

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

IEVA PETRIKYTĖ-VALIONIENĖ

**EFEKTYVIŲ SKYLES TRANSPORTUOJANČIŲ MEDŽIAGŲ
SU FENILETENILGRUPĖMIS PRAPLĖSTA KONJUGUOTA
 π -ELEKTRONŲ SISTEMA SINTEZĖ IR SAVYBIŲ TYRIMAS**

Daktaro disertacijos santrauka
Fiziniai mokslai, Chemija (03P)

2018, Kaunas

Disertacija rengta 2013-2017 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete Organinės chemijos katedroje. Mokslinius tyrimus rėmė Lietuvos mokslo taryba ir Šveicarijos stipendijų fondas (SCIEX-NMS^{ch}).

Mokslinis vadovas:

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P).

Mokslinis konsultantas:

Dr. Marytė DAŠKEVIČIENĖ (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P).

Redagavo: Virginija Stankevičienė (Leidykla “Technologija”)

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. habil. dr. Algirdas ŠAČKUS (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P);

Prof. dr. Vytautas MICKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P);

Prof. dr. Edvinas ORENTAS (Vilniaus universitetas, Fiziniai mokslai, Chemija, 03P);

Doc. dr. Jolanta ROUSSEAU (Artua universitetas, Prancūzija, Technologijos mokslai, Chemijos inžinerija – 05T).

Disertacija bus ginama viešame Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2018 m. gruodžio 7 d. 11 val. Kauno technologijos universiteto Rektorato salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-402, 44249 Kaunas, Lietuva.

Tel. (370) 37 300 042; faks. (370) 37 324 144; el. paštas doktorantura@ktu.lt.

Disertacijos santrauka išsiųsta 2018 m. lapkričio 7 d.

Su disertacija galima susipažinti internetinėje svetainėje <http://ktu.edu> ir Kauno technologijos universiteto bibliotekoje (K. Donelaičio g. 20, 44239 Kaunas).

1. ĮVADAS

Pastaraisiais metais organinės molekulėmis su konjuguotąja π -elektronų sistema yra domimasi dėl galimo plataus jų pritaikymo elektronikoje ir optoelektronikoje [1, 2]. Tokios medžiagos gali būti naudojamos įvairiose srityse – elektrografijoje, organiniuose spinduoliuose (OLED), fotovoltinėse celėse, lauko tranzistoriuose ir kitų puslaidininkių prietaisų sandaroje [3, 4]. Kuriant elektronikos bei optoelektronikos prietaisus, kuriuose organinės medžiagos atlieka pagrindinį vaidmenį, itin svarbios krūvininkus pernešančios medžiagos. Siekiant išnaudoti organinės optoelektronikos potencialą, ypatingas dėmesys skiriamas paprastesniems prietaisų kūrimo metodams, tokiems kaip aktyviųjų sluoksnių formavimas iš tirpalų panaudojant paprastas, pigias ir lengvai gryninamas medžiagas.

Optoelektronikos prietaisuose naudojamos organinės krūvininkus pernešančios medžiagos pagal savo struktūrą skirstomos į polimerus, molekulėmis legiruotuosius polimerus bei molekulinis stiklus. Molekulėmis legiruotieji polimerai – tai mažos, elektroaktyvios molekulės, legiruotos polimerinėje matricoje. Molekuliniai stiklai – tai mažos molekulinės masės amorfinės medžiagos, kurių virsmo stiklas-skystis temperatūra yra aukštesnė nei kambario temperatūra. Kiekviena iš šių trijų klasių turi savo tiek teigiamų, tiek ir neigiamų pusių. Polimerai ir molekulėmis legiruotieji polimerai įprastai pasižymi geresnėmis plėvėdaros savybėmis bei kur kas didesniu mechaniniu sluoksnių atsparumu lyginant su molekuliniais stiklais. Nepaisant to, pagrindinis prietaisų, pagamintų naudojant didelę molekulinę masę turinčias organines medžiagas, trūkumas yra stabilumas, kuris itin glaudžiai siejamas su cheminiu medžiagų grynumu. Iš tiesų, polimerizacijos produktai įprastai turi priemaišų, tokių kaip katalizatoriaus likučiai, kurie negali būtų atskirti distiliuojant ar sublimuojant. Tokios priemaišos stabdo krūvininkų pernašą, taip mažindamos prietaiso efektyvumą ir trumpindamos veikimo laiką. Kita, su medžiagos sluoksnių formavimu susijusi problema yra ta, kad dėl didelės molekulinės masės daugelis polimerinių medžiagų yra netirpios įprastuose organiniuose tirpikliuose. Tačiau molekuliniai stiklai, kuriuos galima gryninti sublimacijos, kristalizacijos, chromatografijos ir panašiais metodais, gali pasiekti kur kas didesnę cheminio švarumo lygį, o tai daro mažamolekulius junginius pranašesniais už polimerines medžiagas.

Pastaraisiais dešimtmečiais keletas skyles transportuojančių medžiagų klasių buvo ypač aktyviai tiriamos [5, 6]. Didelis dėmesys skiriamas skylių dreifiniam judriui padidinti. Reikia paminėti, kad iki šiol buvo pateikta tik keletas konkrečių rekomendacijų, susijusių su molekulių struktūros modifikacijomis. Bet kokiu atveju, akivaizdu, kad dvigubieji ryšiai tiek mažamolekuliuose junginiuose, tiek polimerinėse medžiagose yra svarbūs dėl elektroninių savybių [7]. Siekiant praplėsti konjuguotąsias π -elektronų

sistemas, organinės molekulės gali būti jungiamos į dimerus, trimerus arba oligomerus naudojant Suzuki ir / arba Yamamoto kryžminio jungimo, Wittig ir / arba Knoevenagel kondensacijos Heck reakcijas; taip pat prie molekules prijungiant diarilamino (įprastai naudojant paladžio katalizuojamas Buchwald-Hartwig reakcijas) arba hidrazomo fragmentų. Panašūs junginiai, turintys feniletetil- arba difeniletetilfragmentų, aprašyti mokslinėje literatūroje [8,9]. Minėtieji junginiai gauti naudojant daugiapakopę sintezę, vykdant McMurry arba paladžiu katalizuojamas kryžminio jungimo reakcijas.

Šiame darbe pasiūlytas kitas, efektyvių, skyles transportuojančių medžiagų su feniletetilfragmentais praplėsta π -elektronų sistema, sintezės būdas. Šiuo metodu, naudojant sąlyginai nebrangius komercinius pirmtakus ir katalizatorius, tiksliniai junginiai gaunami vieno žingsnio reakcija.

Pagrindinis šio darbo tikslas – efektyvių, skyles transportuojančių medžiagų su feniletetilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema sintezė ir savybių tyrimas.

Šiam tikslui pasiekti buvo iškelti uždaviniai:

1. efektyvių karbazolilo fragmentą turinčių skylių transportinių medžiagų su feniletetilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema sintezė ir savybių tyrimas;
2. efektyvių trifenilamino fragmentą turinčių skylių transportinių medžiagų su feniletetilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema sintezė ir savybių tyrimas;
3. efektyvių polimerinių skylių transportinių medžiagų su feniletetilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema sintezė ir savybių tyrimas.

Mokslinis naujumas Buvo susintetinta ir ištirta serija naujų karbazolilo fragmentą turinčių skylių transportinių medžiagų su feniletetilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema. Tai yra pirmasis pranešimas apie difenilacetaldehido ir jo analogo su metoksigrupėmis reakcija su C-nepakeistais karbazolildariniais. Plonos šių karbazolilo pagrindu susintetintų medžiagų plėvelės, suformuotos liejimo iš tirpalų metodu, pasižymi dideliu teigiamųjų krūvininkų judriu stipriuose elektros laukuose ($>10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ esant $3,6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$). Pigios pradinės medžiagos, paprastas sintezės procesas, galimas tolesnis junginių funkcionalizavimas, geras krūvininkų dreifinis judris ir tirpumas įprastuose organiniuose tirpikliuose, gebėjimas formuoti molekulinis stiklus bei geros plėvėdaros savybės lemia susintetintų junginių patrauklumą optoelektronikoje taikant tiesiogiai ar kaip tarpinius elementus sudėtingesnės struktūros mažamolekulėms arba polimerinėms molekulėms gauti.

Darbe aprašyta greita ir efektyvi naujų dvidimensių indolkarbazolo skyles transportuojančių medžiagų su metoksipakaitais šoninėse grandinėse

syntezė, gerokai pigesnė nei šiuo metu labiausiai optoelektronikoje paplitusio *spiro*-OMeTAD. Aukštas energijos konversijos efektyvumas, siekiantis 15,24 %, buvo gautas 3,8,13-tri[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,10,15-trietyl-10,15-dihidro-5*H*-indol[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolą naudojant kaip skyles pernešančią medžiagą ir perovskitą – kaip absorberį. Toje pačioje kompozicijoje naudojant gerokai daugiau sintezės kaštų reikalaujantį *spiro*-OMeTAD, buvo pasiektas 17,03 % efektyvumas.

