of  $10^{-6}\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ . According to optical, thermal and photoelectrical properties, we can determine that this material is well promising semiconductor. Using quantum calculations, the structure of this compound was also determined. Due to structural properties, the material transforms into a gel in its solution forming H-type aggregates.

## Santrumpos

al	- alifatika
ar	- aromatika
BMR	- branduolių magnetinis rezonansas
CDCl <sub>3</sub>	- deuteriuotas chloroformas
d	- dubletas
dd	- dubleto dubletas
DMF	- dimetilformamidas
DMSO	- dimetilsulfoksidą
DSK	- diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
DSSC	- <i>angl.</i> dye-sensitized solar cell, dažikliu jautrinta saulės celė
E	- elektrinio lauko stipris
EL	- elektroliuminescencija
$\epsilon$	- ekstinkcijos koeficientas
HOMO	- <i>angl.</i> highest occupied molecular orbital, aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė
HTM	- <i>angl.</i> hole transporting material, slyles transportuojanti medžiaga
$I_p$	- jonizacijos potencialas
IR	- infraraudonoji spektroskopija
J	- sukinio-sukinio sąveikos konstanta
KSR	- (+/-) kamparo-10-sulfoninė rūgštis
LUMO	- <i>angl.</i> lowest unoccupied molecular orbital, žemiausia neužpildyta molekulinė orbitalė
m	- multipletas
m.d.	- milijoninės dalys
NIR	- <i>angl.</i> near-infrared, artimoji infraraudonoji spinduliuotė
OLED	- <i>angl.</i> organic light-emitting diode, organinis šviestukas
OFET	- <i>angl.</i> organic field-effect transistor, organinis lauko tranzistorius
PC	- polikarbonatas
PDI	- N,N'-bis(2-etilheksil)-3,4,9,10-perilntetra-karboksiimidą
Ph	- fenil
s	- singletas
spiro-OMeTAD	- 2,2',7,7'-tetrakis-(N,N-di-p-metoksifenilaminas)-9,9'-spirofluorenas

SC	- saulės celė
t	- tripletas
T	- temperatūra
TEA	- trietilaminas
THF	- tetrahidrofuranas
TMS	- tetrametilsilanas
$T_{sk-5\%}$	- temperatūra, kuriai esant junginys netenka 5% savo svorio
$T_{lyd}$	- lydymosi temperatūra
$T_s$	- stiklėjimo temperatūra
UV	- ultravioletinis
$\lambda$	- bangos ilgis
$\mu$	- dreifinis judris

## Ižanga

Organiniai puslaidininkiai – jau kelis dešimtmečius plačiai tyrinėjama elektroaktyvių medžiagų grupė. Jie gali būti pritaikomi įvairiose srityse, pavyzdžiui, elektrofotografijoje (fotoreceptoriai kopijavimo mašinos, lezeriniai spausdintuvai), plokščiuosiuose ekranuose (šviesos diodai), generuojant energiją (saulės celės), atminties saugojimo prietaisuose (lauko tranzistoriai). Organinių medžiagų panaudojimas šiose srityse kelią didelį susidomėjimą, nes šios medžiagos yra lengvos, pigios, galinčios suformuoti plonas dangas, turinčios didelį paviršiaus plotą, kas suteikia galimybę lengviau pagaminti prietaisą. Organiniai fotopuslaidininkiai jau yra plačiai naudojami kopijavimo mašinose ir lazeriniuose spausdintuvuose. Organiniai šviesos diodai taip naudojami ekranuose, pavyzdžiui, mobiliuosiuose telefonuose, plokščiaekranuose televizoriuose, apšvietime. Visų šių paminėtų prietaisų veikimas pagrįstas fotokrūvininkų generavimu bei sužadintų krūvininkų pernaša. Tam reikalingos medžiagos, pasižyminčios tinkama struktūra bei savybėmis. Krūvininkus generuojančios medžiagos (dažniausiai dažikliai arba pigmentai) absorbuoja šviesą ir yra sužadinanami elektronai. Dažikliai ir pigmentai dažniausiai skirstomi į absorbuojančius regimąją spinduliuotę bei absorbuojančius elektromagnetinę spinduliuotę netoli IR srities. Pagal cheminę prigimtį jie gali būti neorganinės arba organinės medžiagos. Krūvininkus transportuojančių medžiagų pagrindas dažniausiai  $\pi$ -elektronų sistemos, kurios absorbuoja ir skleidžia šviesą ultravioletinėje bei regimojoje srityje, pasižymi krūvininkų generacija, pernešimu bei netiesinėmis optinėmis savybėmis. Organinės krūvį pernešančios medžiagos gali būti mažamolekulinės arba polimerai.

Pastaraisiais metais kelios fotoaktyvių molekulių grupės buvo ypač tyrinėjamos mokslininkų. Dėl greito krūvininkų generavimo bei pernešimo daug dėmesio buvo skiriama fotopuslaidininkiams, turintiems 1,2,3,4-tetrahydrochinolino chromoforą. Tačiau pradinio junginio 1,2,3,4-tetrahydrochinolino sintezė yra ilga, apimanti daug stadijų. Tai riboja galimybę panaudoti šias medžiagas optoelektronikoje.

3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino labai patogi sintezės metodika buvo sukurta Kauno politechnikos institute (dabar KTU) prof. S. Kutkevičiaus mokslinėje grupėje. Tai paprasta, vieno žingsnio sintezė, todėl elektroaktyvių medžiagų, turinčių 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė pradėta tyrinėti plačiau. 6 žiedo pozicija aktyviai dalyvauja elektrofiliniame pakeitime, o 3 padėtyje esančią hidroksigrupę galima lengvai funkcionalizuoti, tai leidžia sukurti plačią junginių klasę.

**Darbo tikslas:** susintetinti naujus organinius puslaidininkius, turinčius 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą ir iširti jų optines, termines bei fotoelektrines savybes.

**Darbo uždaviniai:**

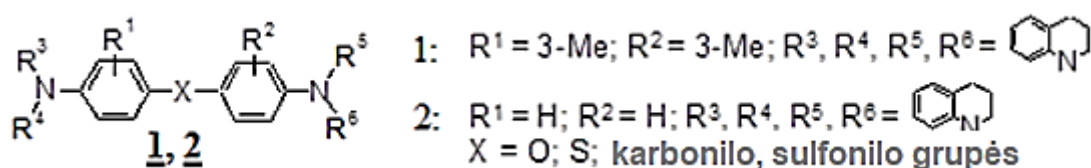
- Susintetinti naujas enaminių klasės teigiamus krūvininkus transportuojančias organines medžiagas, turinčias 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą;
- Susintetinti bipolinį junginį, turintį elektronus pernešantį perileno fragmentą bei skyles transportuojančius tetrahydrochinolino fragmentus;
- Įvertinti susintetintų organinių puslaidininkių optines, termines bei fotoelektrines savybes bei galimybes šiuos junginius panaudoti optoelektroniniuose prietaisuose.

## 1. Elektroaktyvios molekulės, turinčios tetrahydrochinolino fragmentą

### 1.1. Tetrahydrochinolino fragmentą turinčios teigiamą krūvį pernešančios medžiagos

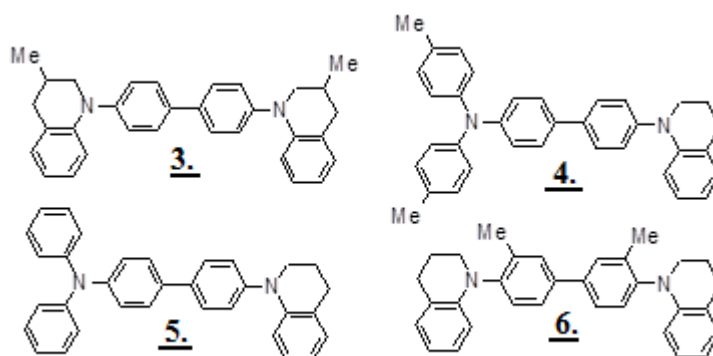
#### 1.1.1. Teigiamą krūvį transportuojančių medžiagų, turinčių tetrahydrochinolino fragmentą, ankstyva raida

Krūvį transportuojančios medžiagos **1** ir **2**, sudarytos iš diamimo junginių bei 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmento pristatomos [1]. Junginiai **1** bei **2** gali būti naudojami įvairiose rišančiose dervose, pavyzdžiui, polikarbonatuose, poliesteriuose bei poli(met)akrilatuose.



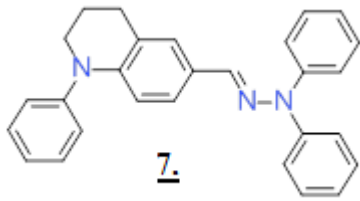
1.1. pav. HTM **1** ir **2**, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Elektrofotografijoje naudojamos krūvį pernešančios medžiagos, turinčios benzidino fragmentus, buvo aprašytos [1,3]. Taip pat žinoma ir krūvį pernešančių benzidino darinių su 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentais [2]. Šių junginių savybės nepablogėjo po ilgo jų naudojimo, jie yra atsparūs aplinkos poveikiui (žr. 1.2 pav.).



1.2 pav. HTM **3-6**, turinčių 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, struktūros

Fotoreceptoriai, gauti naudojant bisfenolio A pagrindu susintetintas polikarbonatines dervas, yra daug žadantys ir gali būti naudojami be apsauginio sluoksnio [4,5]. Tetrahidrofurano tirpalas, sudarytas iš 50 % (masės) polikarbonato ir 50 % (masės) HTM **7** (žr. 3 pav.) buvo panaudotas krūvį transportuojančiam sluoksniui gauti. Toks dangą formuojantis stabilus tirpalas buvo laikomas mėnesį, nesukeliant nei išblukimo, nei gelizacijos.

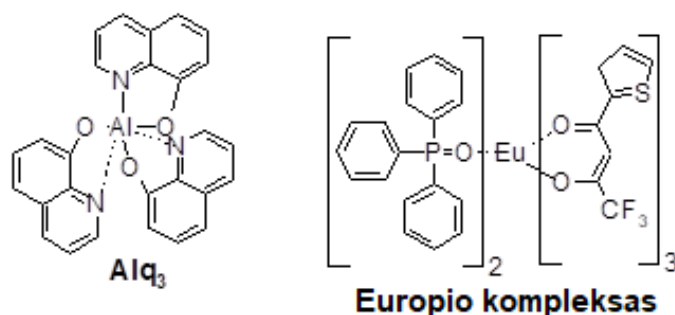


**1.3. pav.** HTM 7, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, struktūra

Dėl greito krūvio transportavimo daug dėmesio skiriama hidrazonams, turintiems 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentus kaip teigiamą krūvį transportuojančias medžiagas [6-9]. HTM 7 dreifinis judris buvo išmatuotas lėkio trukmės metodu [6] ir yra lygus  $8,6 \cdot 10^{-7} \text{ cm}^2/\text{Vs}$  nuliniame elektriniame lauke esant 298 K temperatūrai. Polikarbonatas naudotas kaip polimerinis rišiklis [6]. Šios medžiagos jonizacijos potencialas lygus 5,10 eV.

Plonų organinių sluoksnių elektroliuminescencija (EL) yra daug žadantis reiškinys. Iš tokių sluoksnių gali būti suformuojami plokštieji ekranai bei kiti šviesą emituojantys įrenginiai, pasižymintys gera kokybe, ryškiomis spalvomis bei žema savikaina [10]. Organiniai šviesos diodai (OLED'ai) paprastai susideda iš trijų ar daugiau amorfinių organinių / organometalinių medžiagų sluoksnių. Šios medžiagos pasižymi skylių transportu, elektronų transportu bei emisija, kuri yra reikalinga šiuose prietaisuose [11, 12].

Raudoną šviesą skleidžiantis EL organinis įrenginys buvo gautas panaudojant europio kompleksinį junginį  $(\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2)$  kaip emituojantį sluoksnį, junginį 7 kaip teigiamą krūvį pernešantį sluoksnį, ir  $(\text{Alq}_3)$  kaip elektronus transportuojantį sluoksnį (žr. 1.4 pav.). Kaip substratas šiame prietaise buvo naudojamas indžio-alavo oksidas (ITO) [13].



**1.4. pav.**  $(\text{Eu}(\text{TTA})_3(\text{TPPO})_2)$  ir  $\text{Alq}_3$  struktūros

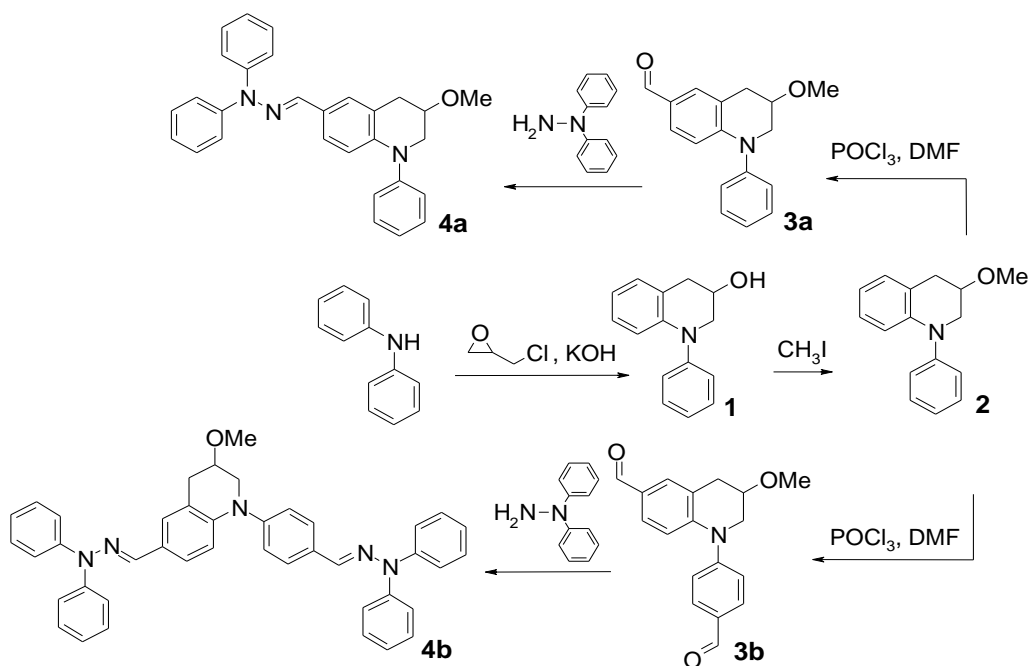
Junginio 4 plėvelės fotoluminescencinė emisija buvo pateikiama kaip UV apšvitinimo funkcija, kuri mažėjo eksponentiškai priklausomai nuo apšvitinimo laiko [14].



### 1.1.2 Teigiamą krūvį pernešantys ir stiklus formuojantys hidrazonai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Skyles transportuojantys, stiklus formuojantys hidrazonai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą pasižymi labai geru fotojautriu. Dėl paprastos sintezės ir mažos savikainos jie turi daug privalumų palyginti su kitomis teigiamą krūvį transportuojančiomis medžiagomis [15]. Mažos molekulinės masės krūvį transportuojančios medžiagos, turinčios hidrazono fragmentą, yra paprastai kristalinės, kurios sunkiai suformuoja plonus bei lygius sluoksnius, todėl šios medžiagos yra kombinuojamos su polimerais, dažniausiai bisfenolio Z polikarbonatais. Aromatinių hidrazonų molekulės, disperguotos polimeriniame rišiklyje, dėl puikaus krūvio transporto yra pagrindinė elektrografinių prietaisų sudedamoji dalis [16]. O tokios medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, pasižymi ypač greita krūvio pernaša [6]. Tačiau ilga pradinio 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino sintezė riboja šių medžiagų pritaikymą elektrofotografijoje.

Mono- ir dihidrazonų su 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolinu sintezė pavaizduota 1 schemeje. Išvengiant sudėtingos bei daug stadijų apimančios sintezės, pradinis junginys 3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolinas gautas tiesiogiai reaguojant difenilaminui su epichlorhidrinu [17]. Toliau sekė alkilinis jodmetanu esant KOH ir  $K_2CO_3$ . Kitas žingsnis buvo Vilsmeier'io formilimas. Gauti mono- ir dialdehidai dalyvavo kondensacijos reakcijoje su N,N-difenilhidrazinu.



Schema 1.1. Hidrazonų 4a ir 4b sintezė

Stikliškosios būsenos formavimasis įrodytas atliekant diferencinę skenuojamąją kalorimetriją. Šios medžiagos egzistuoja ir kristalinės, ir amorfinės būsenos. Medžiaga **4a** yra polimorfinė, nes pirmo kaitinimo metu užfiksuotos dvi lydymosi temperatūros. Antro kaitinimo metu pastebėta, kad medžiaga pereina į stikliškąją būseną esant 44°C temperatūrai. Dihidrazonas **4b** yra monokristalinis, tačiau turi aukštesnę stiklėjimo temperatūrą - 81°C.

Iš fotoelektrinių matavimų galima spręsti apie šių medžiagų tinkamumą fotelektronikoje. Fotoemisijos ore metodu nustatyti jonizacijos potencialai. Mono- ir dihidrazonų jonizacijos potencialų skirtumas yra nedidelis, atitinkamai 5.29 eV ir 5.21 eV. Žinoma, kad populiariausių elektrofotografijoje naudojamų pigmentų, kaip, pavyzdžiui, titanilo ftalocianų [18], jonizacijos potencialai siekia 5,1-5,6 eV, todėl galima tikėtis, kad šios naujos medžiagos yra puiki alternatyva.

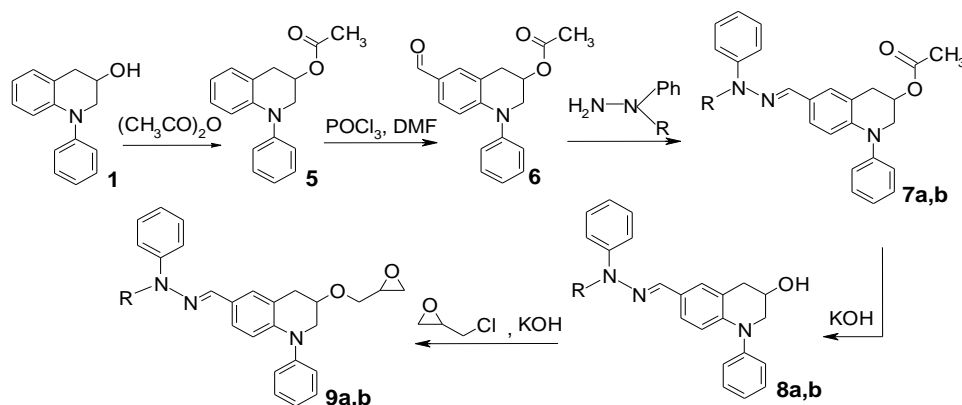
Skylių dreifinis judris dihidrazone siekia  $1,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , kai elektrinio lauko stipris lygus  $10^6 \text{ V cm}^{-1}$ . Iš pateiktų duomenų (žr. Lentelę 1.1.), matyti, kad monohidrazono skylių dreifinis judris yra visa eile mažesnis [19, 20]. Taip yra todėl, kad dipakeistas junginys turi didesnę konjuguotų jungčių sistemą. Abiejų hidrazonų terminės bei fotoelektrinės charakteristikos pateikiamos lentelėje 1.1.

**Lentelė 1.1.** Junginius 4a ir 4b charakterizuojantys parametrai

Junginys	$T_i, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$I_p, \text{eV}$	$\mu_0, \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu^*, \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$
<b>4a</b>	125; 142	44	5.29	$2 \cdot 10^{-7}$	$7.2 \cdot 10^{-6}$
<b>4b</b>	214	81	5.21	$5.6 \cdot 10^{-7}$	$2.2 \cdot 10^{-5}$

\*  $E = 6.4 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$

Taip pat susintetinta ir hidrazonų, kuriuose OH grupė yra funkcionalizuota epoksi propil grupe [21]. Šių hidrazonų sintezė pateikta schemeje 1.2. Į šių krūvį transportuojančių medžiagų molekules įeina didelės  $\pi$  elektronų sistemos, konjuguotos per azoto atomus ir taip pat lanksčios epoksi propil oksigrupės. Tokia struktūra sumažina kristalizacijos galimybes ir pagerina adheziją.



**7a, 8a, 9a:** R = , **7b, 8b, 9b:** R = CH<sub>3</sub>.

**Schema 1.2.** Hidrazonų **9a** ir **9b**, funkcionalizuotų epoksi propil grupe sintezė

DSK analizė patvirtino junginio **9a** stikliškosios būsenos formavimąsi. Medžiaga polimorfinė, užfiksuotos dvi lydymosi temperatūros. Junginys **9b** yra monokristalinis, tačiau stiklėjimo temperatūra neužfiksuota, nes, matomai, yra žemesnė už kambario temperatūrą (žr. Lentelę 1.2.).

Išmatavus skylių dreifinį jaudrį, pastebėta, kad tiek difenil-, tiek metilfenil- pakeistuose hidrazonuose skylių deifinis jaudris yra panašus, siekia  $10^{-5} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  elektrinio lauko stipriui esant  $10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ . Taip yra dėl vienodos  $\pi$  elektronų konjungacijos abiejuose hidrazonuose. Junginių fotoelektrinės ir terminės charakteristikos pateikiamos 1.2. lentelėje.

**Lentelė 1.2.** Junginius **9a** ir **9b** charakterizuojantys parametrai

Junginys	$T_l, ^\circ\text{C}$	$T_s, ^\circ\text{C}$	$I_p, \text{eV}$	$\mu_0, \text{cm}^2/\text{Vs}$	$\mu^*, \text{cm}^2/\text{Vs}$
<b>9a</b>	96; 124	41	5.37	$1 \cdot 10^{-7}$	$4.4 \cdot 10^{-6}$
<b>9b</b>	96	-	5.29	$1.2 \cdot 10^{-7}$	$4.6 \cdot 10^{-6}$

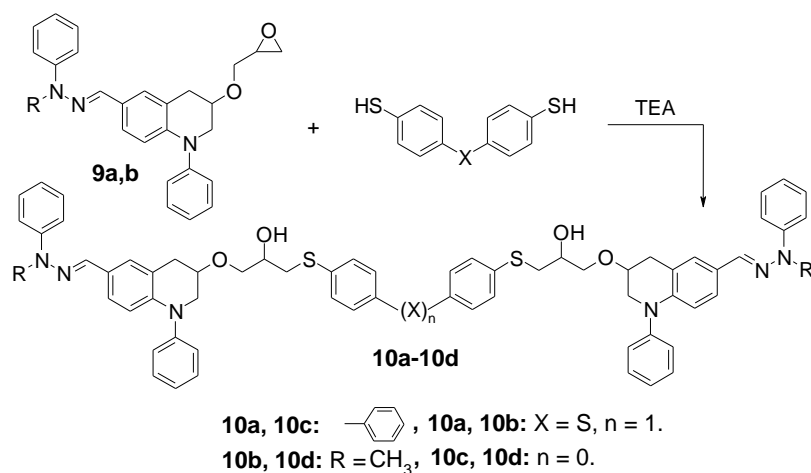
\*  $E = 6.4 \cdot 10^5 \text{ Vcm}^{-1}$

Šios krūvį pernešančios medžiagos pasižymi aukštu skylių dreifiniu jaudriu ir geru suderinamumu su PC. Be to, dėl aktyvios epoksi grupės šie hidrazonai gali būti naudojami kaip prekursoriai kitų elektroaktyvių medžiagų sintezei.

### 1.1.3. Dihidrazonai, turintys fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Anksčiau minėti hidrazonai pasižymi tinkamomis savybėmis, tačiau šie mažos molekulinės masės tetrahydrochinolino dariniai gali egzistuoti ne tik amorfinės, bet ir kristalinės būsenos. Tai riboja jų panaudojimą fotoelektriniuose prietaisuose. Todėl pilnai amorfinių medžiagų sintezė yra labai svarbi. Pagal Wirth postulatus [22], yra keletas būdų norint pasiekti reikiamų rezultatų. Amorfinės medžiagos turėtų būti neplokščios, kas padėtų molekulėms geriau susipakuoti ir išvengti kristalizacijos. Amorfinės būsenos formavimąsi taip pat galima pagerinti padidinant konformerų skaičių ir įvedant didelius pakaitus. Stiklėjimo temperatūra gali padidėti didinant pačią molekulę bei įvedant stambius pakaitus. Reikia didinti ir tarpmolekulinę sąveiką, kuri sumažintų molekulių judesius. Alifatinės grupės ir jungtys irgi pagerina galimybę suformuoti molekulinis stiklus, taip pat sumažina jų trapumą. Tačiau yra žinoma tik keli junginiai, galintys suformuoti stabilią amorfinę būseną ir DSK kreivėse nematyti lydymosi ar kristalizacijos.

Dvigubi hidrazonai buvo susintetinti kaip pradinius junginius naudojant anksčiau minėtus hidrazonus **9a** ir **9b** [23, 24] bei esant katalizatoriui trietilaminui (TEA) (žr. schemą 1.3.).



**Schema 1.3.** Molekulinių stiklų **10a – 10d** sintezė

DSK analizė patvirtino, kad junginiai **10a-10d** egzistuoja tik amorfinio būvio. Visų šių medžiagų stikliškoji būseną yra gana stabili: suformavus stikliškus sluoksnius jokių kristalizacijos požymių nepastebėta. DSK analizė aiškiai parodo centrinio fragmento įtaką stiklėjimo temperatūrai: junginių **10a** ir **10b** stiklėjimo temperatūros žemesnės nei junginių **10c** ir **10d**, nes pirmieji turi lankstų tiobisbenzeno jungiamąjį fragmentą. Įtakos turi ir krūvį transportuojančių chromoforų struktūra: metilgrupės pakeitimas fenilo žiedu padidina stiklėjimo temperatūrą (lyginant **10c** ir **10d**). Tačiau junginyje **10a** chromoforo struktūros pakeitimas turi mažesnę įtaką.

Fotoemisijos ore metodu išmatuoti hidrazonų **10a-10d** jonizacijos potencialai skiriasi nedaug dėl labai panašios  $\pi$ -elektronų konjugacijos.  $I_p$  vertės nežymiai padidėja pakeičiant metilgrupę fenilo žiedu (lyginant **10b** ir **10a**, bei **10d** ir **10c**). Visų hidrazonų stiklėjimo temperatūros bei jonizacijos potencialai pateikiami 1.3. lentelėje:

**Lentelė 1.3.** Dihidrazonų jonizacijos potencialai ir stiklėjimo temperatūros

Junginys	$T_s$ , °C	$I_p$ , eV
<b>10a</b>	66	5.35
<b>10b</b>	63	5.3
<b>10c</b>	83	5.33
<b>10d</b>	70	5.3

Išmatavus teigiamų krūvininkų dreifinį judrį, pastebėta, kad didžiausia vertė, t.y.  $10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  elektrinio lauko stipriui esant  $6.4 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ , stebima junginiams **10a** ir **10c**, turintiems N,N-difenilhidrazono fragmentą. Taip yra todėl, kad šie hidrazonai turi didesnes konjuguotąsias  $\pi$ -

elektronų sistemas palyginti su **10b** ir **10d**. Centrinis jungiamasis fragmentas neturi jokios įtakos skylių dreifiniam judriui.

Taip pat matuotas ir hidrazonų kompozitų su PC (santykiu 1:1) skylių dreifinis judris. Jis yra žymiai mažesnis lyginant su gryna skyles transportuojančia medžiaga. Didžiausios vertės užfiksuotos kompozitams su junginiais **10a** ir **10c**. Tačiau svarbu pabrėžti, kad tiek pačių HMT, tiek jų kompozitų su PC skylių dreifinio judrio vertės yra pakankamai aukštos, kad šias medžiagas būtų galima pritaikyti elektrofotografijoje. Visos šios vertės pateikiamos lentelėje 1.4.

**Lentelė 1.4.** Dihidrazonų bei jų kompozitų su PC skylių dreifinių judrių vertės

Sluoksnio kompozicija	$\mu_0$ , cm <sup>2</sup> /Vs	$\mu^*$ , cm <sup>2</sup> /Vs	$\alpha$ , (cm/V) <sup>1/2</sup>
<b>10a</b>	1.8·10 <sup>-7</sup>	1.8·10 <sup>-5</sup>	0.0057
<b>10a</b> + PC, 1:1	1.8·10 <sup>-8</sup>	7·10 <sup>-7</sup>	0.0046
<b>10b</b>	6·10 <sup>-8</sup>	5.3·10 <sup>-6</sup>	0.0056
<b>10b</b> +PC, 1:1	9·10 <sup>-9</sup>	2·10 <sup>-7</sup>	0.0039
<b>10c</b>	2.0·10 <sup>-7</sup>	1.3·10 <sup>-5</sup>	0.0054
<b>10c</b> +PC, 1:1	1.7·10 <sup>-8</sup>	6.6·10 <sup>-7</sup>	0.0045
<b>10d</b>	1.0·10 <sup>-7</sup>	5·10 <sup>-6</sup>	0.0049
<b>10d</b> +PC, 1:1	1.6·10 <sup>-8</sup>	5.3·10 <sup>-7</sup>	0.0044

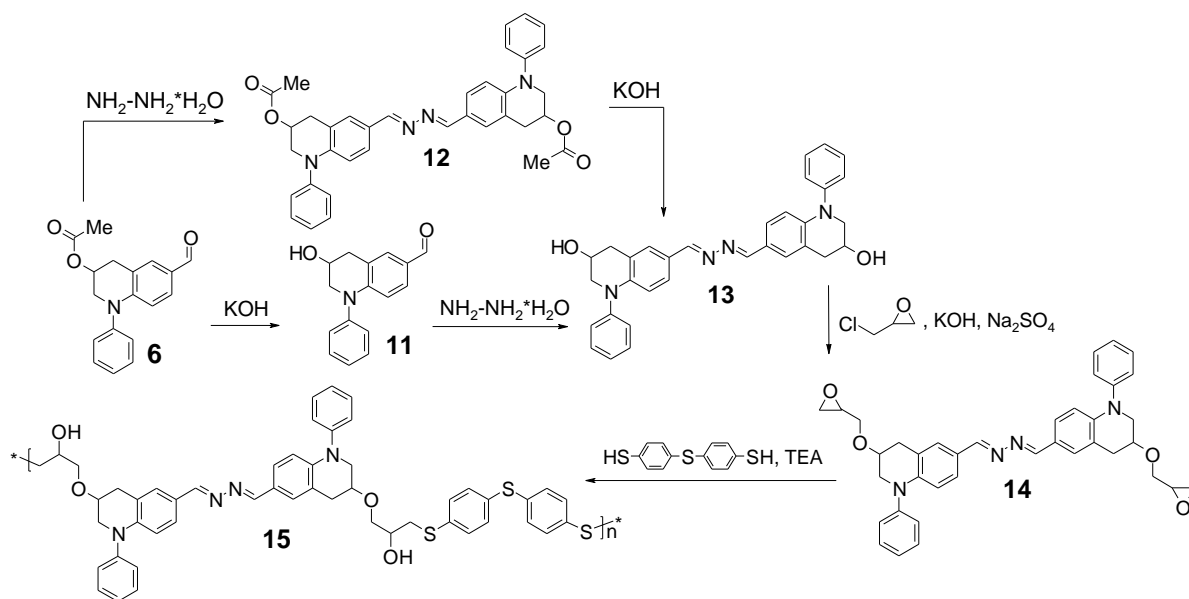
\*  $E = 6.4 \cdot 10^5$  Vcm<sup>-1</sup>

#### 1.1.4. Teigiamą krūvį transportuojantis azino polimeras, turintis 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Karboniliniai junginiai reaguoja su hidraziniais suformuodami hidrazonus, kurie reaguodami su antra karbonilinio junginio molekule suformuoja azinus. Paprastai azinai yra kristalinės medžiagos, dažniausiai gryninamos perkristalinant. Gera kristalizacija riboja įvairių chromoforų, sujungtų azino grupė, taikymą optoelektroniniuose prietaisuose, tam geriau tinka asimetriniai azinai.

3-hidroksi-1,2,3,4-tetrahydrochinolino junginiai turi lanksčią grandinę ir reakingą hidroksigrupę, kuri gali būti modifikuota įvairiomis funkcinėmis grupėmis siekiant pagerinti tirpumą organiniuose tirpikliuose bei sumažinti kristalinimosi galimybę. Todėl buvo susintetintas

polimeras, kuris gali būti panaudotas kaip skyles transportuojanti medžiaga optoelektriniuose prietaisuose [25, 26]. Jo sintezės schema pavaizduota 1.4. schemoje.



**Schema 1.4.** Azino polimero **15** sintezė.

Gauto polimero charakteristikos pateikiamos lentelėje 1.5.

**Lentelė 1.5.** Polimero **15** charakteristikos

Junginys	$M_n$ , $\text{g mol}^{-1}$	$M_w$ , $\text{g mol}^{-1}$	$M_w/M_n$	$T_s$ , $^{\circ}\text{C}$	Reakcijos trukmė, val	Išeiga, %	$I_p$ , eV
<b>15</b>	11716	65205	5.6	114	45	53	5.61

### 1.1.5. Bipoliniai 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino junginiai

Bipoliškumas buvo pasiektas naudojant įvairius metodus, kaip sluoksnio-sluoksnio heterosandūra, kompozicija ar krūvio transporto komplekso sudarymas [27-30]. Visi šie metodai turi trūkumų, dėl kurių prastėja prietaiso veikimas. Dėl to, kad nesusiformuoja idealus kompleksas, sluoksnyje atsiranda defektai, todėl toks prietaisas negali ilgai išlikti stabilus. Taip pat krūvio transporto komplekso suformavimas sumažina vieno iš komponentų krūvininkų judrį [31], o tai neleidžia sukurti elektronų ir skylių balanso suformuotame sluoksnyje. Tam tikslui yra reikalingos bipolinės krūvį pernešančios medžiagos. Tokios medžiagos gali būti panaudojamos OLED'uose, OFET'uose ir elektrofotografijoje. Daugelis dabar žinomų elektroaktyvių medžiagų gali pernešti tik vieno tipo krūvininkus, todėl bipolinių medžiagų sintezė yra labai svarbi.

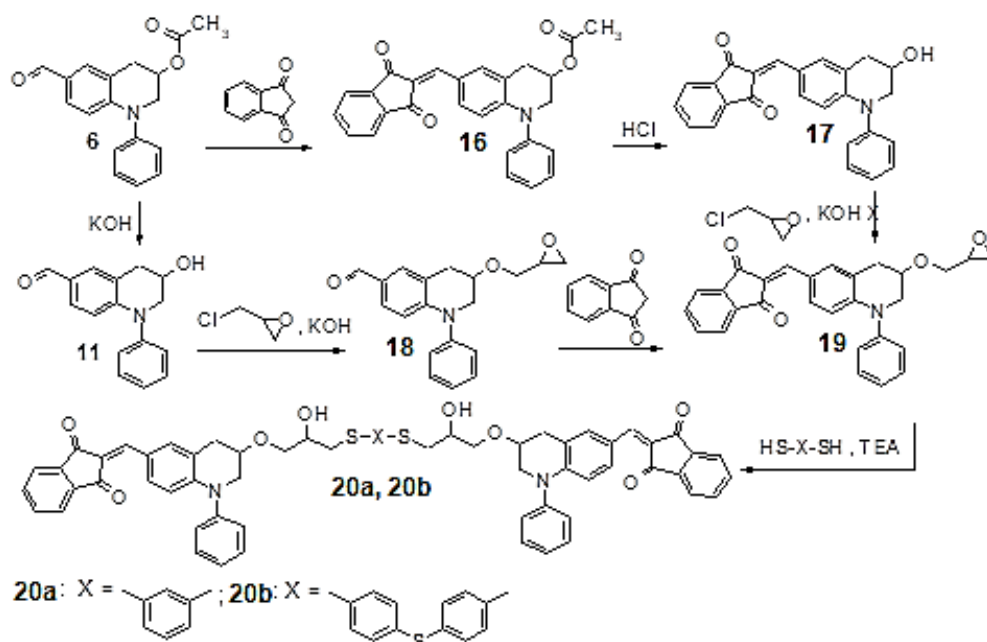
### 1.1.5.1. Molekuliniai stiklai turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino bei 1,3-indandiono grupes

Organinės medžiagos, turinčios elektronų donorines ir akceptorines grupes vienoje molekulėje – tai nauja bipolinių organinių junginių klasė, kuri yra labai įdomi dėl didelio fotolaidumo bei sustiprintų netiesinių optinių savybių. Šios medžiagos gali būti pritaikomos molekulinėje optikoje bei molekulinėje elektronikoje. Pavyzdžiui, aril(hetero)metilen-1,3-indandionai sudaro labai svarbią dipolinių junginių klasę. Šie junginiai pasižymi aukštu hiperpolarizuojamumu, tarpmolekuline krūvio pernaša bei puikiu fotolaidumu. Šios savybės yra labai svarbios panaudojant šias organines medžiagas diodų konstravimui [32-35].

Mažamolekulinės aril(hetero)metilen-1,3-indandionai – dažniausiai kristalinės medžiagos, suformuojančios vienalytes, skaidrias plėveles užgarinimo metodu. Jos nesudaro tvarkingo sluoksnio formuojant jį sukamojo dengimo metodu, ir šios medžiagos turi būti naudojamos su polimeriniais riškiais. Netgi ir sudarydamos tokius kompozitus, galimybė kristalizuotis sukelia problemų formuojant prietaisus.

Dėl to siekiama sukurti foto- ir elektroaktyvias mažamolekulines amorfinės medžiagas, kurios gali sudaryti stabilius amorfinius stiklus, turinčius stiklėjimo temperatūrą aukštesnę nei kambario temperatūra. Tokie molekuliniai stiklai gali suformuoti stabilias plėveles be jokio polimerinio užpildo ir pasižymėti reikiamomis savybėmis.

Buvo susintetinti ir ištirti molekuliniai stiklai, turintys 2-(1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-ilmetilen)-1,3-indandiono fragmentą. Didėjant molekulinei masei, didėja ir molekulių stiklų stabilumas [22]. Šių medžiagų molekulės susideda iš dviejų 2-(1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-ilmetilen)-1,3-indandiono fragmentų, sujungtų lanksčiu centriniu tilteliu. Tokių medžiagų sintezė yra pateikiama schemoje 1.5.



**Schema 1.5.** Molekulinių stiklų, turinčių 2-(1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-ilmetilen)-1,3-indandiono fragmentą, sintezė

Susintetintos molekulės **20a** ir **20b** yra termiškai stabilios, skyla esant aukštesnei nei 300°C temperatūrai. Stikliškosios būsenos formavimąsi patvirtino DSK analizė. Lentelėje 1.6. pateikiamos stiklėjimo temperatūros bei temperatūros, kurioms esant junginiai **20a** ir **20b** netenka 5% savo masės. Šie tyrimai atskleidė, kad abu tirti junginiai egzistuoja tik amorfinės būsenos. Antro kaitinimo metu junginio **20a** kristalizacija nepastebėta, tik nustatyta stiklėjimo temperatūra 94°C. **20b** stiklėjimo temperatūra aukštesnė (113 °C) dėl tiobenzeno kaip jungiamojo fragmento.

Abi medžiagos tirpios įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, kaip acetonas, chloroformas, THF. Amorfinės plėvelės buvo suformuotos liejimo būdu. Fotoemisijos ore metodu nustatytos jonizacijos potencialo vertės mažai skiriasi dėl labai panašios  $\pi$ -elektronų konjugacijos. Nustatytas šių junginių skylių dreifinis judris siekia  $10^{-8} \text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$  stipriuose elektriniuose laukuose. Visi nustatyti tyrimų duomenys pateikiami lentelėje 1.6 [36, 37]:

**Lentelė 1.6.** Molekulinių stiklų **20a** ir **20b** charakteristikos.

Junginys	$T_s$ , °C	$T_{\text{dec-5\%}}$ , °C	$I_p$ , eV
<b>20a</b>	94	305	5.6
<b>20b</b>	113	300	5.62



### 1.1.6. Multifunkcinės medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

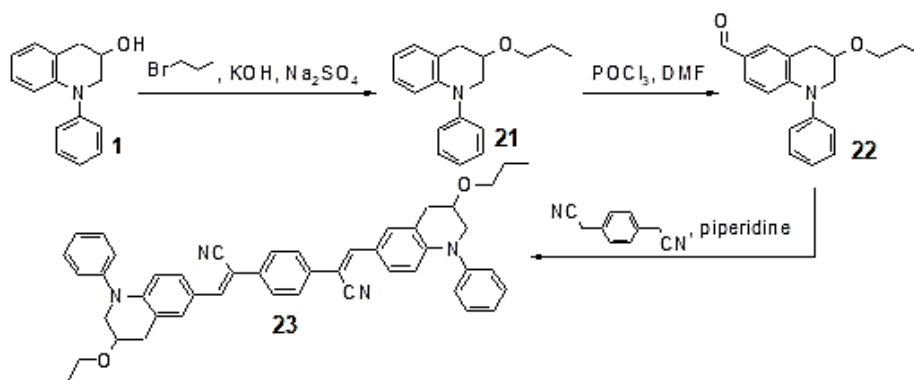
OLED prietaisai dažniausiai susideda iš trijų ar daugiau amorfinių organinių/organometalinių medžiagų sluoksnių, kur kiekvienas sluoksnis atlieka tam tikrą vieną funkciją: perneša skyles / elektronus ar emituoja šviesą. Skirtingų medžiagų naudojimas apsunkina pačio prietaiso konstrukciją bei didina savikainą [38, 39]. Būtent todėl labai domimasi medžiagomis, galinčiomis pasižymėti multifunkcinėmis savybėmis ar bipoliniu krūvio transportu. Tokių medžiagų pritaikymas žymiai supaprastintų prietaiso struktūrą.

Neseniai pastebėta, kad junginiai turintys bis(stiril) molekulinę struktūrą ir trifenilamino ar karbazolo chromoforus pasižymi stipria fluorescencija [40, 41]. Vinileno jungiamasis fragmentas veikia ne tik kaip  $\pi$ -tiltelis, bet kartu ir pagerina elektroluminescencines savybes sumažindamas erdvines sąveikas tarp aromatinių žiedų. Taip sumažėja laisvas sukimasis. Kadangi  $\pi$ -konjuguoti šviesą emituojantys junginiai pasižymi geresniu skylių nei elektronų transportu, elektronams giminingų grupių, kaip, pavyzdžiui, ciano, oksadiazolo, triazolo ar triazino, įvedimas į  $\pi$ -konjuguotą centrą, turintį donorinių fragmentų, padėtų sukurti multifunkcinę medžiagą [42, 43].

Pagrindinis medžiagų, turinčių D- $\pi$ -A- $\pi$ -D struktūrą, trūkumas yra blogas tirpumas ir didelė kristalizacijos tikimybė, todėl tokios medžiagos yra paprastai nusodinamos ant paviršiaus jas sublimuojant. Kristališkumas gali nulemti netolygus sluoksnio susiformavimą, kas labai kenktų OLED prietaisų veikimui. Gali būti naudojamos ir polimerinės multifunkcinės medžiagos. Deja, panaudojant polimerus susiduriama su grynumo problema. Visoms šioms problemoms išspręsti geriausia taikyti labai grynas, apibrėžtos cheminės struktūros mažamolekulinės medžiagas. Medžiagos, pasižyminčios visomis šiomis savybėmis bei geru tirpumu organiniuose tirpikliuose, kelia labai daug susidomėjimo.

Kadangi 3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino dariniai pasižymi puikiu tirpumu, gali lengvai suformuoti plėveles panaudojant sukamąjį dengimą iš praskiestų tirpalų ar nusodinant ant paviršiaus iš garų fazės. Dar daugiau, 3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino junginiai turi lanksčią alifatinę grandinę ir reakingą hidroksigrupę, kuri gali būti panaudota įvairiai ją modifikuojant, kad būtų galima pagerinti junginių tirpumą bei polinkį kristalizuotis.

Buvo susintetinta nauja multifunkcinė medžiaga, turinti 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą. Jos sintezė pavaizduota schemeje 1.6.



**Schema 1.6.** Multifunkcinio junginio **23** sintezė

Pradinis 3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolinas buvo alkilintas 1-bromopropanu šarminėje terpėje. Toliau sekė Vilsmeier'io formilinimas, kurio metu į junginį įvesta aldehido grupė. Galiausiai gautas junginys kondensavosi su 1,4-fenilendiacetonitrilu.

DSC analizė patvirtino apie stikliškosios būsenos formavimąsi. Junginys egzistuoja tiek kristalinės, tiek amorfinės būsenos. Pirmo kaitinimo metu pastebėti polimorfiniai faziniai virsmai ties 140 ir 161 °C. Antro kaitinimo metu kristalizacija neužfiksuota, tik nustatytas stiklėjimas tiek 57 °C.

Medžiaga **23** tirpi įprastiniuose organiniuose tirpikliuose, kaip acetonas, etilacetatas, chloroformas, THF ir tt. Skaidrios plėvelės buvo suformuotos lašinant tirpalą ant paviršiaus. Fotoemisijos ore metodu nustatyta jonizacijos potencialo vertė lygi 5,66 eV. Taip pat iš optinio spektro nustatytas draustinių energijų juostos plotis lygus 2,48 eV, todėl LUMO energijos lygmuo siekia 3,2 eV.

Išmatuotas junginio **23** dreifinis judris užlietame sluoksnyje lygus  $2,0 \cdot 10^{-9} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  esant elektrinio lauko stipriui  $10^6 \text{ Vcm}^{-1}$ . Nustatyta kad nusodintos vakuume plonos plėvelės skylių dreifinis judris visiškai nepriklauso nuo elektrinio lauko stiprio ir yra lygus  $5 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ . Nors elektronų judris nebuvo nustatytas, bet elektroliuminescencijos atsiradimas leidžia manyti, kad elektronai buvo injektuoti į ploną emisinį sluoksnį šalia Al elektrodo [44].