Paprastas vieno žingsnio sintezės būdas buvo pasiūlytas siekiant iš komerciškai pasiekiamų ir sąlyginai pigių pradinių medžiagų gauti tirpius, žvaigždės struktūros trifenilamino žiedą centrinėje molekulės dalyje turinčius junginius, su skirtingu įvairių feniletetilpakaitų skaičiumi. Paminėtina, kad substitucija feniletetilfragmente gali turėti pastebimą įtaką skyles transportuojančių medžiagų stiklėjimo temperatūroms ir kristalizacijos tendencijai. Stuktūriškai modifikuojant šonines grandinėles, pastebimas ryškus kondensuotos π -elektronų sistemos dydžio, energetinių lygmenų bei molekulių susipakavimo kietoje fazėje skirtumas. Optiniai matavimai parodė, kad didėjant šoninių pakaitų skaičiui, efektyviai stabdomi trifenilamino žiedo intermolekuliniai virpesiai tirpaluose, o kietoje būsenoje šoniniai pakaitai palengvina eksitonų migraciją. Šoniniuose pakaituose susidarantis tankus elektronų tinklas leidžia krūvininkams greičiau judėti per skylių transportinį sluoksnį, todėl stipriuose elektros laukuose gali būti pasiektas net $0,017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ skylių dreifinis judris.

Nauji polimeriniai trifenilamino dariniai su metilfeniletetil- ir difeniletetilfunkcinėmis grupėmis buvo susintetinti ir panaudoti kaip skyles pernešančios medžiagos perovskitinėse saulės celėse. Šios medžiagos veikė be priedų, kurie įprastai prastina saulės celės stabilumą ir trumpina veikimo laiką. Elementas, sukonstruotas su polimeru, turinčiu pagrindinę poli[bis(4-fenil)-(3,5-dimetilfenil)-amino] grandinę ir šoninius metilfeniletetilfragmentus be priedų rodo 12,3 % efektyvumą, kai tuo metu identiškos struktūros celės su įprastai naudojamu poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminu] efektyvumas yra mažesnis. Negana to, darbe aprašomas polimeras **38**, pasižymintis maždaug 40 h stabilumu esant pilnai saulės spinduliutei ir 140 h stabilumu tamsioje, esant 85 °C. Šie rezultatai rodo, kad minėtasis polimeras yra tinkama skylių transportinė medžiaga aukšto stabilumo perovskitinėms saulės celėms. Apibendrinant galima teigti, kad dėl efektyvumo padidėjimo ir didelio stabilumo atliekant industrinį testavimą, šie atradimai yra daug žadantys sprendžiant perovskitinių saulės celių komercializavimo klausimą.

Pagrindiniai disertacijos ginamieji teiginiai

1. Susintetinti nauji karbazolidariniai su diariletetilfragmentais pasižymi geromis plėvėdaros savybėmis liejant sluoksnius iš tirpalų ir yra

tinkamos puslaidininkinės medžiagos optoelektronikos prietaisams, ypač perovskitinėms saulės celėms.

2. Centrinį trifenilamino fragmentą turintys žvaigždiškieji puslaidininkiai, gauti vieno žingsnio reakcijos metu prie trifenilamino arba jo darinių prijungus skirtingą skaičių šoninių difeniletetilgrandinelių, dėl savo aukšto skylių dreifinio judrio ir gero tirpumo įprastuose organiniuose tirpikliuose gali būti panaudoti organiniuose optoelektronikos prietaisuose liejant sluoksnius iš tirpalų.

3. Nauji polimerai, turintys poli[bis(4-fenil)-(3,5-dimetilfenil)-amino] grandinę ir šoninius feniletetilfragmentus, pasižymi aukštu terminiu stabilumu ir geru krūvininkų judriu, todėl gali būti panaudoti kaip skyles pernešančios medžiagos stabiliose perovskitinėse saulės celėse.

2. REZULTATŲ APTARIMAS

2.1. KARBAZOLILFRAGMENTŲ TURINČIOS SKYLES TRANSPORTUOJANČIOS MEDŽIAGOS SU FENILETENILFRAGMENTAIS PRAPLĖSTA π -ELEKTRONŲ SISTEMA

Sparčiam naujų technologijų kūrimui reikia naujų medžiagų, tinkamų moderniems elektronikos ir optoelektronikos prietaisams konstruoti. Tokie junginiai – organinės molekulės, galinčios atitikti pagrindinius reikalavimus, būtinus lankstiems, ploniems, lengviems, pigiems, didelio paviršiaus ploto prietaisams kurti. Viena iš organinių junginių klasių, plačiai naudojamų elektronikos bei optoelektronikos prietaisuose, dėl lengvo cheminio funkcionalizavimo, aukšto terminio stabilumo, gerų plėvėdaros ir elektrondonorinių savybių, lemiančių gerą skylių dreifinį judrį, yra karbazolai [10]. Karbazolilfragmentų turintys junginiai yra aprašyti kaip įvairių tipų organinių saulės celių struktūriniai elementai [11]. Wu *et al.* [12] aprašė karbazolildarinių pagrindu sukonstruotas perovskitines saulės celes, kurių energijos konversijos efektyvumas siekė 12 %.

Buvo paskelbta nauja skylių transportinė medžiaga V886, kurios struktūrą sudaro centrinis karbazolas su šoninėmis metoksidifenilamino grupėmis. Perovskitinis prietaisas su šiuo junginiu, atliekančiu skylių pernašos funkciją, pasiekė maksimalų 16,9 % energijos konversijos efektyvumą esant AM1,5G spinduliuotei [13]. Dėl savo paprastos dviejų žingsnių sintezės ši medžiaga yra itin komerciškai patraukli perovskitinių saulės celių rinkoje. Junginiai, kuriuose akceptoriniai benzotiadiazolilo, tiazolotiazolilo, diketopirolopirolilo, chinolksalinilo arba fulerenilo fragmentai sujungti su elektrondonoriniais 2,7-karbazolilo, indol[3,2-*b*]karbazolilo dariniais, rodo įdomius rezultatus heterosandūros organinėse bei dažikliams sensibilizuotose saulės celėse bei perovskitų pagrindu sukonstruotuose prietaisuose [11, 14]. Karbazoliliniai bipoliniai polimerai,

pasižymintys puikiu terminiu stabilumu, taip pat buvo sėkmingai pritaikyti fotovoltiniuose prietaisuose [15]. Tokios medžiagos su bipoliniu krūvininkų transportu parodo aukštesnį stabilumą bei geresnį veikimą [16, 17]. Negana to, jos galėtų būti panaudotos monosluoksniuose organiniuose šviesos spinduliuose, kas yra itin patrauklu pramonėje dėl paprastesnės gamybos bei mažesnių produkcijos išlaidų [18, 19].

Dėl lengvo *N*- atomo bei 3-ioje ir 6-toje žiedo padėtyse esančių anglių funkcionalizavimo ir jungimo su kitomis molekulėmis iš nepakeisto karbazolo galima gauti platų spektrą medžiagų, pasižyminčių norimomis savybėmis: aukštas skylių dreifinis judris, tinkamas jonizacijos potencialas, geros plėvėdaros savybės, tinkama stiklėjimo temperatūra ir t. t. Žinoma įvairių metodų kaip padidinti π -elektronų konjugaciją sujungiant 2,7- arba 3,6- karbazolus į dimerus, trimerus bei oligomerus [20, 21], naudojant Suzuki arba Yamamoto kryžminį jungimą, Wittig arba Knoevenagel kondensaciją bei Heck reakciją; taip pat prijungiant diarilamino [10, 22, 23] (įprastai taikant Buchwald-Hartwig reakcijos sąlygas) arba hidrazono [2, 24, 25] fragmentus. Tolesnių junginių sintezė įprastai neapsieina be Vilsmeier reakcijos ir formilintų junginių reakcijų su įvairiais hidraziniais.