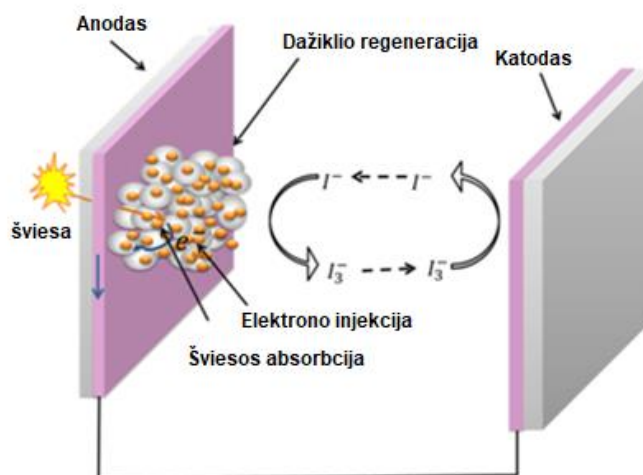
## 1.2. Krūvį generuojančios medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolono fragmentą

### 1.2.1. Dažikliu jautrinta saulės celė

Nuo p-n sandūros silicio saulės celių (SC) išradimo padaryta daug tyrimų ir SC yra labai patobulintos, dabar įmanoma pasiekti didesnę efektyvumą. Dažikliu jautrintos SC kol kas yra pagrindinė pigesnė alternatyva silicio saulės celėms. Priklausomai nuo organinių molekulių tirpumo, fotovoltinis įrenginys gali būti sukonstruotas naudojant vakuuminio užgarinimo

technologiją, o taip pat ir sukamuoju ar merkiamuoju dengimu, rašaliniu spausdinimu, šilkografija ir kitais metodais. Organinės saulės celės turi ir kur kas daugiau taikymo sričių, kaip, pavyzdžiui, tamsinti langai ar roletai. Maža to, organinių SC efektyvumas padarė labai didelį progresą [45].

Dažikliais jautrintos saulės celės (DSSC) yra unikalios palyginti su kitomis SC, nes skirtingos medžiagos yra atsakingos už šviesos absorbciją ir elektronų bei skylių pernašą. Principinė DSSC schema pavaizduota (žr. 1.5 pav.)



**1.5 pav.** Principinė dažikliu jautrintos saulės celės schema.

DSSC yra sudaryta iš fotoanodo (padengto nanokristaliniu TiO<sub>2</sub> bei dažikliu) ir šviesai nejautraus katodo, tarp kurių yra redokso mediatoriaus sluoksnis. Dažiklis absorbuoja šviesos fotonus, tuomet jo elektronai yra sužadunami. Toliau elektronai iš dažiklio LUMO peršoka į TiO<sub>2</sub> laidumo juostą ir juda išorine grandine link katodo. Dažiklis regeneruojamas redokso sistema – elektrolitu [45, 46].

Nuo pat pirmosios Grätzelio dažų jautrintos saulės celės, kurios efektyvumas siekė 7%, sukonstravimo 1991 metais, geriausi rezultatai pasiekti panaudojant Ru (II) polipiridinio dažiklius [47].

Dažikliai, turintys didelį ekstinkcijos koeficientą yra labai svarbūs norint suformuoti plonesnius sluoksnius. Organiniai dažikliai paprastai pasižymi kur kas didesne ekstinkcija nei Ru (II) kompleksai. Tai leistų juos efektyviai panaudoti kietosios būsenos SC kartu su skyles transportuojančia medžiaga (HTM) [48].

Buvo tyrinėjama daug įvairių dažiklių, bei nustatyta, kaip nuo dažiklio cheminės struktūros priklauso fotovoltinio prietaiso veikimas. Iškelta keletas svarbiausių reikalavimų dažikliams [49]:

1. Organinio dažiklio molekulė turi turėti bent vieną funkcinę grupę, kuria galėtų sudaryti stiprų ryšį su TiO<sub>2</sub> molekule, kaip -COOH, -SO<sub>3</sub>H, -PO<sub>3</sub>H<sub>2</sub>, -OH.
2. Dažiklio molekulės žemiausios neužpildytos molekulinės orbitalės energija (E<sub>LUMO</sub>) privalo būti aukštesnė negu TiO<sub>2</sub> laidumo juostos energija. Taip pat oksiduoto dažiklio

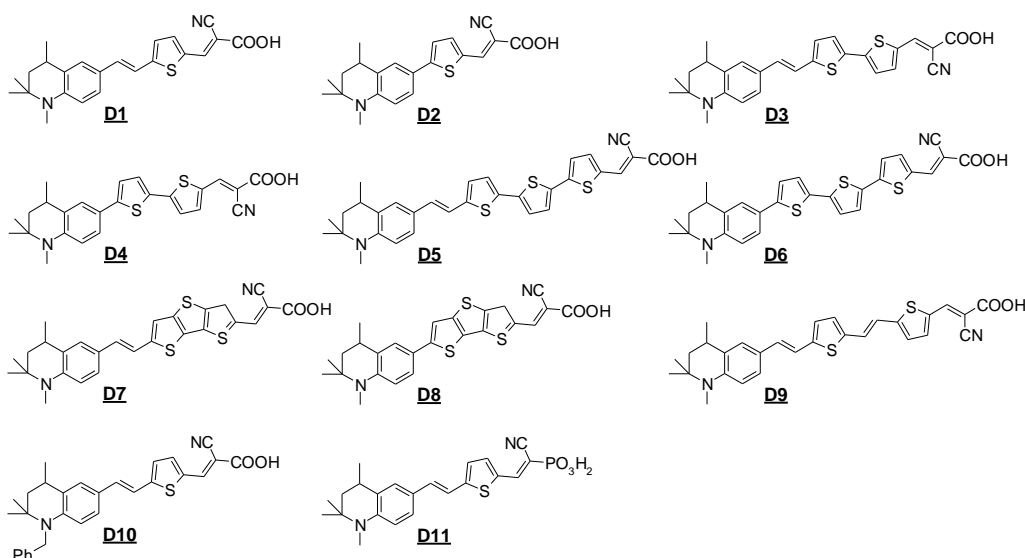
aukščiausios užpildytos molekulinės orbitalės energija ( $E_{\text{HOMO}}$ ) turi būti žemesnė už skylės transportuojančios medžiagos (HTM) redukcijos potencialą.

3. Dažiklis privalo turėti aukštą ekstinkcijos koeficientą kiek įmanoma platesniame regimosios šviesos (380 - 700 nm) ir artimosios infraraudonosios (NIR) spinduliuotės spektre (iki 1000 nm).
4. Elektronai turi kryptingai ir efektyviai migruoti iš sužadinto dažiklio ant  $\text{TiO}_2$  laidumo juostos.
5. Dažiklis privalo pasižymėti ypatingai geru fotostabilumu bei patvarumu oksidacijos-redukcijos reakcijose.
6. Dažiklio molekulių persidengimas ir agregacija ant  $\text{TiO}_2$  paviršiaus mažina DSSC našumą, todėl molekulės ant  $\text{TiO}_2$  paviršiaus turi išsidėstyti vienu molekulinio sluoksniu.
7. Turi būti išvengta atgalinio elektronų perdavimo iš  $\text{TiO}_2$  laidumo juostos į dažiklio HOMO.

### 1.2.2. Dažikliai SC, turintys 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Bemetaliai dažikliai turi akivaizdžią struktūrą, kurioje elektronų donoras su akceptoriumi yra sujungti per konjuguotą  $\pi$  tiltelį [49]. Susintetinta dažiklių su įvairiomis donorinėmis grupėmis, kaip indolinas, kumarinas, triarilaminas, heteroantracenas, karbazolas, N,N-dialkilaminas, fluorenas, su kuriais saulės celių efektyvumas siekia ~10% naudojant skystą elektrolitą [50-56] ir iki 6% naudojant kietą HTM [52, 53].

Xichuang Yang ir Licheng Sun su komanda sukūrė keletą dažiklių **D1-D11** (žr. 1.6 pav.), turinčių tetrahydrochinolino grupę ir tyrinėjo jų pritaikymą saulės celėse [57, 58].



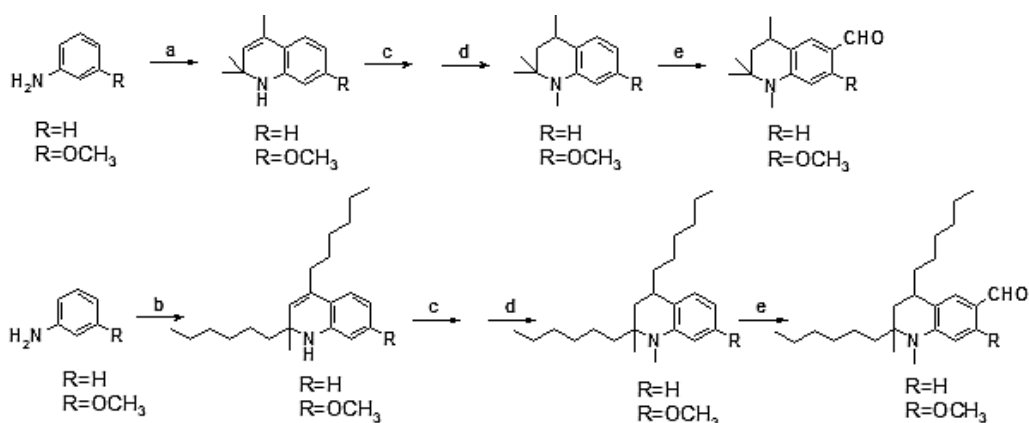
1.6 pav. Dažiklių, turinčių tetrahydrochinolino fragmentą, struktūros

Tetrahydrochinolino grupės šiose struktūrose veikia kaip elektronų donoriai, o cianoakrilinės ir cianovinilfosforo rūgšties grupės yra akceptoriai. Taip pat šie dažikliai turi ir skirtingus  $\pi$

tiltelius, į kurių struktūrą įeina tiofeno fragmentai. Kuo didesnė konjuguota sistema, tuo didesnis bathochrominis poslinkis ir ekstinkcija yra matomi absorbcijos spektre. Autoriai teigia, kad net maži struktūriniai pokyčiai dažiklių struktūroje stipriai keičia energetinius lygmenis bei absorbciją ant TiO<sub>2</sub> paviršiaus, taip keisdami ir saulės celės veikimą.

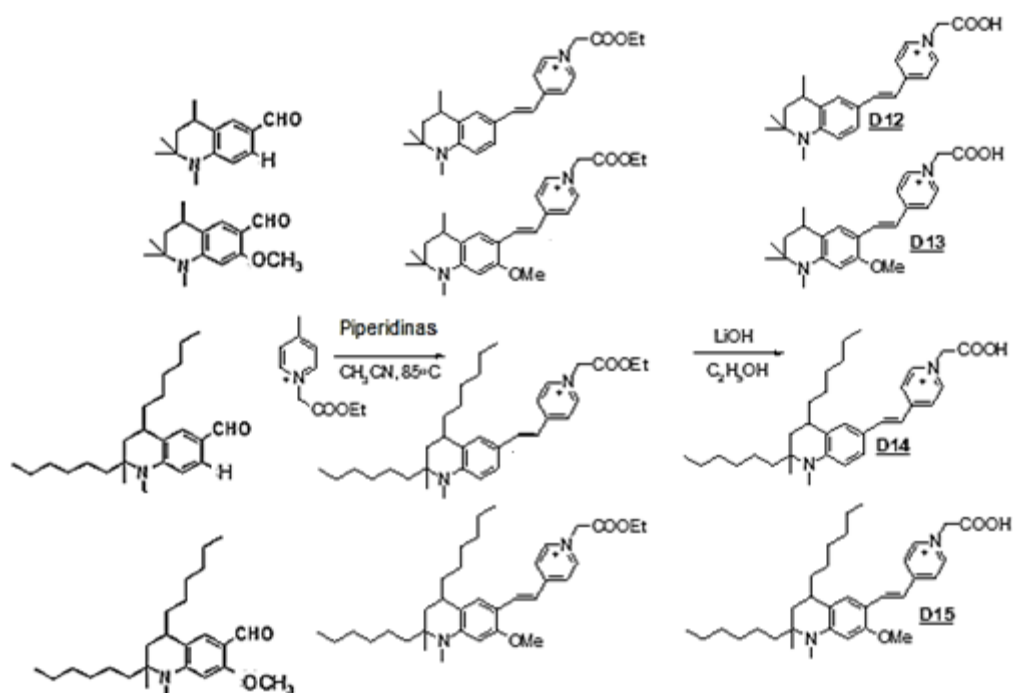
Dvigubą ryšio pakeitimas tinkamais konjuguotais fragmentais dažiklio molekulėje leidžia sukurti didesnę našumą dažikliais jautrintose saulės celėse. Didesnis našumas sukuriamas panaudojant dažiklius **D2**, **D4**, **D6**, **D8**, nors šie dažikliai pasižymi mažesne sugertimi palyginus su kitais. Panaudojus dažiklį **D5** 4,53% saulės energijos yra paverčiama elektros energija [57]. O su Ru (II) dažikliu tokiomis pačiomis sąlygomis pasiektas 6,16 % rezultatas. Taigi šis tetrahydrochinolino donorinę grupę turintis dažiklis yra daug žadantis.

Buvo sukurti nauji hemicianiniai dažikliai **D12-D15**, turintys tetrahydrochinolino fragmentus kaip elektronų donorus bei N-(karboksimetil)piridinį kaip elektronų akceptorį ir inkarinę grupę [59]. Donorinio tetrahydrochinolino fragmento sintezės pavaizduota schemoje 1.7.



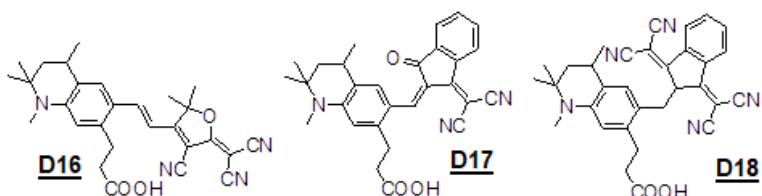
**Schema 1.7.** Donorinio dažiklio fragmento sintezė. a) acetonas, *p*TsOH, cikloheksanas, 80-90°C, 8-10 h; b) 2-oktanonas, *p*TsOH, toluenas, 125°C, 8-10 h; c) Renėjaus-Ni, H<sub>2</sub>, 1 MPa, 120°C; d) (CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, benzenas, 85°C, 24 h; e) DMF/POCl<sub>3</sub>, 55°C, 6h.

Galiausiai dažikliai buvo gauti atliekant Knoevenagel kondensacijos reakciją, dalyvaujant N-(karboksimetil)piridiniui ir atitinkamam aldehydai (žr. schemą 1.8.)



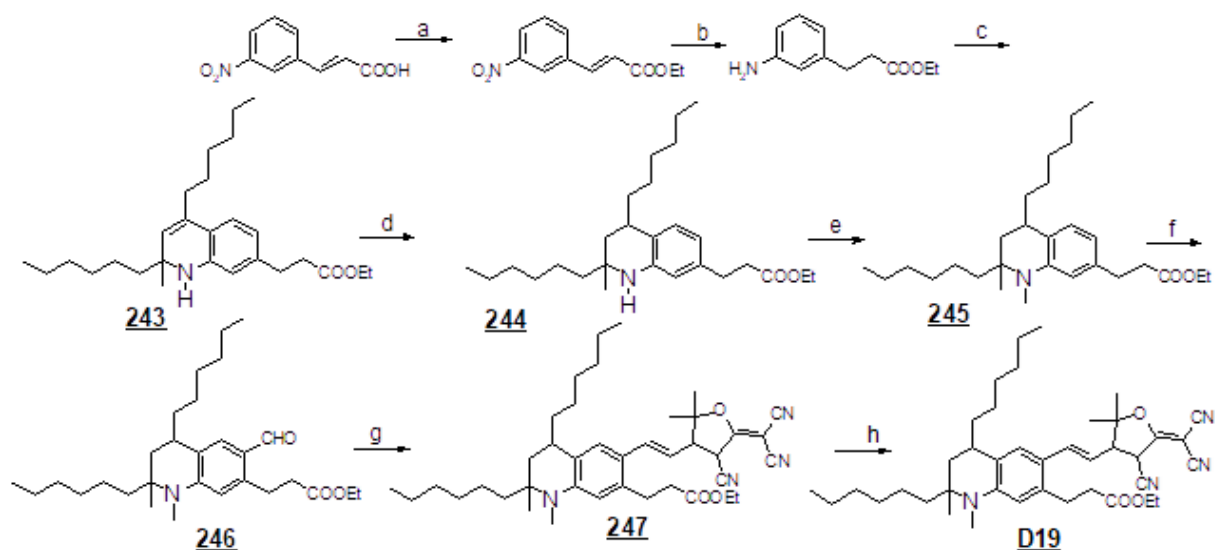
Schema 1.8. Dažiklių **D12-D15** sintezė

Licheng Sun grupėje buvo susintetinti trys nauji D- $\pi$ -A struktūros dažikliai, pasižymintys selektyvia absorbcija artimojoje infraraudonosios spinduliuotės srityje (NIR) [60]. Šie dažikliai turi tetrahydrochinolino fragmentą kaip elektronų donorą, dvigubąjį ryšį kaip  $\pi$  tiltelį ir skirtingas akceptorines grupes. Prie titano dioksido dažiklis jungiasi funkcinė karboksigrupė. Didžiausias 3,7 % SC našumas pasiektas panaudojus **D16**. Dažiklių struktūros pavaizduotos 7 pav:



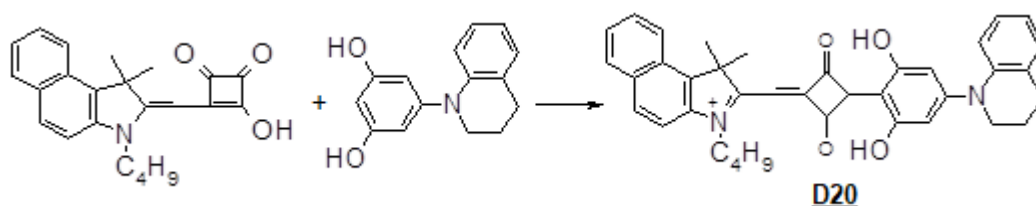
1.7. pav. Dažiklių **D16-D18** struktūros

Kad būtų galima pagerinti D16, D17, D18 savybes, buvo pasiūlyta daugiapakopė naujo dažiklio **D19** sintezė (žr. schema 1.9.). Čia donorinio fragmento metilgrupė yra pakeista ilga alkilgrandine. Tai turėtų pagerinti molekulių tarpusavio agregaciją ir tokiu būdu sumažinti krūvininkų rekombinaciją. Sukonstruotos saulės celės našumas siekia 5,1 %. Tai kol kas didžiausia vertė, pasiekta panaudojant NIR dažiklį [61].



**Schema 1.9.** Dažiklio **D19** sintezė. Reagentai ir sąlygos a) EtOH, koncentruota  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , virinama (per naktį), 74 %; b) EtOH, Pd/C (5 %), 4 h, 81 %; c) 2-oktanonas, p-TsOH, cikloheksanas, 80–90 °C, 8–10 h, 49 %; d) Renėjaus-Ni,  $\text{H}_2$  (1 MPa), 130 °C, 99 %; e)  $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ , benzenas, virinama 2 h, 79 %; f) DMF/ $\text{POCl}_3$ , 55 °C, 6 h, 55 %; g) 2-dicianometilen-3-ciano4,5,5-trimetil-2,5-dihydrofuran/2-(3-okso-2,3-dihidro-1H-inden-1-iliden)malononitril/2,2'-(1H-inden1,3(2H)- diiliden)dimalononitrilas, piridinas, acto rūgštis, kambario  $t^\circ$  (per naktį); h) 2.0 M vandeninis LiOH, EtOH, 50 °C, 5 h.

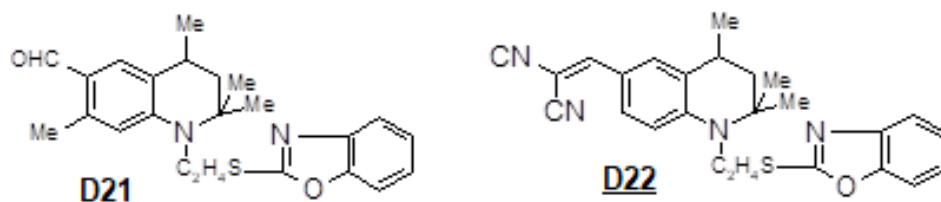
Buvo sukurtas naujas asimetrinis tetrahydrochinolino dažiklis D20, turintis kvadratinės rūgšties fragmentą [62]. Jis buvo gautas benzo[e]indolo kvadratinės rūgšties dariniui kondensuojantis su 3,5-dihidroksi-1,2,3,4-tetrahydrochinolinu (žr. Schemą 1.10. ). Tokio dažiklio draustinių energijų juostos plotis lygus 1,49 eV, jis absorbuoja šviesą RŠ/NIR srityje 550-850 nm. Sukonstruotos SC našumas siekia 3,66%.



**Schema 1.10.** NIR dažiklio **D20** sintezė

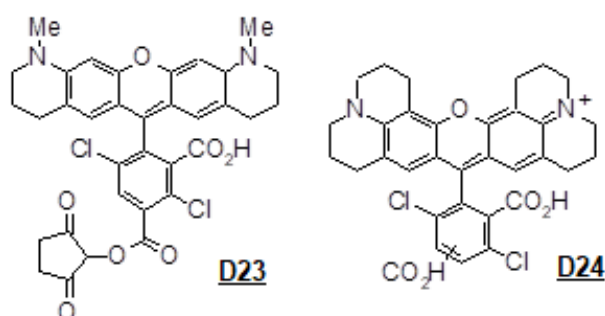
### 1.2.3. Kitos dažančios medžiagos, turinčios 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Metininiai dažikliai, gauti iš tetrahydrochinolino junginių, turintys N-tioeterinius pakaitus, skleidžia skaisčiai geltoną spalvą poliesteriniuose audiniuose. Jie yra labai atsparūs šviesai ir audinys neišblunka jį daug kartų plaunant [63]. Dažiklių struktūros pavaizduotos 1.8.pav.