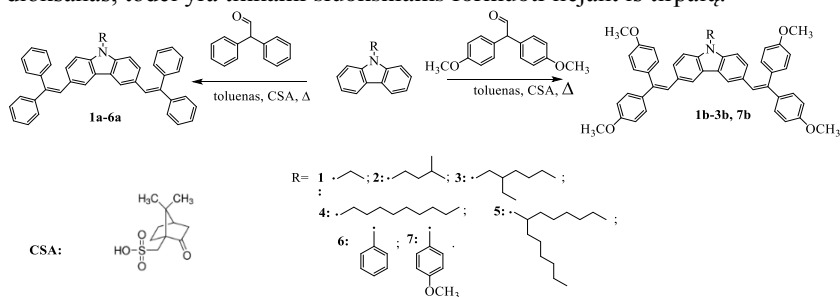
2.1.1. Monomerinės karbazolilo fragmentą turinčios skylių transportinės medžiagos su 3-ioje ir 6-oje pozicijose praplėsta π -elektronų sistema

G. Bubnienė su kolegomis aprašė β,β -dipakeistų 1,3-divinilkarbazolilo darinių, gautų 2-hidroksikarbazolą veikiant difenilacetaldehidu, sintezę, termines, optines, elektrines bei fotofizikines savybes [26]. Sintezės sekos pakeitimas (tai yra, *-OH* ir *-NH* grupių substitucija, ir po jos einanti kondensacija) lėmė 3,6-divinilkarbazolų susidarymą. Komercinis prieinamumas ir nedidelė pradinių medžiagų kaina, paprasti sintezės metodai, didžiulės ir paprastos funkcionalizavimo galimybės ir kovalentinis jungimas su kitomis molekulėmis, plėvėdaros savybės, geras skylių dreifinis judris bei tirpumas įprastuose organiniuose tirpikliuose daro tokius pirmtakus tinkamais struktūriniais blokais siekiant susintetinti norimų savybių sudėtingesnės sandaros medžiagas optoelektronikai [27, 28].

Anksčiau aprašyti pavyzdžiai puikiai iliustruoja karbazolilo chromoforą turinčių junginių potencialą ir skatina tolesnę panašių junginių sintezę bei tyrimus. Šioje disertacijos dalyje nagrinėjama difenilacetaldehido ir jo dimetoksianalogo sąveika su *C*-nepakeistais karbazolilo dariniais, gaunant naują junginių seriją, turinčią karbazolilo fragmentą centrinėje molekulės dalyje ir periferines diariletetil-, t. y., difeniletetil- ir bis(4-metoksifenil)etenilgrupes.

2.1.1.1. Naujų karbazolilo darinių sintezė

Tiksliniai junginiai buvo gauti *N*-pakeistus karbazolus kondensuojant toluene su atitinkamu acetaldehidu [29]. Reakcijos mišinys, katalizuojamas (\pm)-kamparo-10-sulfonine rūgštimi, buvo kaitinamas virimo temperatūroje nuo 1,5 iki 17 valandų, gaunant tikslinius junginius **1–6a** ir **1–3b, 7b** 25–72 % išeigomis. Buvo nustatyta, kad *p*-metoksigrupių fenilo žieduose turinčio aldehido reakcija vyksta ilgiau ir pasiekiamos mažesnės tikslinių junginių **1–3b** ir **7b** išeigos. Susintetintieji junginiai yra tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose, tokiuose kaip toluenas, chloroformas, tetrahidrofuranas ar 1,4-dioksanas, todėl yra tinkami sluoksniams formuoti liejant iš tirpalų.



1 schema. Naujų junginių su difenilenilgrupėmis sintezė

Junginių struktūra patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR, masių spektroskopijos bei elementinės analizės tyrimų rezultatais.

2.1.1.2. Terminės savybės

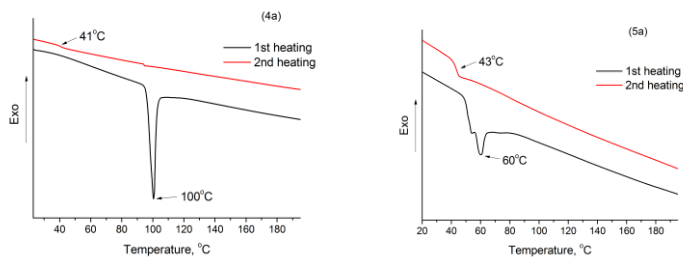
Tam, kad skyles transportuojančios medžiagos galėtų būti sėkmingai pritaikytos optoelektronikoje, svarbu, kad jos gebėtų sudaryti termiškai stabilūs homogeniškus sluoksnius. Analizuojamų medžiagų terminės charakteristikos buvo nustatytos pagal diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos tyrimų rezultatus, pateiktus 1 lentelėje.

1 lentelė. Terminės 3,6-difenilenilpakeistų *N*-substituotų karbazolų savybės

Junginys	1a	1b	2a	2b	3a	3b	4a	5a	6a	7b
T_g (°C)	74	94	50	72	38	56	41	43	99	82
T_m (°C)	176;184	-	-	-	-	-	100	60	205	-

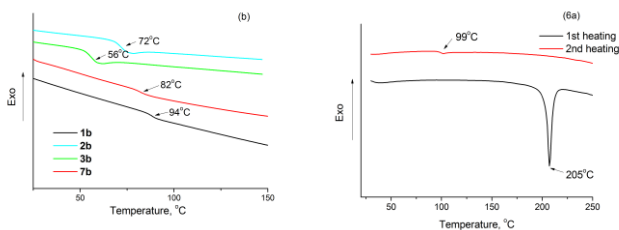
Tyrimų duomenys rodo, kad junginys **1a** stabilų molekulinį stiklą geba sudaryti iki 74 °C. Pirmojo kaitinimo metu buvo nustatyta kristalinė forma ir polimorfinė medžiagos prigimtis, t. y. junginys turi dvi lydimosi temperatūras (176 °C ir 184 °C). Alifatinės grandinės pailginimas mažina tiek stiklėjimo temperatūrą (T_g), tiek ir polinkį kristalizuotis, o junginių **2a** ir **3a** atvejais buvo fiksuojamos tik stiklėjimo temperatūros. Vis dėlto, esant dar ilgesniams

alifatiniais pakaitams, pvz., nonil- ir tridekan-7-il-, junginių **4a** ir **5a** atvejais, molekulės vėl turi tiek lydymosi, tiek ir stiklėjimo temperatūras (žr. 1 lentelė). Nepaisant stiklėjimo temperatūrų panašumo, junginių **4a** ir **5a** lydymosi temperatūros skiriasi 40 °C (atitinkamai 100 °C ir 60 °C). Lydymąsi iliustruojanti junginio **4a** su *n*-nonilgrandinėle smailė yra gerokai intensyvesnė lyginant su šakotą pakaitą prie azoto atomo turinčio junginio **5a**. Tai parodo, kad šakotos alifatinės grandinės mažina tiek lydymosi temperatūros reikšmes, tiek ir polinkį kristalizuotis, nes junginio **5a** atveju, tik nedidelė dalis medžiagos turi kristalinę būseną, kurios lydymosi temperatūra 60 °C (žr.1 pav.).



1 pav. Junginių **4a** ir **5a** DSK termogramos

Metoksigrupių prijungimas prie feniletilpakaitų lėmė 18–24 °C aukštesnės stiklėjimo temperatūras. *p*-Metoksiapakaitai taip pat turi įtakos ir stabilesnės amorfinės būsenos susidarymui junginio **1b** atveju, lyginant su analogu be alkoksigrupių **1a**.

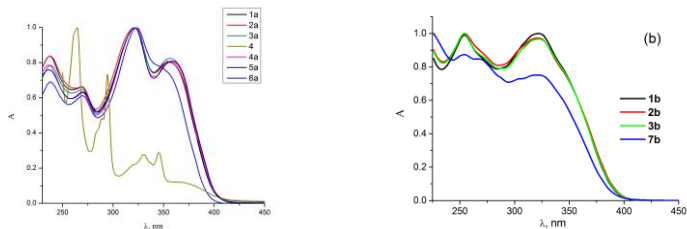


2 pav. Junginių **1b-3b**, **7b**, **6a** antrojo kaitinimo termogramos

N-Fenilpakaitai lemia aukštesnę stiklėjimo temperatūrą, taip pat padidina polinkį kristalizuotis, pvz, junginio **6a** T_g siekia 99 °C, o lydymosi temperatūra yra 205 °C. Kalbant apie metoksigrupių prijungimą prie visų benzeno žiedų, kaip junginio **7b** atveju, gaunama žemesnė T_g ir stabili amorfinė junginio būseną (žr. 2 pav.).

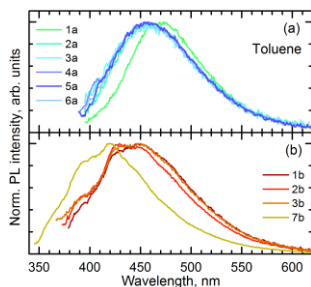
2.1.1.3. Optinės savybės

Skirtingų *N*-pakaitų ir periferinių metoksigrupių įtaka optinėms karbazolų savybėms buvo tiriama tetrahidrofurano ir tolueno tirpaluose, polistireno plėvelėse ir plonuose grynos medžiagos sluoksniuose. Praskiestų tirpalų absorbcijos spektrai pavaizduoti 3a ir 3b paveiksluose, o pagrindinės charakteristikos pateiktos 2 lentelėje. Palyginimui pateiktas 9-nonilkarbazolo be 3,6-pakaitų (**4**) spektras.