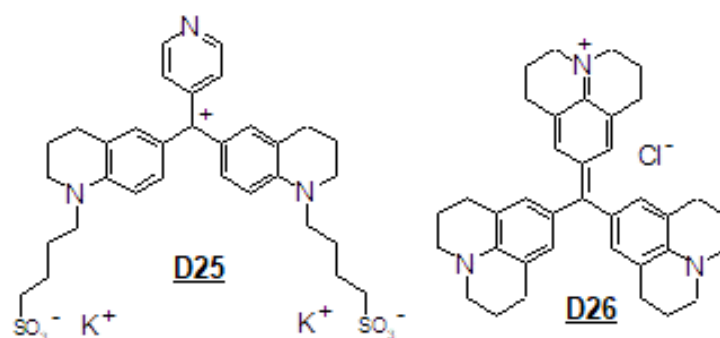
1.8. pav. Metininių THQ dažiklių struktūros

4,7-dichlorrodamino junginiai **D23** ir **D24** gali būti naudojami kaip fluorescenciniai dažikliai ar molekuliniai žymekliai [64]. Jie taip pritaikomi DNR sekos fluorescenciniam žymėjimui ir fragmentų analizei. Jų struktūros pavaizduotos 1.9 pav.



1.9. pav. **D23** ir **D24** struktūros

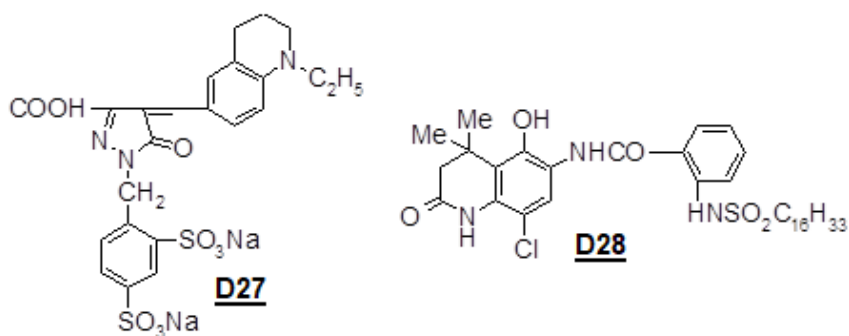
[65] paminėti triheteroilmetano **D25** ir **D26** dariniai yra tinkami keratino pluoštui kaip, pavyzdžiui, plaukams, dažyti (žr. 1.10 pav).



1.10. pav. **D25** ir **D26** struktūros

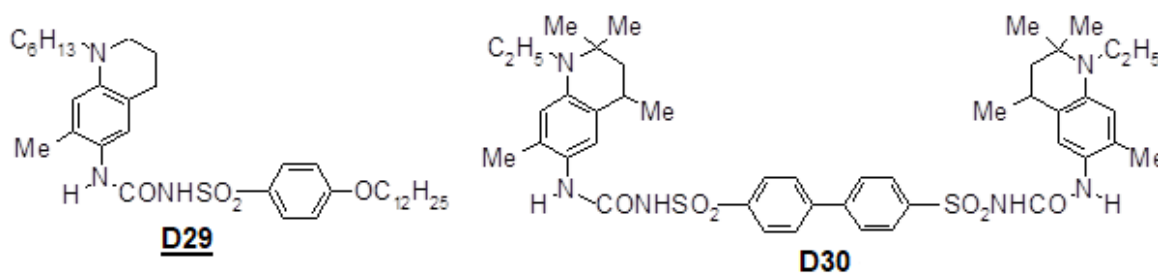
Junginiai **D27** ir **D28** yra naudojami kartu su sidabro halidų fotografinėmis medžiagomis [66] (žr. 1.11. pav).





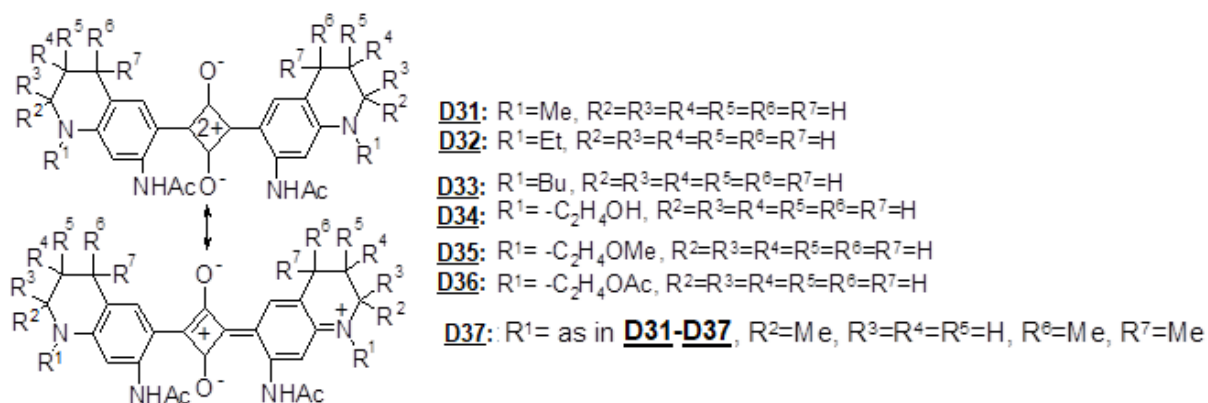
1.11. pav. **D27** ir **D28** struktūros

[67] Buvo aprašyta sidabro halido fotjautri medžiaga, į kurios sudėtį įeina **D29** ir **D30**, gebančios suformuoti vaizdą.



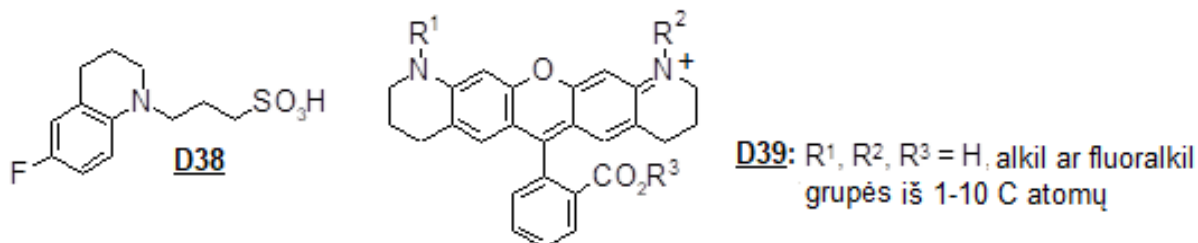
1.12. pav. **D29** ir **D30** struktūros

Nauji skvarilio dažikliai **D31-D37** buvo susintetinti kondensuojantis vienam kvadratinės rūgšties ekvivalentui ir dviem ekvivalentams 1,2,3,4-tetrahydrochinolino darinių. Dažiklio **D31** tirpalo chloroforme UV/RŠ spektre matomas aštrus absorbcijos pikas ties 693nm [68].



1.13. pav. Skvarilio dažiklių **D31-D37** struktūros

3-(6-fluor-1,2,3,4-tetrahydro-1-chinolil)propansulfoninė rūgštis (**D38**) kartu su kitu dažikliu gali suformuoti labai jautrią ir stabilią chromoforinę sistemą, kuri yra tinkama analitiniams oksiduojančių medžiagų nustatymui. Pavyzdžiui, tokiu reagentu galima nustatyti vandenilio peroksidadą  $H_2O_2$  ar peroksidazę (POD) kūno skysčiuose [69].



1.14. pav. Dažiklių **D38** ir **D39** struktūros

### 1.3. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Pastaruoju metu elektronikoje naudojamas neorganinės kilmės medžiagas vis labiau išstumia organiniai puslaidininkiai, kuriuos būtų galima panaudoti įvairiuose fotovoltiniuose įrenginiuose. Ypač geru krūvininkų generavimu bei pernešimu pasižymi junginiai, turintys 1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, o atradus nesudėtingą pradinio junginio 3-hidroksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino sintezės būdą, šią junginių klasę pradėta dar labiau tyrinėti. Susintetinta keletas ši chromoforą turinčių molekulinų stiklų bei polimerų, pasižyminčių tinkamomis optinėmis, terminėmis bei fotoelektrinėmis savybėmis. Taip pat labai svarbi yra bipolinių ir multifunkcinių medžiagų sintezė, kas labai supaprastintų prietaisų veikimą. Yra sukurta ir 1,2,3,4-tetrahydrochinolino donorinį fragmentą turinčių krūvį generuojančių medžiagų. Saulės celių, sukonstruotų panaudojus šiuos dažiklius, našumas nedaug nusileidžia SC su Ru (II) dažikliais.

## **2. Eksperimentinė dalis**

### **2.1. Aparatūra**

#### **Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)**

Protonų magnetinio rezonanso ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  BMR) spektrai užrašyti „Bruker Avance III“ (400 MHz) spektrometru. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Vidiniu standartu panaudotas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.) ir deuteriuotas chloroformas ( $\text{CDCl}_3$ , 7,26 m.d.). Junginių spektrinė analizė atlikta deuteriuoto chloroformo ( $\text{CDCl}_3$ ) tirpale.

#### **Elementinė analizė**

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

#### **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  $\lambda$  pateiktas nm.

#### **Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)**

Junginių šiluminiai virsmai tirti „TA Instruments Q2000“ diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų kreivių nustatyta stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ .

#### **Termogravimetrinė analizė (TGA)**

Junginių skilimo temperatūra tirta „TA Instruments Q50“ termogravimetrine analize azoto atmosferoje. Kaitinimo režimas  $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$ . Kaitinimo metu junginio skilimo temperatūra fiksuojama, kai masės nuostoliai siekia 5 %.

#### **Jonizacijos potencialas (Ip)**

Jonizacijos potencialo matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kieto kūno elektronikos katedroje (E. Kamarauskas). Ip buvo išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu. Bandiniai buvo ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą THF (junginių **6** ir **7**) ar  $\text{CHCl}_3$  (junginio **8**) užliejant ant aliuminio plokštelės, padengtos metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu.

Transportuojančios medžiagos sluoksnio storis lygus 0,5-1  $\mu\text{m}$ . Paprastai fotoemisijos eksperimentai atliekami vakuuminėje aplinkoje, gilus vakuumas yra vienas pagrindinių reikalavimų matavimams. Jei vakuumas nepakankamai gilus, dėl bandinio paviršiaus oksidacijos ar dujų absorbcijos matavimai gali būti netikslūs. Šiuo atveju organinės medžiagos yra atsparios oksidacijai, todėl matavimai buvo atlikti ore.

Buvo naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galingumas  $2\text{-}5\cdot 10^{-8}$  W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa -300V iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas  $\sim 5$  mm atstumu nuo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu, t. y. kaupiant krūvį kondensatoriuje, kurio talpumas  $\sim 25$  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.

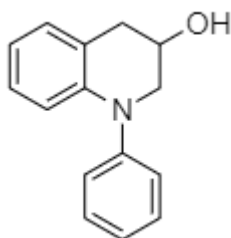
### **Krūvininkų dreifinis judris ( $\mu$ )**

Krūvininkų dreifinio judrio matavimai atlikti Vilniaus universitete, Fizikos fakultete, Kieto kūno elektronikos katedroje (dr. V. Jankauskas). Dreifinis krūvininkų judris nustatomas kserografiniu lėkio trukmės metodu (XTOF). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Sluoksnio storis 1.3-3.4  $\mu\text{m}$ . Bandinys liejamas iš grynos medžiagos tirpalo arba iš mišinio su inertiniu polimeru (PC-Z) masių santykiu 1:1 tirpalo. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80  $^{\circ}\text{C}$  temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuojamas transportinio sluoksnio storis, kuris paprastai būna nuo 3 iki 10  $\mu\text{m}$ . Dreifinis skylių judris ( $\mu$ ) 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 1 ns trukmės azoto lazerio impulsais ( $\lambda = 337$  nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas sudaro tik 1-5 % pradinio potencialo prieš 2 apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą  $dU/dt$ . Lėkio laikas  $t$  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  $\mu = d^2 / U_0 t$ , kur  $d$  yra sluoksnio storis,  $U_0$  – paviršiaus potencialas apšvietimo metu.

## 2.2. Eksperimentų aprašymas

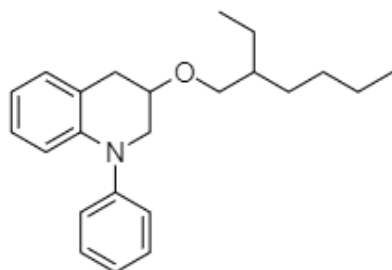
Reakcijų eiga ir junginių grynumas buvo sekami plonasluoksnės chromatografijos metodu ant ALUGRAM SIL G/UV254 plokštelių, kurios stebimos 254 ir 366 nm UV spinduliuotės poveikyje.

### 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-olis (1)



50 g (0,295 mol) difenilamino ištirpinama 52,5 ml (0,65 mol) epichlorhidrino (EPH). Reakcija vykdoma EPH virimo temperatūroje 51 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas – acetonas:*n*-heksanas, 1:4), mišinys atvėsinaamas ir užpilamas 125 ml etanolio. Po 12 val. susidarę kristalai nufiltruojami [66]. Gauta 34,2 g (51 %) pilkos spalvos kristalų.

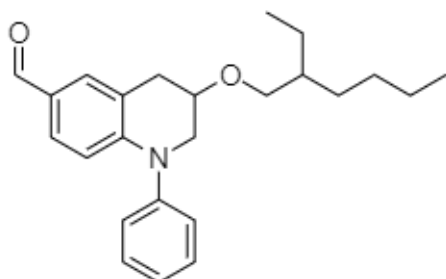
### 3-[(2-etilheksil)oksi]-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolinas(2)



5 g (0,022 mol) 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochin-3-olio ir 59 ml (0,333 mol) 2-etilheksilbromido mišinys virinamas 6 val. Kas valandą, šešiomis lygiomis porcijomis į reakcijos mišinį sudėta 3,74 g (0,067 mol) KOH, 1,26 g (0,089 mol) bevandenio Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> ir katalitinis KI kiekis. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas – acetonas:*n*-heksanas, 1:24), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinė fazė plaunama vandeniu iki neutralaus pH ir džiovinama bevandeniu Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>. Etilacetatas ir 2-etilheksilbromidas nudistiliuojami, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – *n*-heksanas, acetonas:heksanas 0,5:24,5). Gauta 4,05 g rusvos dervos (54 %). BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, ppm): 7.39-7.18 (m, 4H, Ar); 7.13-7.03 (m, 2H, Ar); 6.97-6.89 (m, 1H, Ar); 6.82-6.68 (m, 2H, Ar); 3.91-3.74 (m, 2H, 3-H, vienas iš 2-H iš Ht); 3.53-3.44 (m, 1H, kitas iš 2-H iš Ht); 3.44-3.31 (m, 2-H, OCH<sub>2</sub>); 3.13 (dd, *J* = 15.7 Hz, *J* = 4.9 Hz,

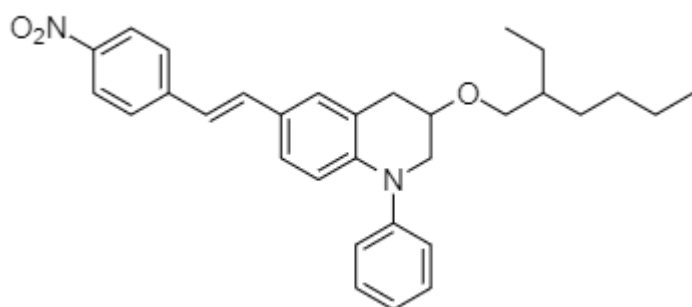
1H, vienas iš 4-H iš Ht); 2.85 (dd,  $J = 15.7$ ,  $J = 8.2$  Hz, 1H, kitas iš 4-H iš Ht); 1.60-1.11 (m, 9H, CH(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 1.00-0.73 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). CI-MS (20V,  $m/z$ , %): 338 [M+1]<sup>+</sup> (100). Elementinė analizė. Apskaičiuota C<sub>23</sub>H<sub>31</sub>NO: % C 81,85; H 9,26; N 4,15. Rasta: % C 81,94; H 9,38; N 4,03.

### 3-[(2-etilheksil)oksi]-1-fenil-1,2,3,4-tetrahidrochinolin-6-karbaldehidas(3)



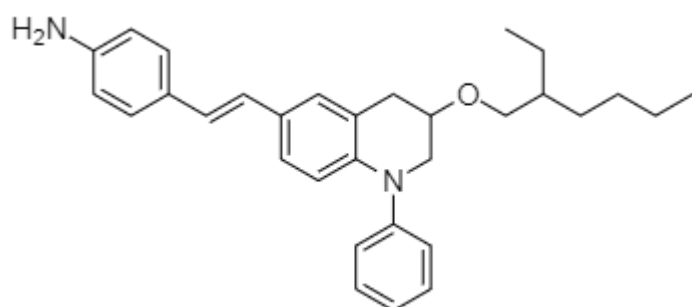
Į 250 ml trigurklę kolbą su lašinamuoju piltuvu ir termometru įpilama 1,74 ml (0,023 mol) dimetilformamido (DMF). Kolba atšaldoma ledu ir natrio chlorido mišiniu iki -5 °C temperatūros. Lėtai maišant sulašinama 2,1 ml (0,023 mol) POCl<sub>3</sub>, stebint, kad mišinio temperatūra nepakiltų aukščiau 5 °C. Baigus lašinti POCl<sub>3</sub>, supilama 3,80 g (0,011 mol) junginio **2**, ištirpinto 2 ml DMF. Temperatūra pakeliama iki 85 °C ir reakcija vykdoma 30 minučių. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksne chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 1:24), dar karštas kolbos turinys supilamas į indą su susmulkintais ledu ir intensyviai maišant neutralinamas 40 % NaOH tirpalu, paliekama 5 °C temperatūroje. Po 24 valandų reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, kurį nudistiliavus, gauta derva gryninama chromatografiškai (acetonas:*n*-heksanas, 1:24). Gauta 2,29 g (56%) gelsvos dervos. BMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>,  $\delta$ , ppm): 9.70 (s, 1H, CHO); 7.57 (s, 1H, 5-H iš Ht); 7.48-7.36 (m, 3H, Ar); 7.31-7.22 (m, 3H, Ar); 6.54 (d,  $J = 8.6$  Hz, 1H, 8-H iš Ht); 3.92 (m, 1H, 3-H iš Ht); 3.82-3.75 (m, 1H, vienas iš 2-H iš Ht); 3.65 (dd,  $J = 12.0$  Hz,  $J = 6.6$  Hz, 1H, vienas iš 2-H iš Ht); 3.46-3.34 (m, 2H, OCH<sub>2</sub>); 3.14 (dd,  $J = 15.9$  Hz,  $J = 4.2$  Hz, 1H, vienas iš 4-H iš Ht); 2.96 (dd, 1H,  $J = 15.9$  Hz,  $J = 7.0$  Hz, 1H kitas iš 4-H iš Ht); 1.53-1.11 (m, 9H, CH(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.92-0.76 (m, 6H, CH<sub>3</sub>). CI-MS (20V,  $m/z$ , %): 366 [M+1]<sup>+</sup> (95). Elementinė analizė. Apskaičiuota C<sub>24</sub>H<sub>31</sub>NO<sub>2</sub>: % C 78,86; H 8,55; N 3,83. Rasta: % C 79,03; H 8,41; N 3,70.

**(E)-3-[(2-etilheksil)oksi]-6-(4-nitrostiril)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolinas**



1,85 g (5,05 mmol) aldehido **3** ištirpinama 5 ml piperidino ir virinama 4 val. Reakcijos metu 3 lygiomis porcijomis sudedama 0,91 g (5,05 mmol) 4-nitrofenilacto rūgšties. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas – acetonas:*n*-heksanas, 2:23), piperidinas nudistilijuojamas. Gryninama chromatografiškai (eliuentas: etilacetatas:*n*-heksanas 0,5:24,5). Gauta 1,15 g (47%) raudonos dervos.  $^1\text{H}$  BMR (400 MHz,  $\text{CDCl}_3$ )  $\delta$  8.25 – 8.04 (d, 2H, Ar), 7.59 – 6.83 (m, 11H, Ar), 6.73 – 6.64 (d, 1H, Ar), 3.95 – 3.84 (m, 1H, 3-H iš Ht), 3.83 – 3.73 (m, 1H, vienas iš 2-H iš Ht), 3.57 (dd,  $J = 11.6$ ,  $J = 7.4$  Hz, 1H, kitas iš 2-H iš Ht), 3.46 – 3.31 (m, 2-H,  $\text{OCH}_2$ ), 3.15 (dd,  $J = 15.9$ ,  $J = 4.8$  Hz, 1H, vienas iš 4-H iš Ht), 2.91 (dd,  $J = 15.9$ , 7.7 Hz, 1H kitas iš 4-H iš Ht), 1.52 – 1.41 (m, 1H), 1.40 – 1.16 (m, 8H), 0.96 – 0.75 (m, 6H). Elementinė analizė. Apskaičiuota  $\text{C}_{31}\text{H}_{36}\text{N}_2\text{O}_3$ : % C 76,83; H 7,49; N 5,78. Rasta: % C 76,98; H 7,63; N 5,99.

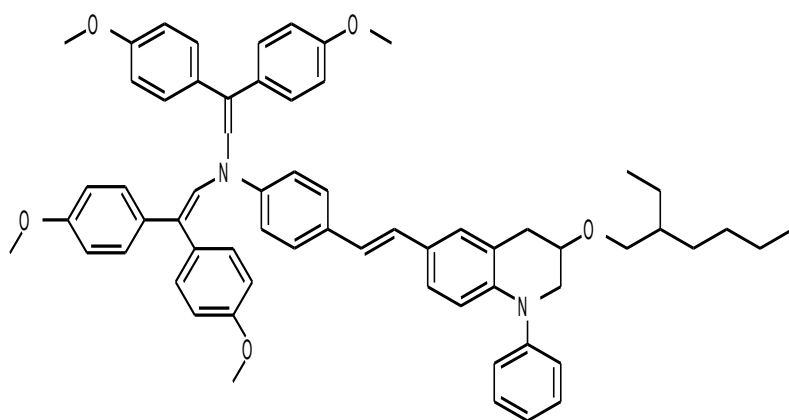
**(E)-4-{2-[3-((etilheksil)oksi)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil}anilinas (5)**



1,1 g (2,27 mmol) junginio **4** tirpinama 2 ml  $\text{H}_2\text{O}$ / dioksano mišiniu, santykiu 1:1. Virinant reakcijos mišinį 110-117°C temperatūroje 5 valandas, 8 lygiomis porcijomis sudedama 1,1 g (4,58 mmol)  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ . Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas - acetonas:*n*-heksanas, 1:24), mišinys ekstahuojamas etilacetatu, organinė fazė plaunama vandeniu iki neutralios terpės, džiovinama bevandeniu  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  ir gryninama chromatografiškai (eliuentas – toluenas:THF:*n*-heksanas, 10:2:13). Gauta 0,56 g (52%) ryškiai raudonos dervos.  $^1\text{H}$  BMR (400

MHz,  $CDCl_3$ ,  $\delta$ , ppm): 7.39-6.81 (m, 11H, Ar); 6.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, H-8 iš Ht); 6.66 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H, 1,4-dipakeistas benzenas); 3.93-3.83 (m, 1H, 3-H iš Ht); 3.83-3.75 (m, 1H, vienas iš 2-H iš Ht); 3.75-3.65 (m, 2H,  $NH_2$ ); 3.51 (dd,  $J = 11.3$  Hz,  $J = 7.8$  Hz, 1H, kitas iš 2-H iš Ht); 3.45-3.31 (m, 2H,  $OCH_2$ ); 3.14 (dd,  $J = 15.5$  Hz,  $J = 4.8$  Hz, 1H, vienas iš 4-H iš Ht); 2.86 (dd,  $J = 15.5$  Hz,  $J = 2.9$  Hz, 1H, kitas iš 4-H iš Ht); 1.69-1.14 (m, 9H,  $CH(CH_2)(CH_2)_3$ ); 0.98-0.76 (m, 6H,  $CH_3$ ). CI-MS (20V,  $m/z$ , %): 455  $[M+1]^+$  (100). Elementinė analizė. Apskaičiuota  $C_{31}H_{38}N_2O$ : % C 81.89; H 8.42; N 6.16. Rasta: % C 82.03; H 8.49; N 6.32.

**(E)-N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vini]-4-{2-[3-((2-etilheksil)oksi)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil}anilinas (6)**

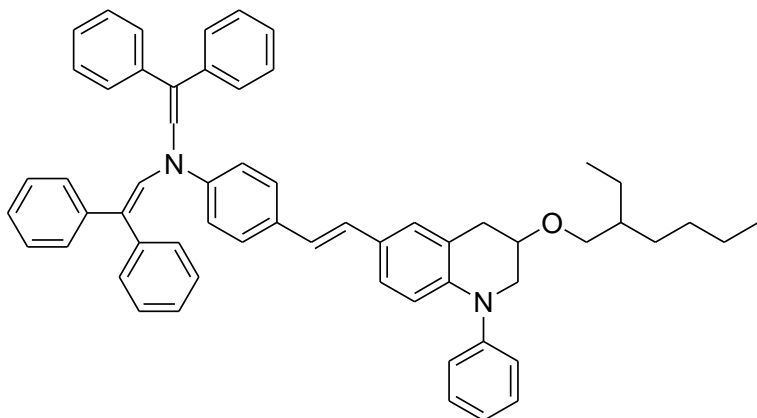


0,46 g (1.01 mmol) amino **5** ištirpinama 9 ml tolueno. Tirpikliui užvirus, suberiama 0,24 g (1.01 mmol) katalizatoriaus (+/-) kamparo-10-sulfonrūgšties (KSR). Po 20 min į reakcijos mišinį pridedama 0,65 g (2,53 mmol) 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido. Susidariusiam vandeniui pašalinti naudojama Dino-Starko vandens gaudyklė. Reakcija vykdoma 30 min (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas – THF:*n*-heksanas, 6:19). Pasibaigus reakcijai reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinė fazė plaunama vandeniu iki neutralaus pH, džiovinama bevandeniu  $Na_2SO_4$ . Etilacetatą nudistiliavus, reakcijos produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – THF:dietileteris:*n*-heksanas, 4:2:19). Pašalinus eliuentą, gauta liekana sukristalinama iš etanolio – THF mišinio (1:1). Išskirta 0,50 g (53%) geltonų kristalų.  $^1H$  NMR (400 MHz,  $CDCl_3$ )  $\delta$  7.81 – 7.76 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, Ar), 7.45 – 7.40 (d,  $J = 8.5$  Hz, 2H), 7.31 (m, 2H, Ar), 7.14 – 6.81 (m, 16H, Ar), 6.75 (d,  $J = 8.5$  Hz, 1H, Ar, 1,4-dipakeistas benzenas), 6.64 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H, 1,4-dipakeistas benzenas), 6.46 (d,  $J = 8.7$  Hz, 4H, 1,4-dipakeistas benzenas), 5.77 (s, 2H,  $-CH=$ ), 3.88 (s, 2H), 3.85 (s, 6H, vienas iš  $OCH_3$ ), 3.75 (s, 6H, kitas iš  $OCH_3$ ), 3.53 (dd,  $J = 19.4$ ,  $J = 10.5$  Hz, 1H, vienas iš 2-H iš Ht), 3.45 – 3.33 (m, 2H), 3.14 (d,  $J = 12.2$  Hz, 1H, vienas iš 4-H iš Ht), 2.87 (dd,  $J = 15.8$ ,  $J = 8.1$  Hz, 1H, kitas iš 4-H iš Ht), 1.33 – 1.19 (m, 8H), 0.92 – 0.78 (m, 7H).



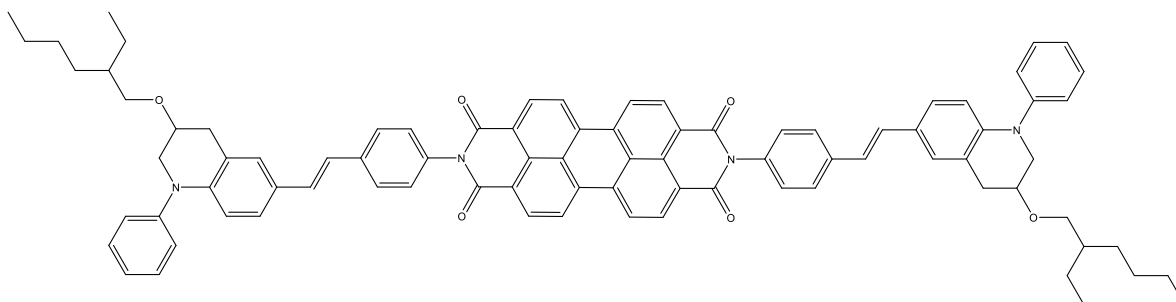
Elementinė analizė. Apskaičiuota: C<sub>63</sub>C<sub>66</sub>N<sub>2</sub>O<sub>5</sub> %C 81,26; H, 7,14; N, 3,01; O, 8,59. Rasta: %C, 81,05; H, 7,16; N, 2,99; O, 8,80.

**(E)-N,N-bis(2,2-difenilvinil)-4-{2-[3-((2-etilheksil)oksi)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil}anilinas (7)**



Gaunamas iš 0,68 g (1,50 mmol) amino **5**, 0,35 g (1,50 mmol) KSR, 0,66 ml (3,75 mmol) 2,2-difenilacetaldehido, analogiškai **6**, tik aminos **5** tirpinamas 13 ml THF ir reakcija vykdoma THF virimo temperatūroje 15 min. Reakcijos produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas - dietileris: *n*-heksanas 0,5:24,5). Produktas sukristalinamas iš etanolio – THF mišinio (1:1). Gauta 0,12 g (10%) geltonos spalvos kristalų. <sup>1</sup>H NMR (400 MHz, CDCl<sub>3</sub>): δ 7.42 (dd, *J* = 12.1, 7.1 Hz, 2H, Ar), 7.36 – 7.27 (m, 8H), 7.24 (m, 3H, Ar), 7.15 – 7.04 (m, 14H, Ar), 6.91 (s, 2H), 6.75 (d, *J* = 8.6 Hz, 1H), 6.47 (dd, *J* = 12.8, 5.8 Hz, 4H, Ar), 5.87 (s, 2H), 3.92 – 3.83 (m, 1H), 3.79 (dd, *J* = 11.5, *J* = 2.5 Hz, 1H, vienas iš 2H iš Ht), 3.52 (dd, *J* = 11.4, *J* = 7.9 Hz, 1H, kitas iš 2H iš Ht), 3.44 – 3.33 (m, 2H), 3.15 (dd, *J* = 15.8, *J* = 4.7 Hz, 1H, vienas iš 4-H iš Ht), 2.88 (dd, *J* = 15.9, 8.1 Hz, 1H, kitas iš 4-H iš Ht), 1.29 – 1.21 (m, *J* = 12.4, 3.9 Hz, 7H), 0.92 – 0.80 (m, 8H). Elementinė analizė. Apskaičiuota: C<sub>59</sub>H<sub>58</sub>N<sub>2</sub>O, % C, 87,37; H, 7,21; N, 3,45; O, 1,97. Rasta: % C, 87,29; H, 7,19; N, 3,33; O, 2,19.

**N,N'-Bis{4-[(E,E)-2-[3-(2-etilheksil)oksi-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil]-fenilen}perilen-3,4,9,10-tetrakarboksidiimidis (8)**



2.2g (4.8 mmol) amino **5**, 0.63g (1.6 mmol) perilen-3,4,9,10-tetrakarboksidianhidrido ir 10 g imidazolo buvo virinama 170°C temperatūroje 22 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, eliuentas chloroformas:acetonas, 24:1), mišinys atvėsinaamas iki kambario temperatūros, užpilamas distiliuotu H<sub>2</sub>O ir maišomas 2 val. Po to kristalai nufiltruojami, praplaunami 10 kartų distiliuotu vandeniu, užpilami 10 ml THF ir maišomi dar 2 valandas. Vėliau nufiltruojami ir praplaunami 2 kartus distiliuotu vandeniu. Gauti rusvai raudoni kristalai 2 kartus perkristalinami iš DMF. Gauta 0,9g (44 %) galutinio produkto. <sup>1</sup>H NMR (700 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ, m.d.): 8.45 (s, 4H, perilenas); 8.11 (s, 4H, perilenas); 7.64-6.63 (m, 28H, Ar, -CH=CH-); 3.92-3.67 (m, 4H, 3-H, vienas iš 2-H iš Ht); 3.58-3.45 (m, 2H, kitas iš 2-H iš Ht); 3.41-3.27 (m, 4H, OCH<sub>2</sub>); 3.16-3.01 (m, 2H, vienas iš 4-H iš Ht); 2.88-2.72 (m, 2H, kitas iš 4-H of Ht); 1.67-1.11 (m, 18H, CH(CH<sub>2</sub>)(CH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>); 0.96-0.72 (m, 12H, CH<sub>3</sub>). <sup>13</sup>C NMR (176 MHz, CDCl<sub>3</sub>, δ): 163.13, 147.47, 143.79, 138.54, 133.98, 133.23, 131.15, 129.64, 129.45, 128.96, 128.36, 127.67, 126.82, 125.69, 125.19, 124.55, 124.03, 123.93, 123.11, 122.39, 115.32, 71.69, 71.59, 53.95, 39.89, 34.24, 30.48, 29.11, 23.85, 23.78, 23.08, 14.09, 11.06. CI-MS (20V, m/z, %): 1265 [M+1]<sup>+</sup> (23). Elementinė analizė. Apskaičiuota: C<sub>86</sub>H<sub>80</sub>N<sub>4</sub>O<sub>6</sub>: C 81,62; H 6,37; N 4,43. Rasta: C 81,33; H 6,32; N 4,17.

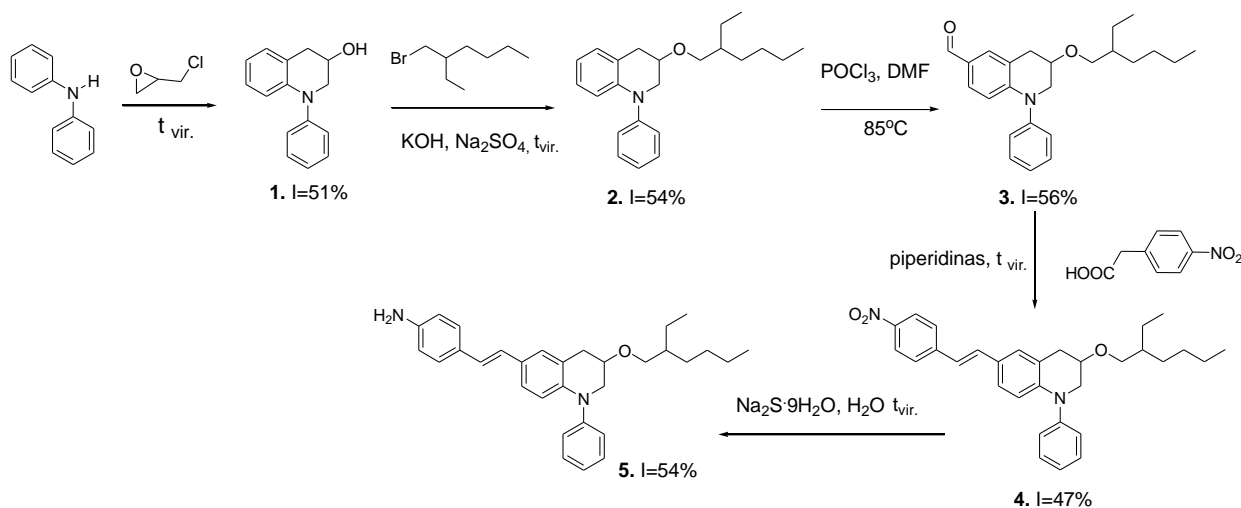
### 3. Rezultatų aptarimas

#### 3.1. Skyles transportuojantys enaminai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą

Pagrindiniams energijos ištekliams, kaip naftai ar akmens angliai, vis labiau senkant, daugiau dėmesio skiriama atsinaujinantiems energijos šaltiniams siekiant išgauti kuo daugiau saulės šviesos energijos panaudojant fotovoltines sistemas. Populiariausios vis dar yra neorganinės silicio saulės celės, tačiau silicio ir kitų elementų atsargoms mažėjant, vis daugiau tyrimų atliekama konstruojant organines ir hibridines saulės celes. Šiose SC labai svarbų vaidmenį atlieka teigiamą krūvį pernešančios medžiagos (HTM), kurios užtikrina gerą energetinių lygmenų suderinamumą. Populiariausia HMT vis dar išlieka Spiro-OMeTAD, tačiau dėl sudėtingos sintezės ir brangių Pd katalizatorių naudojimo šios medžiagos savikaina siekia 350 €/g, todėl ieškoma pigesnių alternatyvų. Neseniai KTU organinės chemijos katedroje, profesoriaus V. Getaučio grupėje, buvo susintetintas karbazolo chromoforą turintis enaminas, kuris savo savybėmis nedaug nusileidžia minėtam spiro junginiui [70]. Todėl šiame darbe buvo sintetinami enaminai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino, kurio patogi sintezės metodika sukurta minėtoje katedroje, fragmentą.

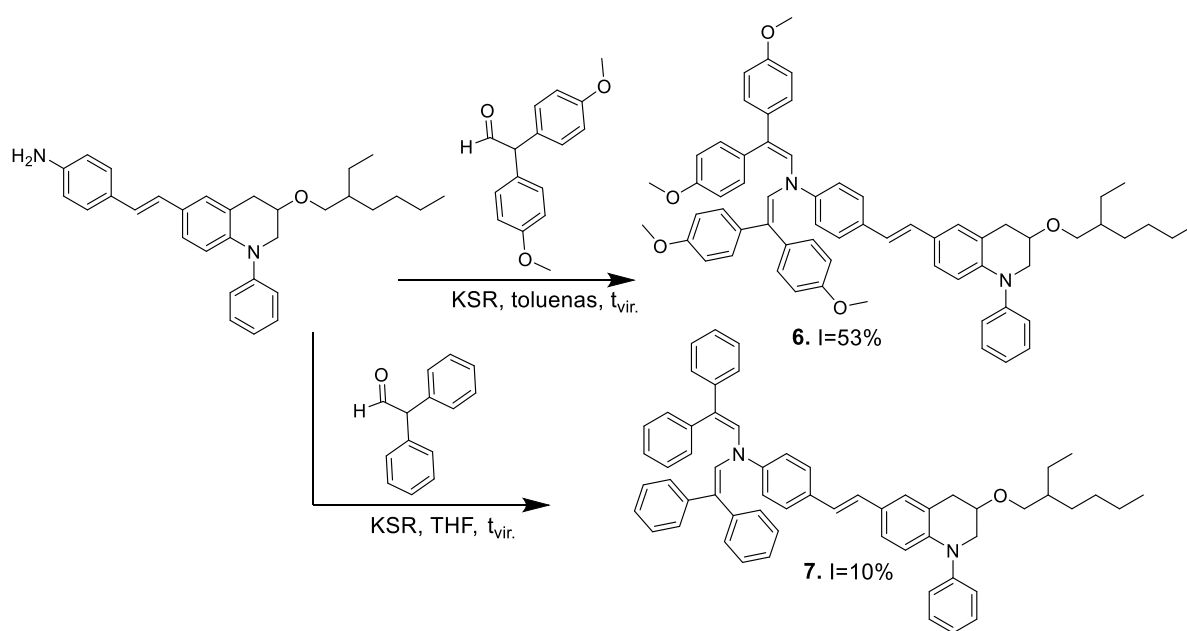
##### 3.1.1. Sintezė

Dvi naujos teigiamą krūvį transportuojančios medžiagos buvo gautos atlikus daugiapakopę sintezę. Pirmiausia difenilaminas reagavo su epichlorhidrinu jo virimo temperatūroje, gautas 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-3-olis (**1**). Išskirtas THQ darinys buvo praalkilintas 2-etilheksilbromidu, reakcijoje dalyvaujant KOH. Alkilintas produktas **2** Vielsmeier'io reakcijos sąlygose transformuotas į formildarinį **3**. Toliau prie jo prijungus 4-nitrofenilacto rūgštį, buvo gautas stilbeno darinys, turintis nitrogrupę (**4**). Nitrogrupę redukavus  $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$ , gautas aminas **5** (žr. 3.1 schemą.).



**Schema 3.1.** Stilbeno darinio, turinčio 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą sintezė.

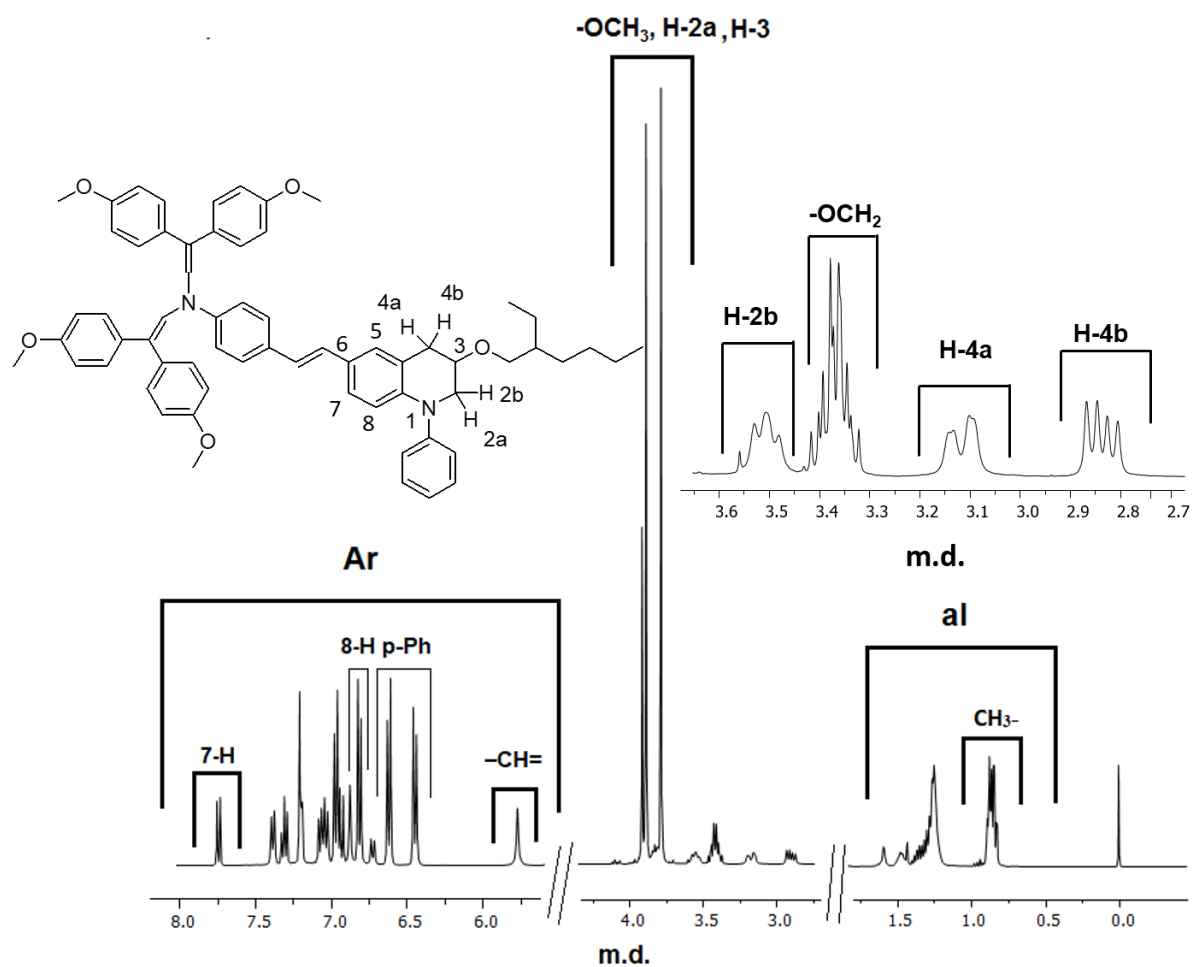
Sekančiame etape aminos **5** reagavo su atitinkamais aldehidais, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui (KSR) bei naudojant vandens surinktuvą, buvo gauti tiksliniai enamainai (*E*)-*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vini]-4-{2-[3-((2-etilheksil)oksi)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil}anilinas ir (*E*)-*N,N*-bis(2,2-difenilvinil)-4-{2-[3-((2-etilheksil)oksi)-1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolin-6-il]vinil}anilinas (žr. schemą 3.2). Pirmojo enamino su metoksigrupėmis sintezės reakcija vykdyta toluene jo virimo temperatūroje. Kadangi pavyko išskirti nemažai produkto (išeiga 53%), todėl enamino be metoksigrupių sintezę bandyta vykdyti tokiomis pačiomis sąlygomis. Tačiau dėl aukštos tolueno virimo temperatūros reakcija vyko labai greitai, chromatogramoje buvo matyti daug taškų jau po pirmų 10 min. Dėl šios priežasties reakcija kartota mažesnės virimo temperatūros tirpiklyje (THF). Galiausiai gauta 10 % junginio.