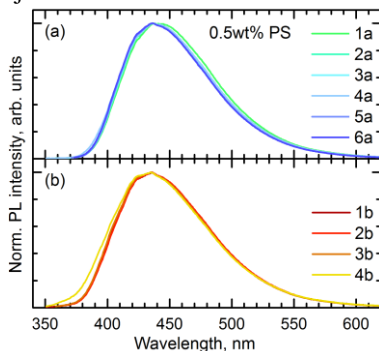
3 pav. 9-Nonilkarbazolo ir 3,6-difenilėniltakeistų karbazolų spinduliuotės absorbcijos spektrai

Junginių **1–6a** ir **1–3,7b** su 3,6-difenilėniltakeistais absorbcijos spektrai yra batochromiškai pasislinkę lyginant su nepakeistu junginiu **4**. Taip pat stebimas ir hiperchrominis efektas. Visi junginių su difenilėniltakeistais **1–6a**, kaip ir junginių su bis(4-metoksifenilėniltakeistais) **1–3,7b** absorbcijos spektrų maksimumai yra ties π - π^* optiniams šuoliams priskiriamais 235 nm, 270 nm, 322 nm, ir 355 nm bangų ilgiais. Toks spektrų panašumas rodo, kad *N*-substituentai, šiuo atveju daugiausiai alkiliniai, neturi reikšmingos įtakos molekulės konjugacijai. Net ir fenil- bei *p*-metoksifeniltakeistų atveju (atitinkamai **6a** ir **7b**) skirtumų spektruose beveik nėra.



4 pav. Karbazolų **1–6a** (a) ir **1–3,7b** (b) fluorescencijos spektrai 10^{-5} M toluene tirpaluose

Panašiai kaip ir *N*-pakaitai, periferinės *p*-metoksigrupės turi menką įtaką karbazolidariniams, nors nežymus neigiamas poveikis vis dėlto buvo pastebėtas (žr. 3b pav.). Dėl *p*-metoksigrupių vibracinių virpesių, slopinančių tarpmolekulinę sąveiką, **b** serijos junginiuose vibracinė smailė ties 355 nm nebuvo užfiksuota (žr. 2 lentelė). Paveiksle (žr. 4 pav.) pateikti **a** ir **b** junginių fluorescencijos spektrai praskiestuose tolueno tirpaluose. Kaip ir buvo tikėtasi, visi **a** serijos junginiai turi panašius fluorescencijos spektrus mėlynojoje spektro dalyje (~457 nm) ir dėl skirtingų *N*-pakaitų praktiškai nekinta (žr. 4a pav.). Serijos **b** su *p*-metoksigrupėmis fluorescencijos spektrai dėl periferinių grupių poliariškumo yra truputį pasislinkę trumpesnių bangų pusėn, lyginant su analogais be pakaitų **a** (žr. 5b pav.). Ryškiausias poslinkis trumpesnių bangų link (~30 nm) buvo užfiksuotas junginio **7b** su papildomu *p*-metoksipakaitu atveju.



5 pav. Karbazolų **1–6a** (a) ir **1–3, 7b** (b), disperguotų PS matricioje fluorescencijos spektrai

Fluorescencijos kvantinės išeigos (Φ_F), išmatuotos praskiestuose tolueno tirpaluose, abiejų karbazolų grupių atvejais yra mažos ir siekia vos 0,1–0,4 %. Tam, kad būtų galima įvertinti medžiagų fluorescencijos savybes kietajame būvyje, susintetinti junginiai buvo išmatuoti polistireno matricioje išlaikant mažą tiriamojo junginio koncentraciją (0,5 masės procento). Lyginant su tirpalais toluene, polistireno sluoksniuose disperguotų medžiagų fluorescencijos spektruose stebimas poslinkis į trumpesniųjų bangų pusę (žr. 5 pav., 2 lentelė). Vis dėlto, kietoje būsenoje kvantinė fluorescencijos išeiga gerokai išauga ir junginių **a** atveju varijuoja tarp 16 ir 22 %, junginių **b** su periferinėmis *p*-metoksigrupėmis nuo 25 % iki 28 %.

2 lentelė. Monomerinių karbazolo darinių optinių savybių tyrimo rezultatai

Junginys	Absorbancija		Fluorescencija					
	$Abs_{max}^{[a]}$ (nm)	Tolueno tirpalas		0.5wt % PS plėvelė		Grynosios medžiagos sluoksnis		
		$Fl_{max}^{[b]}$ (nm)	Φ_F (%)	$Fl_{max}^{[b]}$ (nm)	Φ_F (%)	Abs_{max} (nm)	$Fl_{max}^{[b]}$ (nm)	Φ_F (%)
1a	237	471	0.3	437	16	323	474	2
	269							
	322							
	355							
1b	254	447	0.4	435	26	318	468	5
	322							
2a	238	458	0.4	437	16	325	470	1
	269							
	322							
	356							
2b	254	429	0.3	436	28	319	468	3
	321							
3a	238	457	0.1	436	17	324	470	2
	269							
	323							
	355							
3b	254	430	0.1	435	25	322	464	7
	322							
4a	236	458	0.1	436	22	323	463	3
	270							
	322							
	354							
5a	236	458	0.1	436	22	323	465	3
	270							
	321							
	358							
6a	238	456	0.1	436	18	236	469	2
	270							
	323							
	350							
7b	254	420	0.4	435	28	301	473	1
	267							
	322							
	327							

[a] Matuota 10^{-4} M THF tirpale. [b] Matuota 10^{-4} M THF tirpale. Matavimus Vilniaus Universitete atliko dr.S. Raišys ir dr. K. Kazlauskas

2.1.1.4. Elektrocheminės ir fotoelektrinės savybės

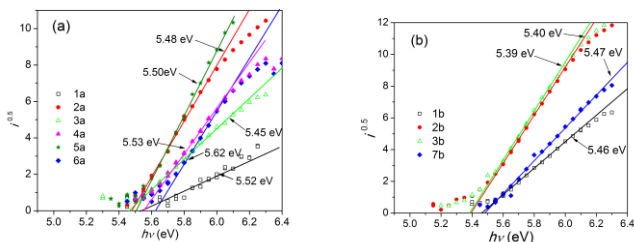
Ciklinės voltametrijos tyrimai, išmatuojant E_{HOMO} ir E_{LUMO} , buvo atlikti siekiant nustatyti energijos ir elektronų pernašą praskiestuose tirpaluose. Matavimų duomenys pateikti 3 lentelėje. Jie negali būti vertinami kaip absoliutūs kieto kūno arba garų fazės jonizacijos potencialai, tačiau dėl šių duomenų galima tarpusavyje lyginti panašius junginius.

Skirtingas *N*-alkilpakaitų ilgis žymiai nekeičia karbazolų **1–5a** energetinių lygmenų, tačiau pakeitus alkilinį radikalą aromatiniumi (junginys **6a**), E_{HOMO} vertė padidėja maždaug 0,10–0,17 eV. Metoksigrupių prijungimas junginiuose **1–3b** sumažina E_{HOMO} lygmens vertes 0,07–0,09 eV lyginant su junginiais **1–3a** be metoksipakaitų. Papildoma metoksigrupė junginyje **7b** turėjo įtakos E_{HOMO} vertei lyginant su **6a** junginiu ir sumažėjo 0,15 V.

Kietosios būsenos jonizacijos potencialas (I_p) yra labai svarbus junginiui naudoti optoelektronikoje. Susintetintų junginių jonizacijos potencialas buvo nustatytas PESA metodu, duomenys pateikti 3 lentelėje ir 6a,b paveiksluose. Visų tirtųjų junginių I_p vertės yra gan panašios ir išsidėsto intervale nuo 5,39 iki 5,62 eV. Aukščiausias jonizacijos potencialas išmatuotas junginiui **6a** su *N*-fenilfragmentu. Taigi, galima konstatuoti, kad *N*-alkilpakaitų prijungimas mažina I_p vertes.

Junginių **1–3b** su bis(4-metoksifenil)etenilgrupėmis jonizacijos potencialo vertės buvo maždaug 0,07 eV mažesnės nei analogų **1–3a** be alkoksigrupių (žr. 6b pav.). Papildomos *p*-metoksigrupės prijungimas *N*-benzeno žiede kartu su difeniletetilpakaitų pakeitimu bis(4-metoksifenil)etenilfragmentais lėmė 0,15eV mažesnę jonizacijos potencialą junginyje **7b** (5,47eV) lyginant su junginiu **6a** (5,62 eV).