**Schema 3.2.** Enaminų **6** ir **7** sintezė

Enamino **6** struktūrą patvirtino  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) spektras (žr. 3.1. pav.). Šio spektro stipriųjų laukų intervale 0,93-0,78 m. d. matomi etilheksilgrupės  $\text{CH}_3$  grupių protonų multiplėtai, tuo tarpu intervale 1,45-1,15 m.d. yra likusieji (išskyrus metilenoksigrupės) šio fragmento protonai. Toliau ties 2,87 m.d. yra vieno iš tetrahydrochinolino heterociklo protonų H-4 dvigubas dubletas ( $J = 15,8; 8,1$  Hz), tuo tarpu tos pačios 4-osios padėties kito protono multiplėtas stebimas prie 3,14 m. d. Multiplėtas ties 3,45 – 3,33 m. d. atitinka  $-\text{OCH}_2$  grupės, o multiplėtas ties 3,53 m. d. antrosios heterociklo padėties vieno iš protonų signalą. Likusieji heterociklo alifatiniai protonai (H-2a bei H-3) yra uždenkti intensyvių metoksigrupių singletų ties 3,75; 3,85 bei 3,88 m. d. Enaminams būdingas singletas prie 5,77 m. d. priklauso  $-\text{CH}=\text{$ . Dubletai prie 6,46 ir 6,64 m. d. su vienoda sukinio-sukinio sąveika 8,7 Hz priklauso dviejų ekvivalenčių *p*-pakeistų benzeno žiedų protonams. Kiti metoksipakeistų benzeno žiedų protonai taip pat duoda

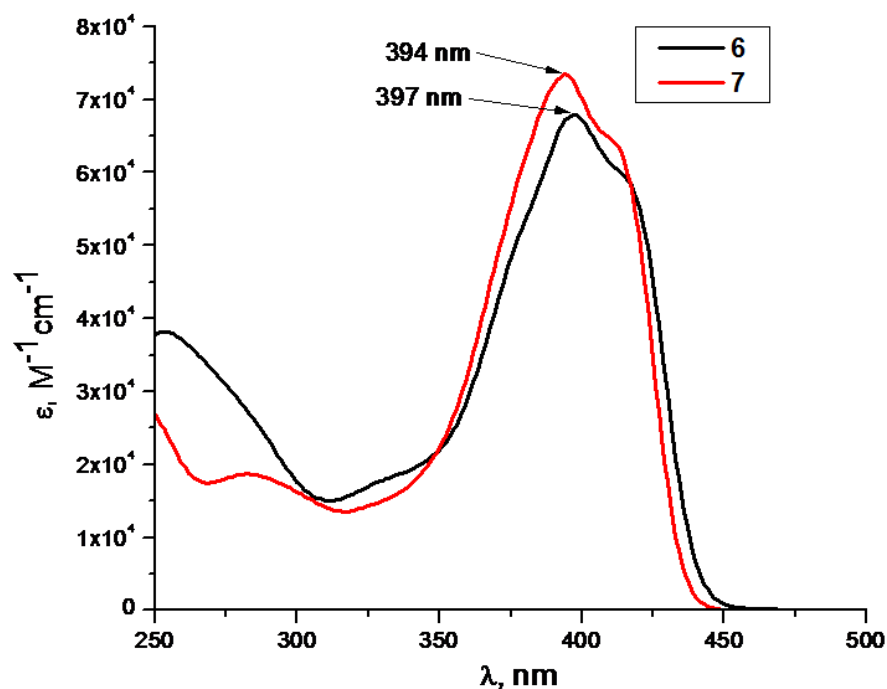
AB sukinių sistemos du dubletus prie 6.84 bei 7,00 m. d. su  $J = 8,5$  Hz. Iš aromatinių protonų taip pat galima lengvai priskirti 7-H bei 8-H, kurie duoda dubletus prie 7,79 bei 6,75 m. d. ( $J = 8,5$  Hz), atitinkamai. Likusieji aromatiniai protonai yra intervale 7,46-6,85 m. d.



**3.1. pav.** Junginio 6  $^1\text{H}$  BMR ( $\text{CDCl}_3$ , 400 MHz) spektras

### 3.1.2. Optinės savybės

Kad būtų galima įvertinti susintetintų junginių puslaidininkines savybes, labai svarbu nustatyti ir šių molekulių konjuguotos sistemos dydį. Šiam tikslui buvo užrašyti ultravioletinės-regimosios šviesos (UV/RŠ) spektrai. Jie pateikiami 3.2. pav.

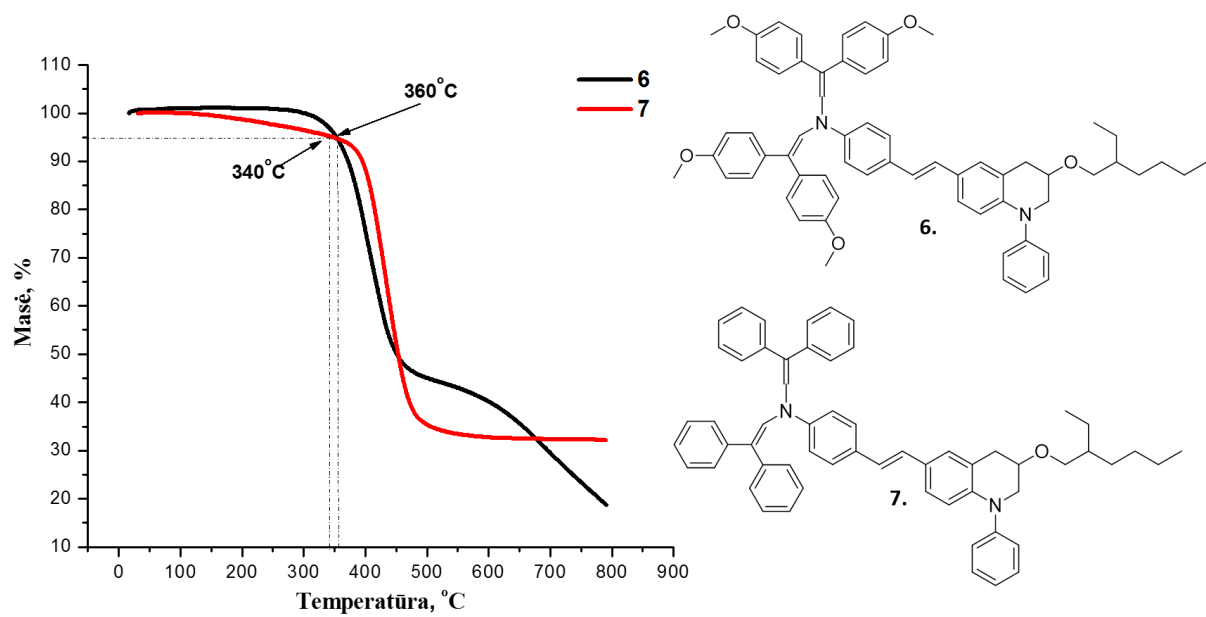


**3.2. pav.** Susintetintų HTM **6** ir **7** tirpalų UV/RŠ spektrai. (THF,  $c = 10^{-4}$  mol/l,  $d = 1$  mm)

Iš UV spektrų matyti, kad junginio **7**, neturinčių metoksigrupių, absorbcijos juostos, atsirandančios dėl  $\pi-\pi^*$  elektronų perėjimo, maksimumas yra matomas ties 394 nm. Tuo tarpu enamino **6**, turinčio keturias metoksigrupes,  $\pi-\pi^*$  šuolio absorbcijos maksimumas yra nežymiai pasislinkęs bathochromiškai ir yra lygus 397 nm. Taigi, šių organinių fotopulsaidininkų konjuguotų dvigubų jungčių sistemos, turinčioms didžiausia įtaką elektrinėms savybėms, yra labai artimos.

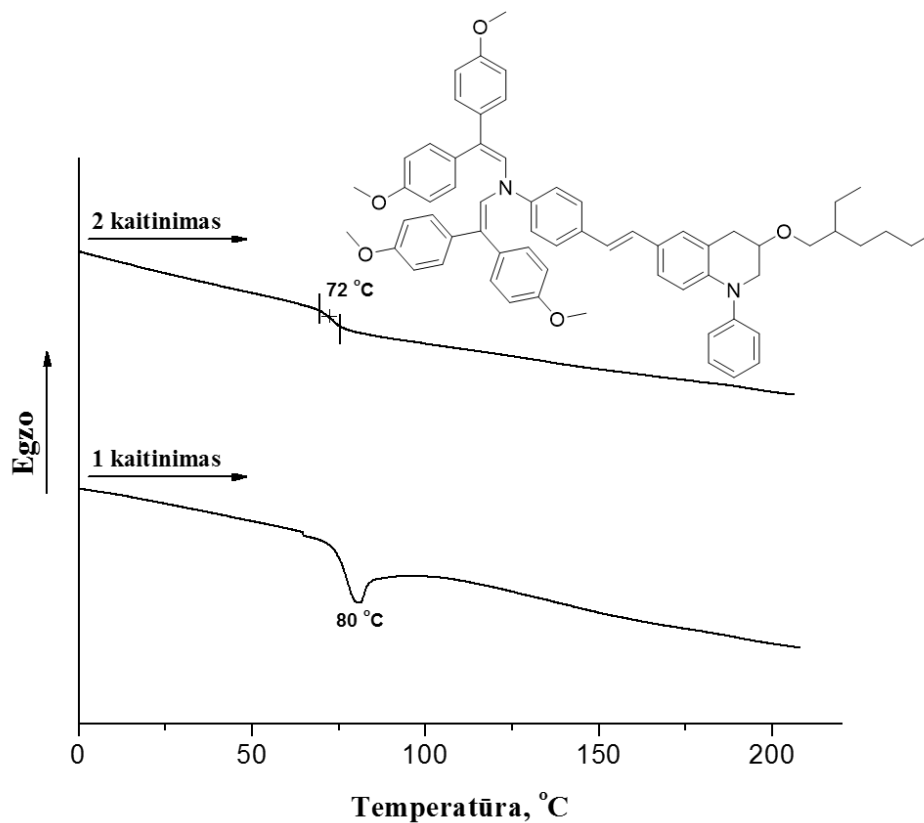
### 3.1.3. Terminės savybės

Kad medžiagas būtų galima panaudoti įvairiuose fotoelektriniuose įrenginiuose, tokiuose, kaip saulės celės, labai svarbus jų terminis stabilumas. Šioms savybėms įvertinti atlikta termogravimetrinė analizė (TGA) ir diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK).

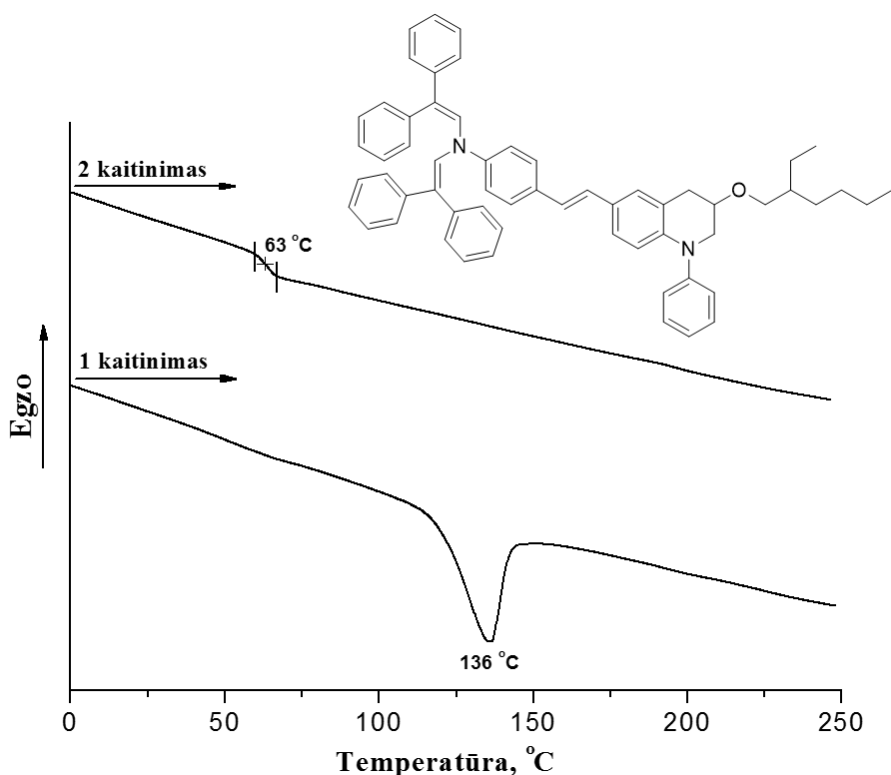


3.3. pav. Enaminų 6 ir 7 TGA kreivės.

Iš TGA kreivių (žr. 3.3 pav.) matyti, kad abu enamimai yra termiškai stabilūs – junginys 6 penkis svorio procentus praranda prie 360 °C, o junginys 7 - 340 °C temperatūroje.



3.4. pav. Junginio 6 DSK kreivė.



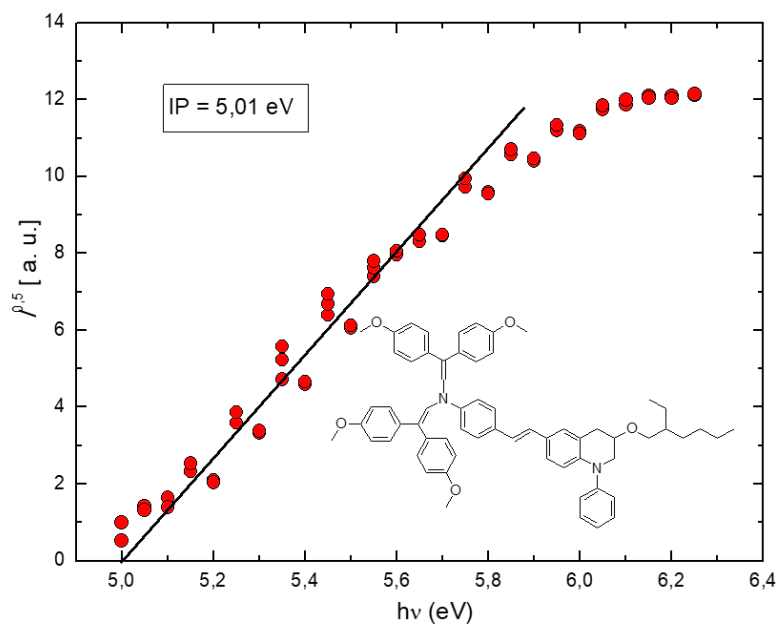
3.5. pav. Junginio 7 DSK kreivė

Junginio 6 diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) pirmojo kaitinimo metu užfiksuotas endoterminis lydymosi procesas 80 °C temperatūroje, o antrojo kaitinimo metu medžiaga nesusikristalino, užfiksuotas stiklėjimas esant 72 °C temperatūrai. Enaminas 7 lydosi 108 °C temperatūroje, o stiklėja 83 °C temperatūroje. DSK analizė parodė, kad abu susitintini enaminai yra molekuliniai stiklai, turintys stabilią stikliškąją būseną.

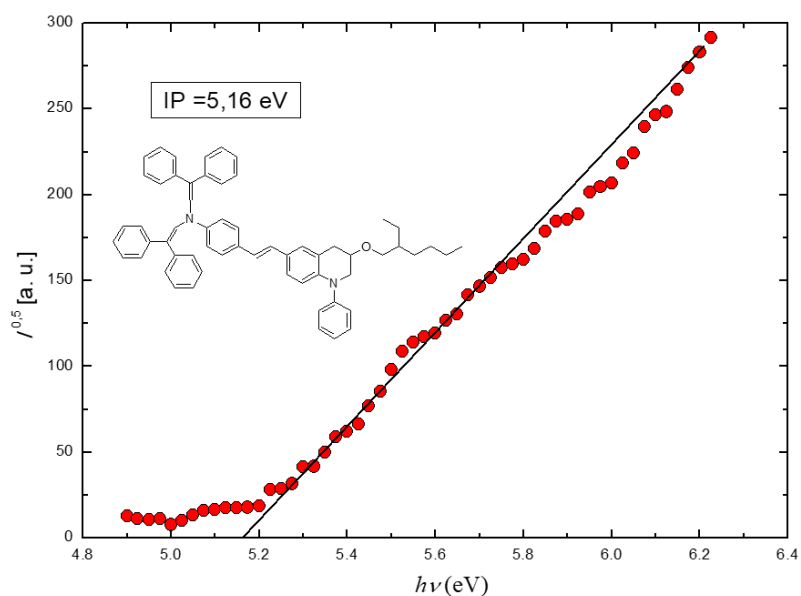
### 3.1.4. Fotoelektrinės savybės

Kad nustatyti, ar susintetintos naujos teigiamą krūvį pernešančios medžiagos yra tinkamos panaudoti jas saulės celėse ar kituose fotoelektriniuose įrenginiuose, labai svarbu nustatyti jų fotoelektrines charakteristikas - jonizacijos potencialą bei skylių dreifinį judrį. Šie matavimai buvo atlikti VU fizikos fakulteto kieto kūno katedroje.





3.6. pav. Junginio 6 fotoemisijos ore spektras



3.7. pav. Junginio 7 fotoemisijos ore spektras

Kaip matyti iš pateiktų fotoemisijos ore spektrų (žr. 3.5 ir 3.6 pav.), enamino **6** su metoksigrupėmis jonizacijos potencialas lygus 5,01 eV, kuris yra šiek tiek mažesnis lyginant su enamino **7** jonizacijos potencialu 5,16 eV. Tačiau abi vertės yra palankios skylių pernašai.

Kitas nemažiau svarbus parametras, nusakantis apie junginių tinkamumą fotoelektronikoje yra skylių dreifinis judris. Enamino **6** dreifinis judris stipriuose elektriniuose laukuose siekia  $10^{-2} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$  eilę, šis rezultatas beveik nenusileidžia Spiro-OMeTAD ir jau minėtam karbazolo chromoforą turinčiam enaminiui [70].

Susintetintos dvi naujos teigiamus krūvininkus pernešančios medžiagos, turinčios 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą. Abiejų medžiagų terminės, optinės ir fotelektrinės charakteristikos pateikiamos lentelėje 3.1.

**Lentelė 3.1.** Enaminų fizikinės charakteristikos

Junginys	$T_{\text{lyd.}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{stikl.}}, ^\circ\text{C}$	$\lambda, \text{nm}$	$\varepsilon, \text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$	$I_p, \text{eV}$	$\mu_0, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$	$\mu^*, \text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$
<b>6.</b>	80	72	397	$6,8 \cdot 10^4$	5,01	$1,0 \cdot 10^{-5}$	$8,0 \cdot 10^{-4}$
<b>7.</b>	136	63	394	$7,5 \cdot 10^4$	5,16	$5,0 \cdot 10^{-6}$	$2,0 \cdot 10^{-3}$

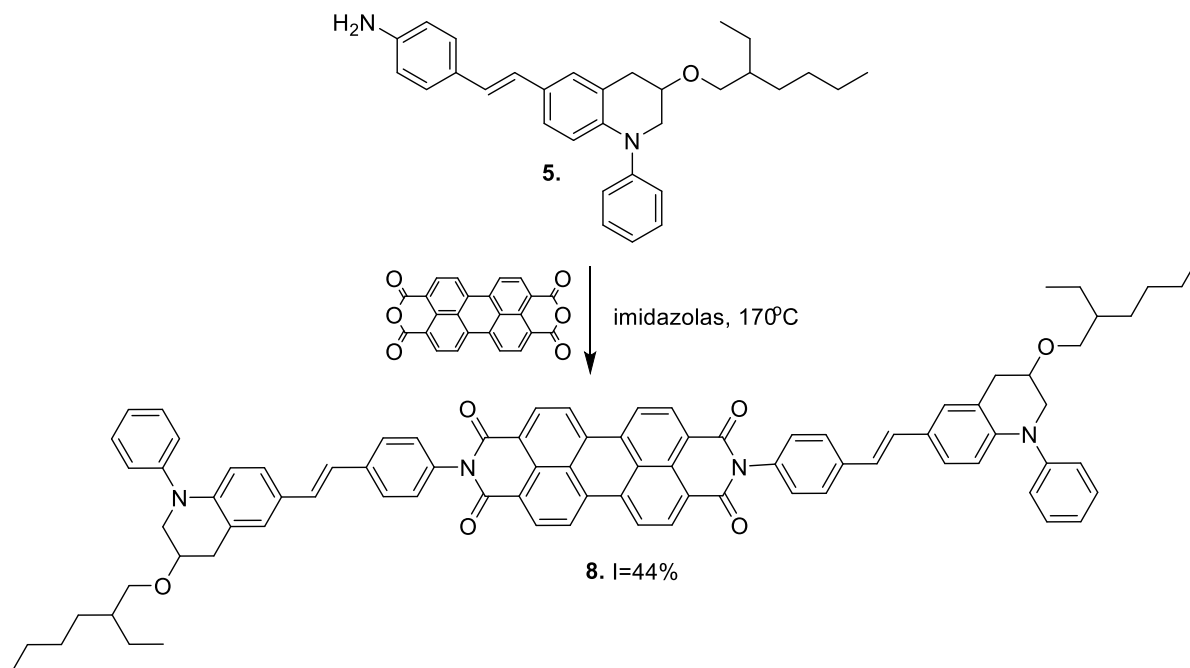
Abu enaminais pasižymi labai panašiomis terminėmis, optinėmis ir fotelektrinėmis savybėmis. Jie yra termiškai stabilūs, pasižymi pakankamai didele ekstinkcija. Atsižvelgiant į jonizacijos potencialo ir skylių dreifinio judrio matavimus, galima teigti, kad abi medžiagos yra pakankamai geros teigiamus krūvininkus pernešančios alternatyvos. Tačiau enamino **7** lyginant su **6** sintezė yra gana komplikauta, nes amino **5** reakcijos su aldehidu metu susidaro daug pašalinių junginių (chromatogramoje matyti daug taškų), manoma, kad galimi izomerizacijos procesai. Dėl to enamino be metoksigrupių išėiga siekia tik 10 %, lyginant su 53 % gauto enamino su metoksigrupėmis. Todėl galima teigti, kad junginys **6** yra kur kas perspektyvesnis panaudojimui.

### 3.2. Abiejų ženklų krūvininkus transportuojantis puslaidininkis, turintis tetrahydrochinolino fragmentą

Norint užtikrinti gerą fotovoltinio prietaiso veikimą, labai svarbi yra tiek elektronų, tiek teigiamų krūvininkų pernaša, t.y., bipoliškumas. Bipoliškumą galima pasiekti suformuojant sluoksnio-sluoksnio heterosandūrą arba sudaryti krūvio transporto kompleksą. Tačiau abu būdai turi trūkumų, nes susidarę defektai labai sutrumpina prietaiso veikimą. Todėl būtų idealu susintetinti vieną medžiagą, galinčią pernešti tiek teigiamus, tiek neigiamus krūvininkus. Šiame darbe buvo susintetintas puslaidininkis, turintis elektrodonorinius 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentus bei elektronus pernešantį perileno centrinį fragmentą.