Xserografiniu lėkio trukmės metodu (XTOF) matuojant plonus grynųjų medžiagų sluoksnius buvo ištirtos krūvininkų pernašos savybės (žr. 7 pav.). Parametrai, lemiantys krūvininkų pernašą (judris nuliniame lauke μ_0 , Poole-Frenkel parametras α ir judris μ esant $6,4 \times 10^5$ V cm⁻¹ lauko stipriui) pateikti 3 lentelėje.



6 pav. Junginių **1–6a** (a) ir **1–3,7b** (b) jonizacijos potencialo matavimų duomenys (Matavimus atliko dr. V. Gaidelis ir dr. V. Jankauskas Vilniaus Universitete)

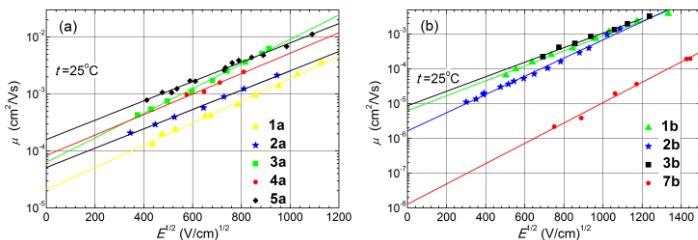
3 lentelė. Junginių **1–7** E_{HOMO} , E_{LUMO} , I_p ir skylių dreifinio judrio matavimų duomenys^[a].

Junginys	E_g^{opt} [b] (eV)	E_{HOMO} (V vs Fc+/Fc)	E_{LUMO} ^[c] (V vs Fc+/Fc)	I_p ^[d] (eV)	d (μm)	μ_0 ^[e] (cm^2 V^{-1} s^{-1})	μ ^[f] (cm^2 V^{-1} s^{-1})	α ($\text{cm}^{1/2}$ $\text{V}^{-1/2}$)
1a	3,09	0,39	-2,70	5,52	4,0	$2,1 \times 10^{-5}$	$7,7 \times 10^{-4}$	0,0045
2a	3,10	0,37	-2,73	5,48	2,2	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0,0032
3a	3,08	0,38	-2,70	5,45	12,0	$6,3 \times 10^{-3}$	$3,3 \times 10^{-3}$	0,0049
4a	3,02	0,32	-2,70	5,53	3,2	$8,0 \times 10^{-5}$	$2,0 \times 10^{-3}$	0,004
5a	3,00	0,34	-2,66	5,50	5,3	$1,6 \times 10^{-4}$	$3,6 \times 10^{-3}$	0,0039
6a	3,15	0,49	-2,66	5,62	1,5	–	$1,4 \times 10^{-3}$ [g]	–
1b	3,18	0,30	-2,88	5,46	2,0	$6,1 \times 10^{-6}$	$3,3 \times 10^{-4}$	0,0050
2b	3,16	0,30	-2,86	5,40	3,0	$1,7 \times 10^{-6}$	$2,1 \times 10^{-4}$	0,0060
3b	3,17	0,31	-2,86	5,39	1,5	$8,6 \times 10^{-6}$	$4,1 \times 10^{-4}$	0,0048
7b	3,20	0,34	-2,86	5,47	1,1	$1,3 \times 10^{-8}$	$2,7 \times 10^{-6}$	0,0067

[a] CV matavimai atlikti naudojant stiklo elektrodą iš dichlormetano tirpalų su 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofostatu kaip elektrolitu ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamuoju elektrodu. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas su ferocenu (Fc). [b] Optinės draustinės juostos E_g^{opt} nustatytos pagal absorbcijos spektrus. [c] $E_{LUMO} = E_{HOMO} - E_g^{opt}$. [d] Jonizacijos potencialai nustatyti fotoemisijos ore metodu iš plonų grynųjų medžiagų sluoksnių [e] Skylių dreifinis judris nuliniame lauke. [f] Skylių dreifinis judris $6,4 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ stiprio lauke. [g] Medžiaga ištirpo nevisiškai, judris nustatytas iš vakuume suformuoto sluoksnio naudojant TOF metodą, judrio vertė pateikta esant $3,6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$ lauko stipriui.

Remiantis *N*-alkilintų karbazolilo darinių matavimų rezultatais galima teigti, kad metoksigrupės turi neigiamą įtaką skylių dreifiniam judriui silpnuose laukuose, kai tuo metu stipriuosiuose laukuose pernašos skirtumas tarp junginių be alkoksigrupių ir analogų yra gerokai mažesnis (žr. 3 lentelė). Vertinant skylių dreifinio judrio priklausomybę nuo *N*-alifatinių pakaitų ilgio galima teigti, kad alifatinės grandinės ilginimas daro teigiamą įtaką. Tai

matyti iš paveikslų (žr. 7a pav.): judriai varijuoja nuo $3,0 \times 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ junginio **1a** su etilfragmentu iki $3,6 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ junginio **5a** su ilga šakota grandine atveju. Svarbu paminėti, kad šakotieji etilheksil- ir tridekan-7-ilfragmentai pasižymi teigiamu efektu krūvininkų transportui (junginiai **3a**, **3b** ir **5a**). Tai galima paaiškinti tuo, kad šakotos grandinės lemia palankų molekulių susipakavimo tankį, nuo kurio priklauso sluoksnio kokybė.



7 pav. Junginių **1–5a** (a) ir **1–3,7b** (b) skylių pernašos savybių matavimo rezultatai (Matavimus atliko dr. V.Jankauskas Vilniaus universitete)

N-Fenilpakeistas junginys **6a** taip pat pasižymi geromis krūvininkų transporto savybėmis – pasiektas $1,4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ judris. Kita vertus, *p*-metoksigrupių prijungimas į *N*-fenilžiedą neigiamai veikia tiek plėvedaros, tiek ir krūvininkų transporto savybes. Junginys **7b** stipriuose elektros laukuose pasiekė vos $2,7 \times 10^{-6} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ vertės dreifinį judrį (žr. 7b pav.). Tokį mažą rezultatą galima lėmė ne tik pačios molekulės fotoelektrinės ypatybės, bet ir nehomogeniškas sluoksnis.

Apibendrinant galima teigti, kad ilgesniosios alifatinės grandinės *N*-alkilintuose karbazoluose dėl palankesnio molekulių susipakavimo padidina skylių dreifinį judrį. Alkilinės grupės pakeitimas aromatine (junginys **6a**) neturi ryškios įtakos ir dreifinis skylių judris lieka tos pačios eilės, kai tuo metu papildoma metoksigrupė aromatiniam *N*-pakaite lemia akivaizdų judrio sumažėjimą.

Buvo susintetinta ir iširta nauja *N*-pakeistų karbazolų su diariletetilfragmentais klasė. Nepaisant to, kad difeniletetilpakeisti karbazolilo junginiai dėl galimų molekulių virpesių nėra tinkami emiteriai praskiestuose tirpaluose ($\Phi_F < 0,4 \%$) ir gryųjų medžiagų plėvelėse ($\Phi_F < 7 \%$), kietajame polimero tirpale šios molekulės pasižymi kur kas geresnėmis fluorescencijos kvantinėmis išiegomis. Paminėtina, kad liejimo būdu gautiems gryųjų medžiagų sluoksniams būdingos geros krūvininkų pernašos savybės ($> 10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) stipriuose elektriniuose laukuose ($3,6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$). Ilgesnės ir šakotos *N*-alifatinės grandinės lemia palankesnę molekulių išsidėstymą sluoksniuose, taip pagerindamos krūvininkų pernašą. Periferinių

p-metoksigrupių prijungimas turi neigiamą įtaką šios junginių klasės skylių dreifiniam judriui.

Pradinių medžiagų prieinamumas ir nedidelė kaina, paprastas sintezės būdas, plačios tolesnio funkcionalizavimo galimybės, geras krūvininkų dreifinis judris, tirpumas organiniuose tirpikliuose ir palankios plėvėdaros savybės lemia, kad šiame skyriuje aprašyta junginių klasė yra patraukli naudojimui optoelektronikoje bei perspektyvi tolesnėje sudėtingesnės konstrukcijos mažamolekulių arba polimerinių junginių sintezėje.