#### 3.2.1. Sintezė

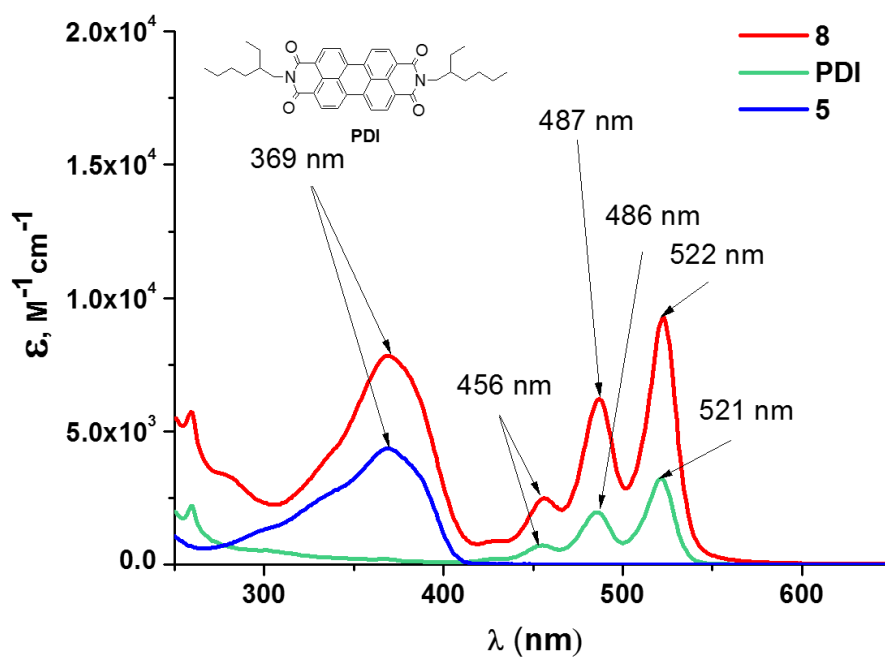
Puslaidininkis susintetintas aminui **5** reaguojant su perilen-3,4,9,10-tetrakarboksidianhidridu 170 °C temperatūroje imidazolo lydale. Gautas junginys tamsiai raudonos spalvos, tirpsta DMF, chloroforme ir dichlormetane.



**Schema 3.3.** Puslaidininkio **8** sintezė

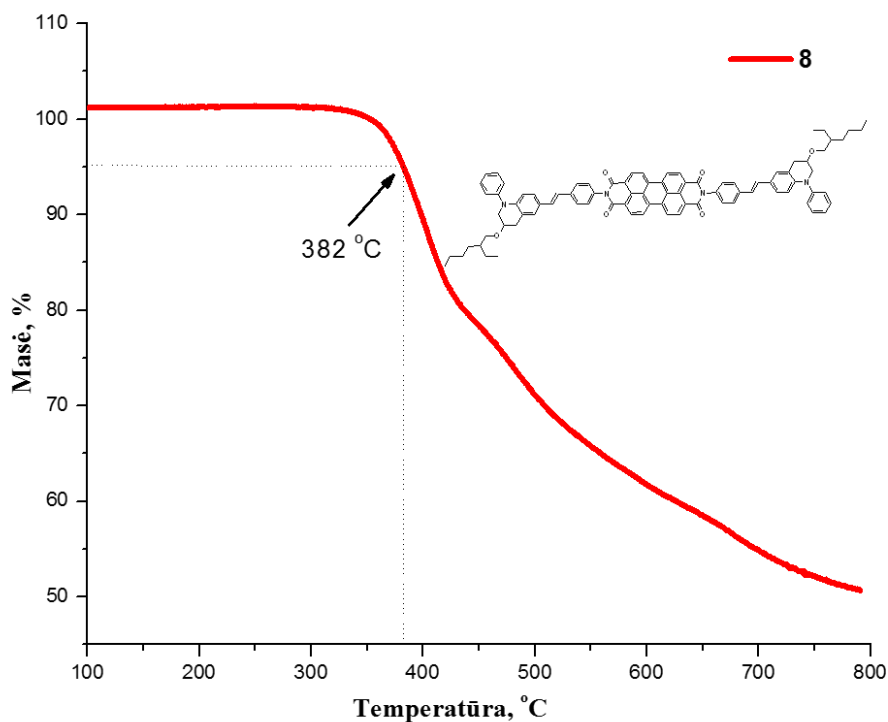
### 3.2.2. Optinės ir terminės savybės

Iš junginio UV spektro matyti, kad jis nesudaro vientisos konjuguotų jungčių sistemos. Absorbcijos maksimumas 369 nm priskiriamas THQ fragmentui, o mažesnės energijos  $\pi-\pi^*$  šuoliai, kuriuos atitinka sugertis ties 456, 487 ir 522 nm, priskiriami elektronus pernešančiam perileno fragmentui (žr. 3.8. pav.).



**3.8. pav.** Junginių **8**, **5**, **PDI**, UV/RŠ spektrai (chloroformas,  $c = 10^{-4}$  mol/l,  $d = 1$  mm)

Junginio terminiam stabilumui bei kristališkumui nustatyti atliktos TGA ir DSK analizės (žr. 3.9. pav.).

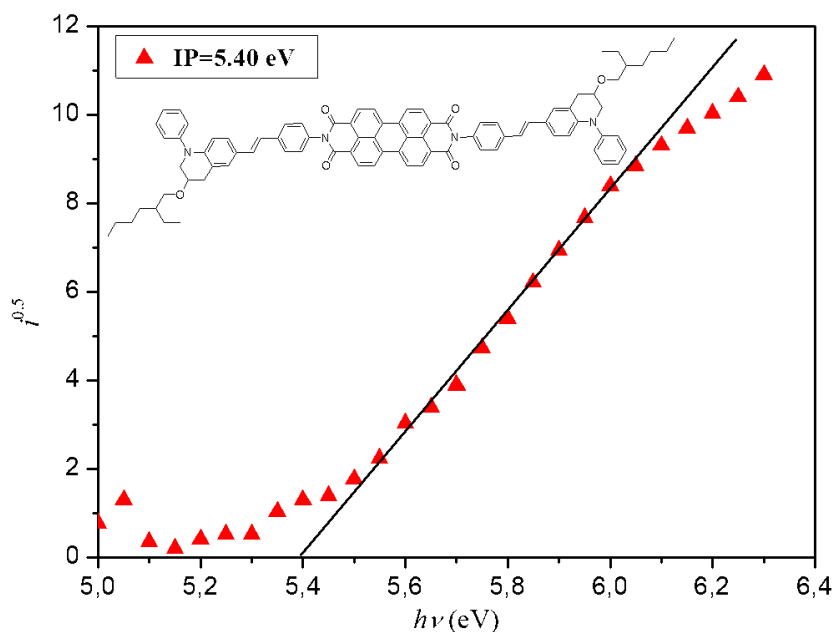


3.9. pav. Junginio 8 TGA kreivė

Iš TGA kreivės matyti, kad organinis puslaidininkis **8** yra termiškai stabilus, pradeda skilti tik ~350 °C temperatūroje. Atlikus DSK analizę užfiksuotas endoterminis lydymosi procesas eant 343 °C pirmojo kaitinimo metu. Antrojo kaitinimo metu joks procesas nebuvo užfiksuotas, tad galima teigti, kad medžiaga turi tiek kristalinę, tiek ir amorfinę būseną.

### 3.2.3. Fotelektrinės savybės

Fotoemisijos ore metodu nustatytas puslaidininkio jonizacijos potencialas (žr. 3.10 pav.) lygus 5,4 eV. Reikšmė yra tinkama, kad junginį būtų galima panaudoti fotelektronikoje. O atlikus krūvinninkų dreifinio judrio matavimus nustatyta, kad junginys perneša tiek elektronus, tiek ir teigiamus krūvininkus. Taip pat pastebėta, kad keliant temperatūrą, elektronų judris didėja (žr. 3.2 lentelę) ir siekia  $10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  eilę.



3.10. pav. Junginio 8 fotoemisijos ore spektras

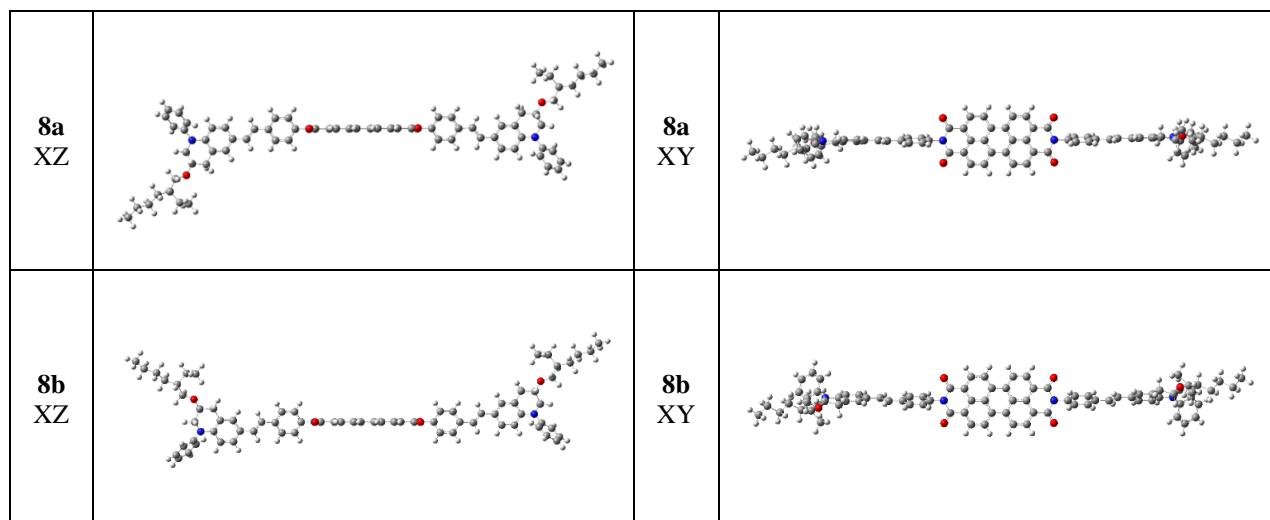
Lentelė 3.2. Junginio 8 fotoelektrinės charakteristikos

$I_p, \text{eV}$	$\mu_0, \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\mu, \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$	$\alpha, (\text{cm/V})^{1/2}$	Krūvio nešėjai
5.40	$1,2 \cdot 10^{-8}$	$1,0 \cdot 10^{-6}$	0.0055	elektronai, be kaitinimo
	$1,8 \cdot 10^{-8}$	$1,6 \cdot 10^{-6}$	0.0057	elektronai, 70°C
	$7,7 \cdot 10^{-8}$	$4,6 \cdot 10^{-6}$	0.0052	elektronai, 80°C
	$1,1 \cdot 10^{-7}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$	0.0052	elektronai, 90°C
	$5,0 \cdot 10^{-7}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	0.0085	Skylės, be kaitinimo

### 3.2.4. Struktūros modeliavimas ir gelizacijos tyrimas

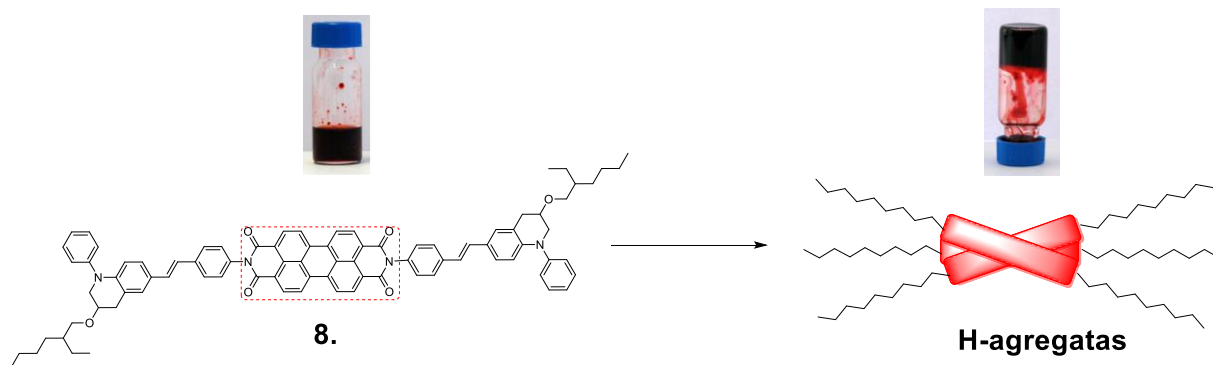
Kad būtų galima geriau įsigilinti į susintetinto krūvininkus pernešančio junginio struktūrą, buvo atlikti kvantiniai skaičiavimai naudojantis tankio funkcine teorijos (DFT) programa B3LYP. Nustatyta molekulės nesužadintosios būsenos geometrija pateikiama 3.3. lentelėje.

Lentelė 3.3. Junginio **8** molekūlės geometrija.



Dėl galimo sukimosi aplink C-N ryšį galimi du konformerai **a** ir **b**. Abejose struktūrose stilbeno pakaitai yra orientuoti į perileno konjuntuotos sistemos plokštumą  $90^\circ$  kampu. Aukščiausia užimta (HOMO) ir žemiausia neužimta (LUMO) molekulinės orbitalės yra visiškai atskirtos viena nuo kitos: HOMO lokalizuota THQ-stilbeno chloroforme, o LUMO yra lokalizuota perileno fragmente.

Pastebėta, kad junginys **8**, ištirpintas chloroforme ir pakaitintas, gelizuoja – virsta į želatiną. Eksperimentas atliktas 4,6 % medžiagos **8** tirpalą chloroforme kaitinant iki tirpiklio virimo temperatūros ( $61^\circ\text{C}$ ). Tirpalą atvėsinus iki kambario temperatūros, susiformuoja gelis. Taip nutinka todėl, kad perileno sistemos plokštumos išsidėsto viena virš kitos sudarydamas H tipo agregatą (žr. 3.11 pav.).



3.11. pav. H-tipo agregato susidarymas tarp junginio **8** molekulių

Šiame darbo etape buvo susintetintas junginys, turintis ir elektronų donorinį (THQ), ir akceptorinį (perileno) fragmentus, kuris pasižymi bipoliškumu. Gautas junginys gali egzistuoti tiek kristalinės tiek ir amorfinės būsenos ir yra termiškai stabilus – praranda 5 % savo svorio tik prie  $382^\circ\text{C}$ . Pamatavus krūvininkų dreifinį judrį konstatuota, kad teigiamų krūvininkų judris siekia

$5,0 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ , o elektronų -  $1,0 \cdot 10^{-6}$  Kylant temperatūrai, elektronų dreifinis judris didėja. Sumodeliuota molekulos struktūra atskleidžia, kad elektrodonoriniai pakaitai yra orientuoti  $90^\circ$  kampu centrinio perileno fragmento atžvilgiu. Dėl tokios struktūros junginys gali sudaryti H tipo agregatą ir gelizuotis.

## Išvados

- Įvykdžius daugiapakopę sintezę, gauti du teigiamus krūvininkus pernešantys enaminai, turintys 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą. Nustatyta, kad
  - Abu junginiai yra termiškai stabilūs, gali egzistuoti tiek kristalinės, tiek amorfinės būsenos;
  - Jonizacijos potencialų vertės (5,01 ir 5,16 eV) yra palankios skylių pernašai;
  - Didžiausiu teigiamų krūvininkų dreifiniu judriu, siekiančiu  $2,0 \cdot 10^{-3} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  stipriame elektriniame lauke, pasižymėjo enaminas, neturintis metoksigrupių.
- Įrodyta, kad susintetintas bipolinis junginys, turintis elektronakceptorinį perileno bei elektrondonorinį tetrahydrochinolino/stilbeno fragmentą pasižymi abiejų ženklų dreifiniu judriu. Nustatyta, kad
  - Susintetintas bipolinis junginys yra termiškai stabilus ( $T_{\text{sk.,5\%}}=382^\circ\text{C}$ ), turintis tiek kristalinę, tiek amorfinę būseną.
  - Junginyje teigiamų krūvininkų dreifinis judris siekia  $5,0 \cdot 10^{-5} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$ , o neigiamų –  $1,0 \cdot 10^{-6} \text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$  stipriuosiuose elektriniuose laukuose, pastarasis, pašildžius mėginį  $90^\circ\text{C}$  temperatūroje, padidėja 7 kartus;
  - Sumodeliuotoje molekulės erdvinėje struktūroje galimi du konformerai, kuriuose tetrahydrochinolino/stilbeno fragmentai  $90^\circ$  kampu orientuoti į perileno plokštumą.
  - Ši medžiaga chloroformo virimo temperatūroje gelizuoja – susidaro H tipo agregatai.



## Pranešimai konferencijose

1. **Matulevičiūtė V.**, Urnikaitė S., Kamarauskas E., Jankauskas V., Getautis V. Organinio puslaidininkio, turinčio 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė ir savybės. Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga. Kauno technologijos universitetas, Kaunas, 2017, p. 101-102. ISSN: 2538-7332.
2. **Matulevičiūtė V.**, Urnikaitė S., Daškevičienė M., Jankauskas V., Kamarauskas E., Getautis V. Organinių puslaidininkių, turinčių 1-fenil-1,2,3,4-tetrahydrochinolino fragmentą, sintezė ir tyrimas. Chemija ir cheminė technologija: studentų mokslinės konferencijos pranešimų medžiaga. Klaipėdos universitetas, Klaipėda, 2018., p. 129-133. ISBN 978-9955-18-989-3

## Literatūros sąrašas

1. FUJI ELECTRIC CO., LTD. Photoconductor for electrophotography [interaktyvus]. Inventors: Yoichi NAKAMURA, Noboyoshi MORI, Sumitaka NOGAMI. Int. Cl.: G03G 5/047. US 5393627. 1995-02-28. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2017-12-01]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
2. FUJI ELECTRIC CO., LTD. Photoconductor for electrophotography [interaktyvus]. Inventors: Yoichi NAKAMURA, Noboyoshi MORI, Sumitaka NOGIMI. Int. Cl.: G03G 5/06. EP 0548953 B1. 1997-06-11. European Patent Office [žiūrėta 2017-12-01]. Prieiga per: Espacenet Database.
3. CANON KABUSHIKI KAISHA. Int. Cl.: G03G 5/14. Electrophotographic photosensitive member comprising aryl amine charge transport material [interaktyvus]. Inventors: Teigo SAKAKIBARA, Kiyoshi SAKAI, Harumi SAKOH, Shoji AMAMIYA. Int. Cl.: G03G 5/14. US 4920022. 1990-04-24. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2017-12-01]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
4. IDEMITSU KOSAN CO., LTD. Electrophotographic photoreceptor containing polycarbonate resin as binder resin [interaktyvus]. Inventor: Shuji SAKAMOTO. Int. Cl.: G03G 5/05. US 5213924. 1993-05-25. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2017-12-01]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
5. IDEMITSU KOSAN CO., LTD. Polycarbonate, method of preparing the same and electrophotographic photoreceptor produced by using the same [interaktyvus]. Inventors: Hideyuki MIYAMOTO, Shuji SAKAMOTO, Hironobu MORISHITA, Tomohiro NAGAO. Int. Cl.: G03G 15/02. US 5521041. 1996-05-28. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2017-12-02]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
6. KANEMITSU, Y. Microscopic nature of carrier transport in photoconductive polymers. *Electrophotography* [interaktyvus]. 1993, vol. 32, p. 60-71. [žiūrėta 2017-12-03]. Prieiga per doi: [10.1002/apmc.1993.051830111](https://doi.org/10.1002/apmc.1993.051830111)
7. KIM, S.H.; S.K. HAN, J.J. KIM, S.H. HWANG, CM. YOON, S.R. KEUM, Syntheses, characteristics and electrophotographic properties of new dithiosquarylium dyes. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 1998, vol. 39, no. 2, p. 77-87 [žiūrėta 2017-12-04]. Prieiga per doi: [10.1016/S0143-7208\(97\)00079-X](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(97)00079-X)
8. HWANG, S.H.; N.K. KIM,; K.N. KOH, S.H. KIM. Absorption spectra and electrophotographic properties of squarylium dyes containing a nitro group. *Dyes and Pigments* [interaktyvus]. 1998, vol. 39, no. 4, p. 359-369 [žiūrėta 2017-12-04]. Prieiga per doi: [10.1016/S0143-7208\(98\)00021-7](https://doi.org/10.1016/S0143-7208(98)00021-7)

9. AGFA-GEVAERT NV. Photosensitive recording material suited for use in electrophotography containing dihydroquinoline charge transport compounds [interaktyvus]. Inventors: David R TERRELL, Marcel J. MONBALIU, Klaus BERG,. Int. Cl.: G03G 5/14. US 4943502. 1990-07-24. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2017-12-11]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
10. SHEATS, J. R.; H. ANTONIADIS; M. HUESCHEN; W. LEONARD; J. MILLER, R. MOON, D. ROITMAN, A. STOCKING. Organic electroluminescent devices. *Science* [interaktyvus]. 1996, vol. 273, no. 5277, p. 884-888 [žiūrėta 2017-12-11]. Prieiga per doi: [10.1126/science.273.5277.884](https://doi.org/10.1126/science.273.5277.884)
11. TANG, C.W.; S.A. VAN SLYKE. Organic electroluminescent diode. *Applied Physics Letters*[interaktyvus]. 1987, vol. 51, no. 12, p. 913-915 [žiūrėta 2017-12-12].Prieiga per doi:[10.1063/1.98799](https://doi.org/10.1063/1.98799)
12. MITSCHKE U.; P. BAUERLE. The electroluminescence of organic materials. *Journal of Materials Chemistry* [interaktyvus]. 2000, vol. 10, no. 7, p. 1471-1507 [žiūrėta 2017-12-12].Prieiga per doi: [10.1039/A908713C](https://doi.org/10.1039/A908713C)
13. REYES, R.; C. F. B. da SILVA; H. F de BRITO, M. CREMONA. Growth and characterization of OLEDs with europium complex as emission layer. *Brazilian Journal of Physics*[interaktyvus]. 2002, vol. 32, no. 2B, p. 535-539 [žiūrėta 2017-12-13]. Prieiga per doi:[10.1590/S0103-97332002000300013](https://doi.org/10.1590/S0103-97332002000300013)
14. QUIRINO W. G.; C. LEGNANI, M. CREMONA, R. REYES, G. V. MOTA; D. E. WEIBEL, M. L. M. ROCCO. Photoluminescence, photoabsorption and photoemission studies of hydrazone thin film used as hole transporting material in OLEDs. *Brazilian Journal of Physics*[interaktyvus]. 2008, vol. 19, no. 5, p. 827-876[žiūrėta 2017-12-13]. Prieiga per doi:[10.1590/S0103-50532008000500010](https://doi.org/10.1590/S0103-50532008000500010)
15. BORSENBERGER, P. M. and D. S. WEISS. *Organic Photoreceptors for Imaging Systems*. New York: Marcel Dekker Inc., 1993. 447 p. ISBN 0-8247-8926-1.
16. NISHIMURA. K.; H. INADA, T. KOBATA, Y. MATSUI, Y. SHIROTA. Hole drift mobilities in the glassy state of arylaldehyde and arylketone hydrazones. *Molecular Crystals & Liquid Crystals*[interaktyvus]. 1992, vol. 217, p. 235-242 [žiūrėta 2017-12-13]. Prieiga per doi:[10.1080/10587259208046907](https://doi.org/10.1080/10587259208046907)
17. GETAUTIS, V.; A. STANISAUSKAITE, T. MALINAUSKAS, J. STUMBRAITE, V. GAIDELIS, V. JANKAUSKAS. Hydrazones possessing a phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moiety as hole transporting materials. *Monatshefte fur Chemie*. 2006, vol. 137, no. 11, p. 1401–1409. ISSN 0026-9247.