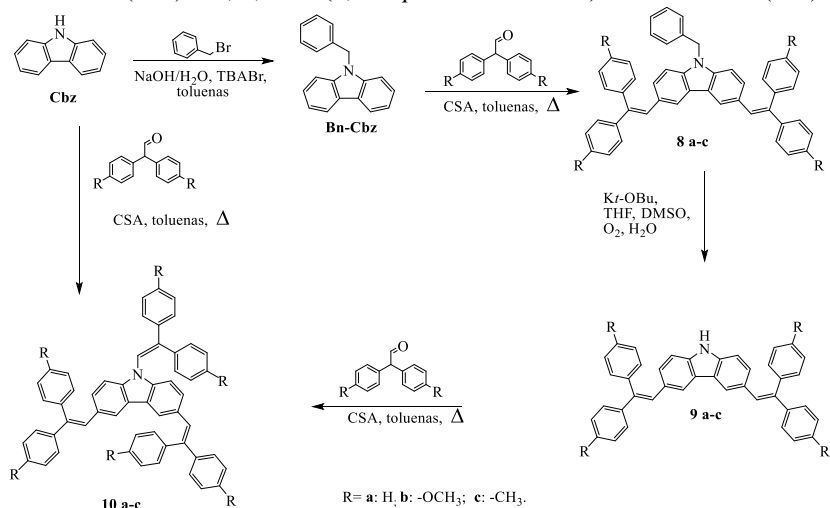
2.1.2. Monomerinės karbazolilo fragmentą turinčios skylių transportinės medžiagos su 3-ioje, 6-oje ir 9-toje padėtyse praplėsta π -elektronų sistema

Kaip jau minėta, karbazolo pagrindu susintetinti junginiai yra patrauklūs ir dažnai naudojami optoelektronikoje dėl junginių gausos, kurią lemia paprastas karbazolo funkcionalizavimas. Ankstesniame skyriuje aprašyta karbazoliljunginių su 3-ioje ir 6-toje pozicijose praplėsta π -elektronų sistema sintezė ir savybės. Šie junginiai tarpusavyje skyrėsi pakaitu prie 9-toje padėtyje esančio azoto atomo. Nepaisant to ar pakaitas alifatinis, ar aromatinis, visų gautųjų junginių savybės, nulemtos konjugacijos dydžio, yra labai artimos. Siekiant pagerinti π elektronų konjugaciją, nuo kurios itin priklauso krūvininkų pernašos savybės, buvo nuspręsta 9-tojoje karbazolo žiedo padėtyje papildomai prijungti diariletenilfragmentą, t. y. taip susintetinti skyles transportuojančias medžiagas su π -konjugacija praplečiančiomis grupėmis 3,6 ir 9 karbazolo pozicijose.

2.1.2.1. 3-, 6- ir 9-pakeistų karbazolų sintezė

Ankstesnėje šio darbo dalyje aprašyta nauja 3,6-difunkcionalizuotų karbazolinių skylių transportinių medžiagų gavimo metodika iš 9-toje padėtyje pakeistų karbazolų, veikiant juos difenilacetaldehidu arba bis-(4-metoksifenil)acetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant (\pm)-kamparo sulfoninei rūgščiai. Yra žinoma, kad vykdam tąkią pat reakciją, laisva *NH* grupė karbazole gali formuoti enaminus [30]. Atliekant 3, 6 ir 9 padėtyse pakeistų karbazolų sintezę, visų pirma bandyta tiesioginė 9*H*-karbazolo reakcija su difenilacetaldehidu (žr. 2 schema). Tačiau 3,6,9-tris(2,2-difeniletenil)-9*H*-karbazolo (**10a**) dėl susidarančių šalutinių produktų gausos išskirti nepavyko. Galimai, pirmoje sintezės pakopoje susiformavęs enaminas sumažina elektronų tankį 3- ir 6-toje padėtyse. Vis dėlto, tikslinis junginys **10a** buvo gautas ilgesniu keturių žingsnių būdu. Visų pirma, taikant reakciją su benzilbromidu, šarminėje terpėje aktyvi karbazolo *NH* grupė buvo užblokuota benziline grupe. Gautą **Bn-Cbz** kondensuojant su difenilacetaldehidu buvo susitintintas 9-benzil-3,6-bis(2,2-difeniletenil)-9*H*-karbazolas (**8a**), o pastarąjį veikiant kalio *tert*-butoksidu ir deguonimi –

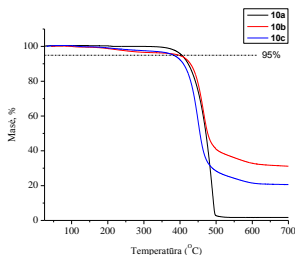
atblokuotas 3,6-dipakeistas karbazolinis pirmtakas **9a**. Paskutiniame etape, kartojant reakciją su difenilacetaldehidu, buvo išskirtas 3-, 6- ir 9-pakeistas produktas **10a**. Tokiu pat sintezės būdu gauti analogiški tiksliniai produktai su metoksi- ir metilgrupėmis 3, 6, 9-tris(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-9*H*-karbazolas (**10b**) ir 3, 6, 9-tris(2,2-di-*p*-metilfeniletenil)-9*H*-karbazolas (**10c**).



2 schema. 3, 6, 9-difenilietenilpakaitus turinčių karbazolų **10a–c** sintezės schema

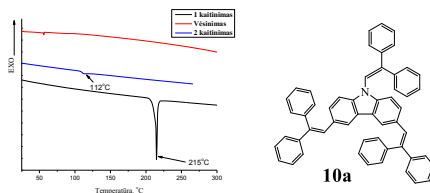
2.2.2.2. Terminės ir optinės savybės

Į fenilietenilgrupes prijungus metoksi- arba metilpakaitus, junginių terminis stabilumas šiek tiek sumažėjo. Termogravimetrinės analizės rezultatai pateikti 8 paveiksle. Visi enamino grupių turintys karbazolijunginiai yra stabilūs iki 380 °C, o trys iš jų ir auštesnėje temperatūroje (**10a**: $T_{dest} = 404$ °C, **10b**: $T_{dest} = 396$ °C, **10c**: $T_{dest} = 380$ °C).



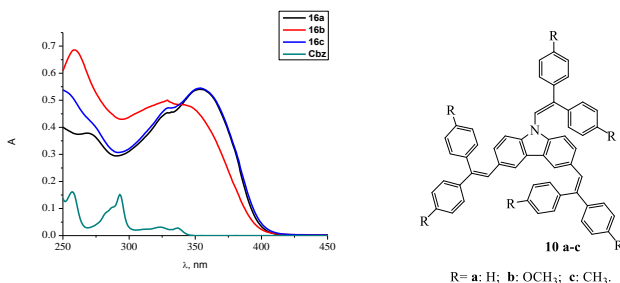
8 pav. Junginių **10a-c** termogravimetrinės analizės kreivės

Morfologinis susintintų medžiagų stabilumas buvo ištirtas diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu azoto atmosferoje. Pirmojo kaitinimo metu *p*-nepakeistas junginys **10a** išsilydė ties 215 °C, o šaldymo ir antrojo kaitinimo metu jokie kristalinę būseną patvirtinantys signalai, nebuvo užfiksuoti. Antrojo kaitinimo metu buvo registruota stiklėjimo temperatūra ties 112 °C.



9 pav. Junginio **10a** DSC analizės kreivės (kaitinimo greitis 10 °C/min)

Karbazolijunginių **10b,c** termogramose lydymosi temperatūra nebuvo užfiksuota, nes metoksi- ir metilpakeitai padidino jų molekulinę masę, kartu sumažino molekulių susipakavimo tankį.



R= a: H; b: OCH₃; c: CH₃.

10 pav. Junginių **10a–c** UV-RŠ spinduliuotės absorbcijos spektrai išmatuoti 10⁻⁴ mol/l THF tirpaluose

Medžiagų UV-RŠ sugerties spektrai praskiestuose THF tirpaluose pateikti 10 paveiksle. Palyginimui čia pat pateikti *N*- ir *C*-nepakeistų karbazolų spinduliuotės sugerties spektrai. Papildomų trijų pakeitų prijungimas, lyginant su pirminiu karbazolu, gerokai kilsteli sugerties intensyvumą ir praplečia jos ribas. Visi susintetintieji junginiai **10a–c** pasižymi plačiu sugerties diapozonu, siekiančiu iki 400 nm bangos ilgi. Junginio **10a** UV sugerties spektras yra labai panašus į junginio **10c** su metilo grupėmis tiek sugerties intensyvumu, tiek absorbcijos ribomis (λ_{max} =357 nm). Metoksigrupės junginio **10b** atveju turi neigiamą įtaką – pastebimas absorbcijos maksimumo hipsochrominis ir hipochrominis poslinkiai (žr. **10a**, **10c**: λ_{max} =357, **10b**: λ_{max} =347 nm, 10 pav.).

2.2.2.3. Jonizacijos potencialai ir krūvininkų pernašos savybės

Apibendrinti jonizacijos potencialų ir krūvininkų pernašos savybių tyrimų rezultatai pateikti 4 lentelėje. Karbazolų **10a–c** jonizacijos potencialų vertės patenka į ribas tarp 5,24 eV (**10b**) ir 5,38 eV (**10c**). Junginys **10a** be pakaitų fenilo žieduose pasižymi tinkamu jonizacijos potencialu, o stipriuose elektriniuose laukuose ($6,4 \cdot 10^5$ V/cm) pasiekia $9 \cdot 10^{-3}$ cm²/Vs teigiamų krūvininkų dreifinį judrį. Šis rezultatas yra vienas iš aukščiausių tarp žinomų karbazolilo darinių. Metoksigrupės padarė įtaką tiek jonizacijos potencialui (sumažėjo 0,06 eV), tiek skylių dreifiniam judriui.

4 lentelė. Junginių **10a–c** jonizacijos potencialo ir skylių pernašos savybės (Matavimus atliko dr.E.Kamarauskas ir dr. V.Jankauskas)

Junginys	I_p , eV	d , μm	μ_0 , cm ² /Vs	$\mu(6.4 \cdot 10^5$ V/cm), cm ² /Vs	α , (cm/V) ^{1/2}
10a	5,31	4,8	$2,5 \cdot 10^{-3}$	$9 \cdot 10^{-3}$	0,0016
10a+PC-Z (1:1)		4,7	$4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-4}$	0,0017
10b	5,24*	3,5	$1 \cdot 10^{-7}$	$5 \cdot 10^{-5**}$	0,006
10b+PC-Z (1:1)		4,5	$7 \cdot 10^{-9}$	$2,7 \cdot 10^{-6**}$	0,0059
10c	5,38				

*Nustatyta PESA metodu **Nustatyta ties $1 \cdot 10^6$ V/cm.

Karbazolo **10b** su metoksigrupėmis pastarasis parametras mažesnis nei **10a**. Taip pat pastebėta, kad metilgrupės neigiamai veikia jonizacijos potencialą (**10c**: 5,38 eV). Dėl abejotinų pritaikymo galimybių šis junginys nebuvo toliau tirtas.

2.2.2. Dvynieji 3,6-difeniletlenilpakeisti N-alkilkarbazolai

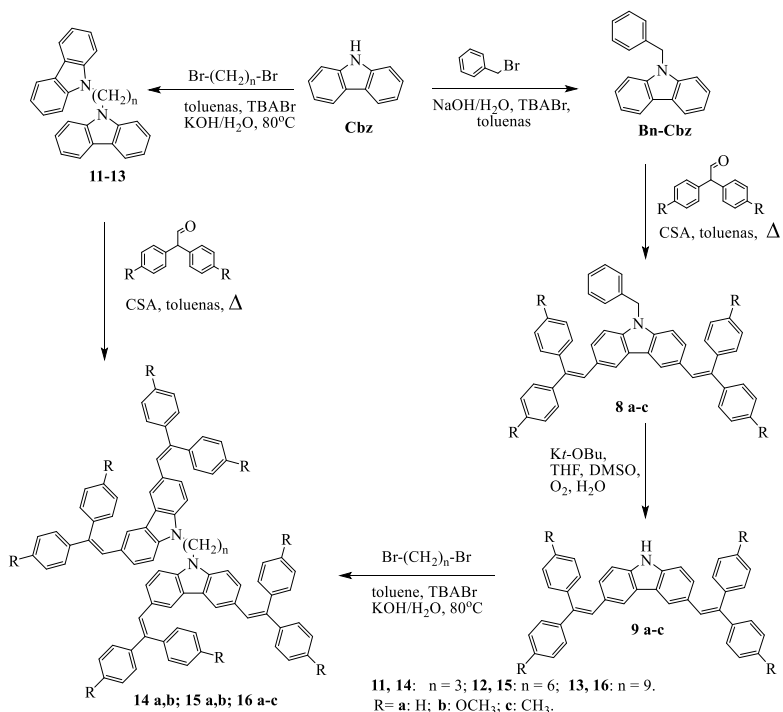
Ankstesniame skyriuje aprašyti monomeriniai karbazoliljunginiai su praplėsta konjuguotąja π elektronų sistema, gebantys suformuoti molekulinis stiklus ir turintys aukštą krūvininkų dreifinį judrį. Kai kurie iš aprašytųjų junginių (**1a**, **4a**, **5a**, **6a**) gali egzistuoti abiejose fazinėse būsenose – tiek kristalinėje, tiek amorfinėje. Tai stabdo galimybę panaudoti juos optoelektronikos prietaisuose. Norint išvengti šios problemos, siekta susintetinti junginius, kurie nebūtų linkę kristalizuotis.

2.1.2.1. 3,6-Difeniletlenilsubstituočių dvyniųjų N-alkilkarbazolų sintezė

3,6-Difeniletlenilsubstituočių dvyniųjų karbazolų sintezės eiga pavaizduota 3 schemeje. Visų pirma, iš karbazolo ir skirtingų ilgių dibromoalkanų, naudojant tetra-*n*-butilamonio bromidą kaip katalizatorių, buvo sintetinti dvynieji karbazolai **11–13**. Pastarieji, turintys keturias laisvas 3,3',6,6' aktyvias padėtis, reagavo su difenilacetaldehidu ir 2,2-bis(4-

metoksifenil)acetaldehidu tomis pačiomis reakcijos sąlygomis kaip ir sintetinant anksčiau aprašytus junginius **1–3 a,b**. Nepaisant keičiamų reakcijos sąlygų – molinių santykių, temperatūros ir tirpiklio, tikslinių junginių **14–16 a,b** išeigos buvo mažos. Pastebėta, kad esant aukštesnei reakcijos temperatūrai, rūgštinėje reakcijos terpėje dvigubieji ryšiai ima polimerizuotis. Remiantis praėjusiam skyrelyje aprašyta sinteze, buvo sukurtas alternatyvus 1,3-bis(3,6-bis(2,2-difeniletetil)-9*H*-karbazol-9-il)propano (**14a**) gavimo būdas. Karbazolas su apsaugota *NH* grupe buvo veikiamas difenilacetaldehidu, gaunant 9-benzil-3,6-bis(2,2-difeniletetil)-9*H*-karbazolą (**8a**). Apsauginė benzilo grupė atskelta ir išskirtas 3,6-disubstituotas karbazolo darinys **9a**. Galop, šarminėje terpėje su tarpfaziniu katalizatoriumi TBABr 1,3-dibrompronanui reaguojant su dviem junginio **9a** ekvivalentais buvo susintetintas tikslinis produktas **14a**. Nepaisant daugiau sintezės žingsnių, antrasis metodas yra naudingesnis dėl geresnės bendros reakcijų išeigos (62 %) lyginant su pirmuoju metodu (17 %). Naudojant šį sintezės būdą, reaguojant tarpiniam junginiui **9a** su 1,6-dibromoheksanu ir 1,9-dibromononanu buvo gauti atitinkami dvynieji karbazolilo dariniai 1,6-bis(3,6-bis(2,2-difeniletetil)-9*H*-karbazol-9-il)heksanas (**15a**) ir 1,9-bis(3,6-bis(2,2-difeniletetil)-9*H*-karbazol-9-il)nonanas (**16a**).

Pagal anksčiau aprašytą metodiką, buvo gauti analogai su metoksi- ir metilgrupėmis: 1,3-bis(3,6-bis(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-9*H*-karbazol-9-il)propanas (**14b**) – 69 %, 1,6-bis(3,6-bis(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-9*H*-karbazol-9-il)heksanas (**15b**) – 67 %, 1,9-bis(3,6-bis(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-9*H*-karbazol-9-il)nonanas (**16b**) – 63 %, ir 1,9-bis(3,6-bis(2,2-di-*p*-tolueniletetil)-9*H*-karbazol-9-il)nonanas – 70 % (**16c**). Naujų junginių struktūra patvirtinta ¹H ir ¹³C branduolių magnetinio rezonanso spektrais.



3 schema. Dvynių 3,6-fenilenilsubstituotų karbazolų **14a,b**, **15a,b**, **16a-c** sintezės schema

2.1.2.2. Terminės savybės

Siekiant atrasti priklausomybę tarp periferiniuose fenilo žieduose esančių *p*-pakaitų ir terminio stabilumo, buvo atlikta junginių **16a-c** termogravimetrinė analizė, nustatant 5 % masės praradimo temperatūrą. Nesubstituotus fenilo žiedus turintis junginys **16a** yra termiškai stabiliausias iš minėtųjų junginių. Jis skyla ties 440 °C (žr. 5 lentelė). Metilgrupės terminį stabilumą sumažina nežymiai (**16c** junginio destrukcijos pradžios temperatūra siekia 433 °C), tuo metu metoksigrupių prijungimas kur kas labiau matomas (**16b** skilimo pradžios temperatūra galima laikyti 403 °C). Nepaisant šio sumažėjimo, visų susintetintų dvynių karbazolų terminis stabilumas yra itin aukštas ir didesnis kaip 400 °C.