18. ODA, Y.; T. HOMMA, Y. FUJIMAKI. Near-infrared sensitive photoreceptors incorporating a new polymorph of oxotitanium phthalocyanine. *Electrophotography* [interaktyvus]. 1990, vol. 29, no. 3, p. 250-258 [žiūrėta 2017-12-16]. Prieiga per doi: [10.11370/isjepj.27.533](https://doi.org/10.11370/isjepj.27.533)
19. GETAUTIS V.; J. STUMBRAITE, V. JANKAUSKAS. Novel charge transporting materials containing phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moieties // 6-th International Conference on Electronic Processes in Organic Materials (ICEPOM-6): September 25–29, 2006, Gurzuf, Ukraine: conference abstracts. ISBN 9666754436. p. 187.
20. GETAUTIS V; M. DASKEVICIENE, R. DEGUTYTE, J. STUMBRAITE, J. SIDARAVICIUS, V. JANKAUSKAS. Novel charge transporting materials containing phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moieties. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*. 2007, vol. 468, no. 1, p. 483-492. ISSN 1542-1406.
21. GETAUTIS, V.; A. STANISAUSKAITE, T. MALINAUSKAS, J. STUMBRAITE, V. GAIDELIS, V. JANKAUSKAS. Hydrazones possessing a phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moiety as hole transporting materials. *Monatshefte fur Chemie* [interaktyvus]. 2006, vol. 137, no. 11, p. 1401–1409 [žiūrėta 2018-01-12]. Prieiga per doi: [10.1007/s00706-006-0529-6](https://doi.org/10.1007/s00706-006-0529-6)
22. WIRTH, H. O. Organische glaser mit hohen glasumwandlungstemperaturen auf basis niedermolekularer verbindungen. *Die Angewandte Makromolekulare Chemie* [interaktyvus]. 1991, vol. 185/186, p. 329-334 [žiūrėta 2018-01-12]. Prieiga per doi: [10.1002/apmc.1991.051850132](https://doi.org/10.1002/apmc.1991.051850132)
23. GETAUTIS. V; M. DASKEVICIENE, J. STUMBRAITE, V. JANKAUSKAS. Novel charge transporting materials containing phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moieties // Balticum Organicum Syntheticum, BOS 2006: International Conference on Organic Synthesis, June 25-29, 2006, Tallinn, Estonia: program and abstracts. ISBN 9985-894-93-6. p. 149.
24. GETAUTIS. V; J. STUMBRAITE, V. GAIDELIS, V. JANKAUSKAS. Molecular glasses possessing a phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moiety as hole transporting materials for electrophotography. *Synthetic Metals*. 2007, vol. 157, no. 1, p. 35-40. ISSN 0379-6779.
25. SAMSUNG ELECTRONICS CO., LTD. Poly(azine)-based charge transport materials [interaktyvus]. Inventors: Zbigniew TOKARSKI, Edmundas MONTRIMAS, Nusrallah JUBRAN, Vytautas GETAUTIS, Vygintas JANKAUSKAS, Tadas MALINAUSKAS. Int. Cl.: G03G 5/06. US 7320848 B2. 2008-06-22. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-01-13]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
26. ARDARAVIČIENĖ J., B. BARVAINIENĖ, T. MALINAUSKAS, V. JANKAUSKAS, K. ARLAUSKAS, V. GETAUTIS. Symmetrical azine-based polymers possessing 1-phenyl-1,2,3,4-tetrahydroquinoline moieties as materials for optoelectronics. *Reactive & Functional Polymers* [interaktyvus]. 2011, Vol. 71, iss. 10, p. 1016-1022 [žiūrėta 2018-01-16]. Prieiga per doi: [10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.005](https://doi.org/10.1016/j.reactfunctpolym.2011.07.005)

27. MEIJER, E. J.; D. M.de LEEUW, S. SETAYESH, E. van VEENENDAAL, B.-H.HUISMAN, P. W. M. BLOM, J. C. HUMMELEN,; U. SCHERF, T. M. KLAPWIJK, Solution-processed ambipolar organic field-effect transistors and inverters. *Nature Materials* [interaktyvus]. 2003, vol. 2, no. 10, p. 678-682 [žiūrėta 2018-01-16]. Prieiga per doi: [10.1038/nmat978](https://doi.org/10.1038/nmat978)
28. ROST, C.; D. J. GUNDLACH, S. KARG, W. RIESS. Ambipolar organic field-effect transistor based on an organic heterostructure. *Journal of Applied Physics*[interaktyvus]. 2004, vol. 95, no. 10, p. 5782-5787 [žiūrėta 2018-01-20]. Prieiga per doi: [10.1063/1.1702141](https://doi.org/10.1063/1.1702141)
29. ANTHOPOULOUS, T. D.; D. M.de LEEUW,E. CANTATORE, S. SETAYESH, E. J. MEYJER, C. TANASE, J. C. HUMMELEN, P. W. M. BLOM. Organic complementary-like inverters employing methanofullerene-based ambipolar field-effect transistors. *Applied Physics Letters* [interaktyvus]. 2004, vol. 85, p. 4205-4207 [žiūrėta 2018-01-17]. Prieiga per doi: [10.1063/1.1812577](https://doi.org/10.1063/1.1812577)
30. DODABALPUR, A.; H. E. KATZ, L. TORSI, R. C. HADDON. Organic heterostructure field-effect transistors. *Science* [interaktyvus]. 1995, vol. 269, no. 5230, p. 1560-1562 [žiūrėta 2018 - 01- 19]. Prieiga per doi: [10.1126/science.269.5230.1560](https://doi.org/10.1126/science.269.5230.1560)
31. YAMAGUCHI, Y.; T. FUJIYAMA, H. TANAKA, M. YOKOHAMA. Use of nonsymmetrical diphenylchinone compounds in electropotography. *Electrophotography* [interaktyvus]. 1991, vol. 30, p. 274 [žiūrėta 2018-01-20]. Prieiga per doi: [10.11370/isjepj.30.274](https://doi.org/10.11370/isjepj.30.274)
32. VALKUNAS, L.; D. JUODZBALIS, A. URBAS, A. GRUODIS, A. D. DURANDIN, E. A. SILINSH, A. KLIMKANS, S. LARSSON. Visible fluorescence on IR excitation of polar dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione crystals. *Advanced Materials for Optics and Electronics* [interaktyvus]. 1993, vol. 3, no. 5, p. 221-232 [žiūrėta 2018 - 01- 23]. Prieiga per doi: [doi.org/10.1002/amo.860020503](https://doi.org/10.1002/amo.860020503).
33. DIMOND, N. A.; T. K MUKHERJEE. Chromophoric conditioning of photoelectric response in polar molecules. *Discussions of the Faraday Society* [interaktyvus]. 1971, vol. 51, p. 102-109 [žiūrėta 2018 - 01- 23]. Prieiga per doi: [10.1039/DF9715100102](https://doi.org/10.1039/DF9715100102).
34. JURSENAS, S.; A. GRUODIS, G. KODIS, M. CHACHISVILIS, V. GULBINAS, E.A. SILINSH, L.VALKUNAS. Free and self-trapped charge-transfer excitons in crystals of dipolar molecules of N,N-dimethylaminobenzylidene 1,3-indandione. *The Journal of Physical Chemistry B* [interaktyvus]. 1998, vol. 102, no. 7, pp 1086–1094 [žiūrėta 2018 - 01- 23]. Prieiga per doi: [10.1021/jp971991e](https://doi.org/10.1021/jp971991e)
35. MESHULAM, G.; G. BERKOVIC, Z. KOTLER, A. BEN-ASULY, R. MAZOR, L.SHAPIRO, V. KHODORKOVSKY. 2-D effects in the second-order optical nonlinearity of organic molecules incorporating carbazole. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. 2000, vol. 115, no. 1-3, p. 219-223 [žiūrėta 2018 - 01- 25]. Prieiga per doi: [10.1016/S0379-6779\(00\)00338-6](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00338-6)

36. FRANZ, C.; G. HEINISCH, W. HOLZER, K. MEREITER, B. STROBL, C. ZHENG. Reaction products of 1,3-indandione with heteroaromatic carbaldehydes: synthesis, structure and NMR-investigations. *Heterocycles* [interaktyvus]. 1995, vol. 41, no. 11, p. 2527-2551 [žiūrėta 2018 - 01- 27]. Prieiga per doi: [10.3987/COM-95-7203](https://doi.org/10.3987/COM-95-7203)
37. GETAUTIS, V.; M. DASKEVICIENE, R. DEGUTYTE, J. STUMBRAITE, V. JANKAUSKAS. Synthesis of aryl(hetero)methylene-1,3-indandione based molecular glasses. *Monatshefte fur Chemie*. 2007, vol. 138, no. 12, p. 1243-1248. ISSN 0026-9247.
38. TANG, C. W.; S.A. VAN SLYKE, C. H. CHEN. Electroluminescence of doped organic thin films. *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 1989, vol. 65, no. 9, p. 3610-3616 [žiūrėta 2018 - 01- 30]. Prieiga per doi: [10.1063/1.343409](https://doi.org/10.1063/1.343409)
39. BURROUGHES, J. H.; D. D. C. BRADLEY, A. R. BROWN, R. N. MARKS, K. MACKAY, R. H. FRIEND, P. L. BURNS, A. B. HOLMES. Light-emitting diodes based on conjugated polymers. *Nature* [interaktyvus]. 1990, vol. 347, p. 539-541 [žiūrėta 2018-02-02]. Prieiga per doi: [10.1038/347539a0](https://doi.org/10.1038/347539a0).
40. SEO, H. J.; H. C. PARK, S. E. LEE, J. W. PARK. Synthesis and electroluminescent properties of carbazolyl vinylene derivatives. *Current Applied Physics* [interaktyvus]. 2005, vol. 5, no. 3, p. 209-212 [žiūrėta 2018-02-03]. Prieiga per doi: [10.1016/j.cap.2003.11.085](https://doi.org/10.1016/j.cap.2003.11.085).
41. KIM, B. S.; S.-H. JOO, D. OH, S. W. CHA, D. S. CHOI, C. E. LEE, J. JIN. Charge mobilities and luminescence characteristics of blue-light emitting bent carbazole trimers connected through vinylene linkers-effect of nitrile substituents. *Synthetic Metals* [interaktyvus]. 2004, vol. 145, no. 2-3, p. 229-235 [žiūrėta 2018-02-03]. Prieiga per doi: [10.1016/j.synthmet.2004.05.010](https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2004.05.010).
42. YU, W.-L.; H. MENG, J. PEI, W. HUANG. Tuning redox behavior and emissive wavelength of conjugated polymers by p-n diblock structures. *Journal of the American Chemical Society* [interaktyvus]. 1998, vol. 120, no. 45, p. 11808-11809 [žiūrėta 2018-02-03]. Prieiga per doi: [10.1021/ja982561k](https://doi.org/10.1021/ja982561k).
43. PENG, Z.; J. ZHANG. New oxadiazole-containing conjugated polymer for single-layer light-emitting diodes. *Chemistry of Materials* [interaktyvus]. 1999, vol. 11, no. 4, p. 1138-1143 [žiūrėta 2018-02-03]. Prieiga per doi: [10.1021/cm981087e](https://doi.org/10.1021/cm981087e).
44. ÖSTERBACKA, R.; G. JUŠKA, K. ARLAUSKAS, A. J. PAL, K.-M. KÄLLMAN, H. STUBB. Electric field redistribution and electroluminescence response time in polymeric light-emitting diodes. *Journal of Applied Physics* [interaktyvus]. 1998, vol. **84**, p. 3359-3364 [žiūrėta 2018-02-07]. Prieiga per doi: [10.1063/1.368493](https://doi.org/10.1063/1.368493).
45. LI, C.; H. WONNEBERGER. Perylene Imides for Organic Photovoltaics: Yesterday, Today, and Tomorrow. *Adv. Mater* [interaktyvus]. 2012(24), p. 613–636 [žiūrėta 2018-02-19]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.201104447](https://doi.org/10.1002/adma.201104447).

46. MBONYIRYIVUZE, A; *et al.* Titanium Dioxide Nanoparticles Biosynthesis for Dye Sensitized Solar Cells application: Review. *Physics and Materials Chemistry*[interaktyvus] 3.1 (2015): 12-17 [žiūrėta 2018-02-20]. Prieiga per doi: [10.12691/pmc-3-1-3](https://doi.org/10.12691/pmc-3-1-3).
47. O'REGAN, B.; M. GRÄTZEL. A Low-Cost, High-Efficiency Solar Cell Based on Dye-sensitized Colloidal TiO<sub>2</sub> Films. *Nature* [interaktyvus]. 1991(353), p. 737–740 [žiūrėta 2018-02-22]. Prieiga per doi: [10.1038/353737a0](https://doi.org/10.1038/353737a0).
48. MOR, G. K., *et al.* Visible to Near-Infrared Light Harvesting in TiO<sub>2</sub> Nanotube Array-P3HT Based Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett* [interaktyvus]. 2009(9), p. 4250–4257 [žiūrėta 2018-02-26]. Prieiga per doi: [10.1021/nl9024853](https://doi.org/10.1021/nl9024853).
49. OYAMA Y.; Y. HARIMA. Molecular Designs and Syntheses of Organic Dyes for Dye-Sensitized Solar Cells. *Eur. J. Org. Chem* [interaktyvus]. 2009(18), p. 2903–2934 [žiūrėta 2018-02-28]. Prieiga per doi: [10.1002/ejoc.200900236](https://doi.org/10.1002/ejoc.200900236).
50. HARA, K., *et al.* Molecular Design of Coumarin Dyes for Efficient Dye-Sensitized Solar Cells. *J. Phys. Chem. B* [interaktyvus], 2003, 107(2), p. 597–606 [žiūrėta 2018-03-03]. Prieiga per doi: [10.1021/jp026963x](https://doi.org/10.1021/jp026963x)
51. KIM, S., *et al.* Molecular Engineering of Organic Sensitizers for Solar Cell Applications. *J. Am. Chem. Soc.* 2006, 128(51), p. 16701–16707 [žiūrėta 2018-03-05]. Prieiga per doi: [10.1021/ja066376f](https://doi.org/10.1021/ja066376f).
52. CAI, N., *et al.* An Organic D- $\pi$ -A Dye for Record Efficiency Solid-State Sensitized Heterojunction Solar Cells. *Nano Lett* [interaktyvus]. 2011(11), p. 1452–1456 [žiūrėta 2018-03-05]. Prieiga per doi: [10.1021/nl104034e](https://doi.org/10.1021/nl104034e).
53. LIU, X., *et al.* An Efficient Organic-Dye-Sensitized Solar Cell with in situ Polymerized Poly(3,4-ethylenedioxythiophene) as a Hole-Transporting Material. *Adv. Mater* [interaktyvus]. 2010 (22), p. E150–E155 [žiūrėta 2018-03-06]. Prieiga per doi: [10.1002/adma.200904168](https://doi.org/10.1002/adma.200904168).
54. HORIUCHI, T; H. MIURA, K SUMIOKA, S. UCHIDA. High Efficiency of Dye-Sensitized Solar Cells Based on Metal-Free Indoline Dyes. *J. Am. Chem. Soc* [interaktyvus]. 2004;126:12218-9 [žiūrėta 2018-03-06]. Prieiga per doi: [10.1021/ja0488277](https://doi.org/10.1021/ja0488277).
55. HAGBERG DP, T. EDVINSSON, T. MARINADO, G. BOSCHLOO, A. HAGFELDT , L.C. SUN. A novel organic chromophore for dye-sensitized nanostructured solar cells. *Chem. Commun* [interaktyvus]. 2006;0, p. 2245-7 [žiūrėta 2018-03-09]. Prieiga per doi: [10.1039/B603002E](https://doi.org/10.1039/B603002E).
56. ZENG, W; Y. CAO, Y. BAI, Y. WANG, Y. SHI, M. ZHANG, *et al.* Efficient Dye-Sensitized Solar Cells with an Organic Photosensitizer Featuring Orderly Conjugated Ethylenedioxythiophene and Dithienosilole Blocks. *Chem. Mater* [interaktyvus]. 2010, 22(5), p.1915-25 [žiūrėta 2018-03-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cm9036988](https://doi.org/10.1021/cm9036988)

57. CHEN, R.; X. YANG, H. TIAN, X. WANG, A. HAGFELDT, L. SUN. Effect of tetrahydroquinoline dyes structure on the performance of organic dye-sensitized solar cells. *Chem. Mater.* [interaktyvus], 2007, 19, p. 4007-4015 [žiūrėta 2018-03-09]. Prieiga per doi: [10.1021/cm070617g](https://doi.org/10.1021/cm070617g).
58. CHEN, R.; H. YANG, H. TIAN, L. SUN. Tetrahydroquinoline dyes with different spacers for organic dye-sensitized solar cells. *J. Photochem. Photobiology: A, Chemistry* [interaktyvus]. 2007, 189, 295-300 [žiūrėta 2018-03-12]. Prieiga per doi: [10.1016/j.jphotochem.2007.02.018](https://doi.org/10.1016/j.jphotochem.2007.02.018).
59. CHENG, M.; X. YANG, J. LI, CH. CHEN, J. ZHAO, Y. WANG, AND L. SUN. Dye-sensitized solar cells based on donor-acceptor system with a pyridine cation as an electron-withdrawing anchoring group. *Chem. Eur. J.* [interaktyvus]. 2012, 18, 16196-16202 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per doi: [10.1002/chem.201200826](https://doi.org/10.1002/chem.201200826).
60. HAO, Y.; X. YANG, J. CONG, H. TIAN, A. HAGFELDT, L. SUN. Efficient near infrared D-pi-A sensitizers with lateral anchoring group for dye-sensitized solar cells. *Chem. Commun.* [interaktyvus], 2009, p. 4031-4035 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per doi: [10.1039/B908396K](https://doi.org/10.1039/B908396K)
61. HAO, Y.; X. YANG, M. ZHOU, J. CONG, X. WANG, A. HAGFELDT and L. SUN. Molecular design to improve the performance of donor-pi-acceptor near-IR organic dye-sensitized solar cellss. *ChemSusChem.* [interaktyvus]. 2011, 4,1601-1605 [žiūrėta 2018-03-15]. Prieiga per doi: [10.1002/cssc.201100350](https://doi.org/10.1002/cssc.201100350).
62. YANG D.; Q. YANG, L. YANG, Q. LUO, Y. CHEN, Y. ZHU, Y. HUANG, ZH. LU, S. ZHAO. A low bandgap asymmetrical squaraine for high-performance solution-processed small molecule organic solar cells. *Chem. Commun.* [interaktyvus]. 2014, 50, 9346-9348 [žiūrėta 2018-03-16]. Prieiga per doi: [10.1039/C4CC03831B](https://doi.org/10.1039/C4CC03831B)
63. EASTMAN CODAC COMPANY. Methine dyes from tetrahydroquinoline compounds containing N-tioether substituents [interaktyvus]. Inventors: Clarence A. COATES, Max A. WEAVER, Int. Cl.: C07D 401/12. US 4260742. 1981-04-07. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-04-02]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
64. APPLIED BIOSYSTEMS GROUP. 4,7-Dichlororhodamine dyes [interaktyvus]. Inventors: Linda LEE, Scott C. BENSON, Barnett B. ROSENBLUM, Sandra L. SPURGEON, Jonathan M CASSEL, Ronald J. GRAHAM. Int. Cl.: C07D 311/88. US 6017712. 2000-06-25. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-04-03]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
65. L'OREAL S. A. Composition for dyeing keratin fibers comprising a defined triheteroymethane direct dye or leuco precursor of this dye and dyeing method using it [interaktyvus]. Inventors: Frederic GUERIN, Alain LAGRANGE. Int. Cl.: A61K 7/13. US



- 7211118 B2. 2007-05-01. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-04-02].  
Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
66. FUJI PHOTO FILM CO. Silver halide color photographic material [interaktyvus].  
Inventors: Shigeaki OHTANI, Shigeru OHNO. Int. Cl.: G03C 1/84. US 5252447. 1993-10-12.  
United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-04-03]. Prieiga per: USPTO Patent Full-  
text and Image Database.
67. FUJI PHOTO FILM CO. Silver halide photographic light-sensitive material [interaktyvus].  
Inventors: Osamu UCHIDA, Toshio KAWAGISHI, Masaaki TSUKASE, Kazuhiko  
MATSUMOTO. Int. Cl.: G03C 1/08. US 6645711 B2. 2003-11-11. United States Patent and  
Trademark Office [žiūrėta 2018-04-04]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
68. GENTEX CORPORATION, CARBONDALE. Inventors: Robert C . BERTELSON, Robert  
A. SALLAVANTI. Squarylium dyestuffs and compositions containing the same [interaktyvus].  
Int. Cl.: C09B 7/02. US 5543086. 1996-09-06. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta  
2018-04-05]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database. United States Patent and  
Trademark Office [žiūrėta 2018-04-05]. Prieiga per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
69. BOEHRINGER MANNHEIM GMBH. Fluorinated aniline derivatives and their use  
[interaktyvus]. Inventors: Herman-Georg BATZ, Rupert HERRMANN. Int. Cl.: C07C 103/44. US  
4912258. 1990-03-27. United States Patent and Trademark Office [žiūrėta 2018-04-05]. Prieiga  
per: USPTO Patent Full-text and Image Database.
70. DASKEVICIENE, M.; S. PAEK, Z. WANGC, T. MALINAUSKAS, G. JOKUBAUSKAITE,  
K. RAKSTYS, K.T. CHO, A. MAGOMEDOV, V. JANKAUSKAS, S. AHMAD, H.J. SNAITHC,  
V. GETAUTIS, M.K. NAZEERUDDIN. Carbazole-based enamine: Low-cost and efficient hole  
transporting material for perovskite solar cells. *Nano Energy* [interaktyvus]. 2017, 32, 551–557  
[žiūrėta 2018-05-01]. Prieiga per doi: [10.1016/j.nanoen.2017.01.015](https://doi.org/10.1016/j.nanoen.2017.01.015).

## Padėkos

- Darbo vadovui **prof. dr. Vyautui Getaučiui** už galimybę dirbti mokslinėje grupėje, įgytas teorines bei praktines chemijos žinias ir pagalbą rašant bei redaguojant šį darbą.
- Dr. Simonai Urnikaitei** už apmokymus darbe laboratorijoje, perduotas žinias bei konsultacijas rašant darbą.
- Dr. Marytei Daškevičienei** už pagalbą bei perduotas praktines žinias darbe laboratorijoje.
- Dr. Vygintui Jankauskui** ir **dr. Egidijui Kamarauskui** už atliktus jonizacijos potencialo ir krūvininkų dreifinio judrio matavimus
- Dokt. Ernestui Kasparavičiui** už atliktus UV/RŠ matavimus.
- Dr. Jūratei Simokaitienei** už atliktus TGA ir DSK matavimus.
- Dokt. Artiom Magomedov, dokt. Titui Braukylai, Šarūnei Daškevičiūtei, dr. Giedrei Bubnienei, dr. Jolantai Ardaravičienei** už visokeriopą pagalbą laboratorijoje.