Išsamūs diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos tyrimų rezultatai pateikti 5 lentelėje. Visi gautieji junginiai gali būti priskiriami molekuliniam stiklams su T_g intervale 107–128 °C. Tyrimas patvirtino, kad šiame skyriuje aprašomi junginiai, išskyrus **15a**, turi tik stiklėjimo temperatūrą, taigi

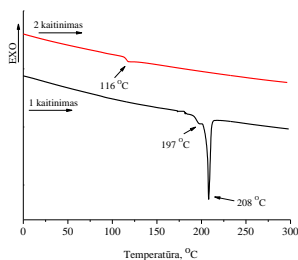
egzistuoja tik amorfinės būsenos. Pavyzdžiui, matuojant junginį **14a** buvo fiksuojamas tik virsmas stiklas-skystis ties 126 °C, o lydymosi taško termogramoje nėra. Vadinasi, junginys yra amorfinis jau po gryninimo. Tokia pati situacija stebima ir junginių **14b**, **15b**, ir **16a–c** atvejais. Vienintelis junginys **15a** pademonstravo ne tik virsmą stiklas-skystis, bet ir lydymąsi pirmojo kaitinimo metu. Kita vertus, nei aušinimo metu kristalizacijos egzotermė, nei antrojo kaitinimo metu lydymosi endotermė neužfiksuota. Po kaitinimo medžiaga pereina į stikliškąją būseną. Galima pridurti, kad šis junginys su heksilgrandinėle tarp karbazolilfragmentų yra polimorfinis, nes pirmojo kaitinimo metu matomi du lydymosi taškai – ties 197 °C ir 208 °C.

5 lentelė. Dvyniųjų karbazolų **14a,b**, **15a,b**, **16a–c** DSC analizės rezultatai

Junginys	Stiklėjimo temperatūra °C	T_g ,	Lydymosi temperatūra T_m , °C
14a	126	-	-
14b	128*	-	-
15a	116	-	197; 208
15b	122*	-	-
16a	107	-	-
16b	111	-	-
16c	118	-	-

*nustatyta trečiojo kaitinimo metu (kaitinimo greitis 20°/min.)

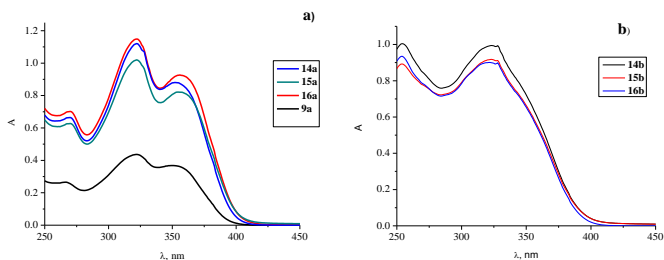
Tarpusavyje lyginant vienodus šoninius pakaitus turinčius junginius **14–16a** bei **14–16b** pastebėta alifatinio jungiančiojo fragmento ilgio įtaka. **16a–b** stiklėjimo temperatūros yra žemesnės nei atitinkamai **14a,b** ir **15a,b**. Tai galima paaiškinti didesniu grandinės lankstumu. Lyginant periferinių metoksi- ir metilgrupių įtaką matoma, kad šie fragmentai nežymiai kilsteli stiklėjimo temperatūrą (**14a** vs **14b**, **15a** vs **15b**, **16a** vs **16b**, **16a** vs **16c**). Šis efektas mažiausiai pastebimas dvyniuosiuose junginiuose **14** su trumpiausia jungiančiąja propilgrandinėle.



11 pav. Polimorfinio junginio **15a** termogramos (kaitinimo greitis 10 °C/min, N₂ atmosfera)

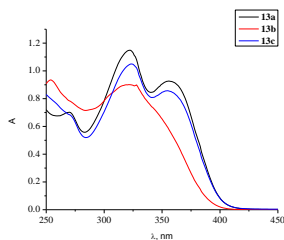
2.1.2.3. Optinės savybės

Žinant didelę π -elektronų įtaką skylių pernašai, jų konjugacijai nustatyti buvo užrašyti junginių UV/RŠ spinduliuotės sugerties spektrai praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose. Palyginimui pateiktas pirmtako **9a** spektras. Iš junginių **14–16a,b** spektrų duomenų matyti, kad alkilinės grandinės ilgis pastebimos įtakos $\pi \rightarrow \pi^*$ šuoliams neturi tiek difeniletetil-, tiek ir bis(4-metoksifenil)etenilgrupių turintiems junginiams. Tai parodo, kad tarp dviejų molekulių karbazolių sąveikos nėra. Žinoma, dėl didesnio karbazolilchromoforų skaičiaus, lyginant su pirmtaku **9a**, atsiranda daugiau $\pi \rightarrow \pi^*$ šuolių ir stebimas hiperchrominis efektas.



12 pav. Dvynių molekulių UV-RŠ absorbcijos spektrai, išmatuoti iš 10^{-4} M THF tirpalų: a) **14a–16a** ir jų pirmtako **9a**; b) **14b–16b**

Be jokios abejonės, dvynių junginių spinduliuotės absorbcijos spektrų forma labai panaši į aprašytų skyriuje 3.1.1.3 monokarbazolinių darinių. Junginiai su difeniletetilpakaitais **14a–16a** turi absorbcijos maksimumus ties maždaug 270, 322 ir 355 nm, o didelio skirtumo tarp $\pi \rightarrow \pi^*$ šuolių junginiuose **16a** ir **16b** taip pat nėra. Papildomos periferinės *p*-metoksigrupės daro neigiamą įtaką karbazolo junginių konjugacijai, taip mažindamos absorbcijos intensyvumą ties 270 ir 355 nm (**14b–16b**). Metilgrupių įtaka yra mažesnė (**16c** vs **16a**).



13 pav. Junginių **16a–c** UV/RŠ spektrai praskiestuose THF tirpaluose (10^{-4} M).

2.1.2.4. Jonizacijos potencialai ir skylių pernašos savybės

Šios junginių serijos jonizacijos potencialų vertės varijuoja tarp 5,44 ir 5,71 eV ir neatitinka skylių transportinėms medžiagoms perovskitinėse saulės celėse keliamų reikalavimų. Vertinant pakaitų įtaką, akivaizdu, kad metoksi- ir metilgrupės mažina jonizacijos potencialą. Šis efektas priklauso nuo jungiančios alifatinės grandinės ilgio. Trumpiausios propilinės grupės atveju (**14a,b**), keturių papildomų metoksigrupių prijungimas sumažina jonizacijos potencialą 0,28 eV (**14a**: 5,74eV vs **14b**: 5,46 eV).

6 lentelė. Dvynių karbazolų **14-16 a-c** jonizacijos potencialų vertės (Matavimus Vilniaus universitete atliko dr. E.Kamarauskas)

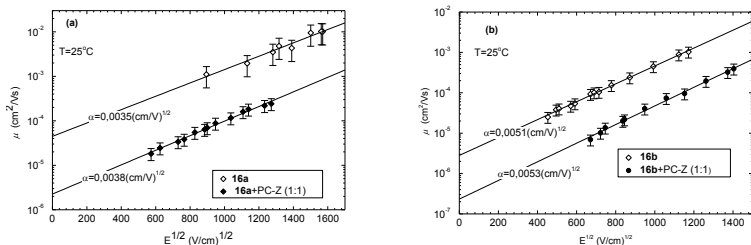
Junginys	14a	14b	15a	15b	16a	16b	16c
I_p , eV	5,74	5,46	5,64	5,44	5,71	5,54	5,56

Imant pavyzdžiu junginius **15a** ir **15b** su šešiomis CH₂ grupėmis tarp dviejų karbazolilfragmentų, šis skirtumas yra mažesnis ir siekia 0,20 eV (**15a**: 5,64eV vs **15b**: 5,44 eV). Junginio **16a** su nesubstituotais fenilo žiedais ir ilgiausia jungiančia *n*-nonilgrupe I_p siekia 5,71 eV ir yra 0,17 eV aukštesnis nei junginio **16b** su metoksigrupėmis (5,54eV). Metilgrupės daro labai panašią įtaką kaip ir metoksigrupės (**16b**: 5,54eV vs **16c**: 5,56 eV).

7 lentelė. Junginių **16a** ir **16b** krūvininkų pernašos vertės. Matavimai atlikti dr. V.Jankausko Vilniaus Universitete

Junginys	d , μm	μ_0 , cm ² /Vs	$\mu(6.4 \cdot 10^5 \text{ V/cm})$, cm ² /Vs	α , (cm/V) ^{1/2}
16a	7,5	$9 \cdot 10^{-5}$	$3 \cdot 10^{-3}$	0,0044
16a+PC-Z (1:1)	5	$2,3 \cdot 10^{-6}$	$4,6 \cdot 10^{-5}$	0,0038
16b+PC-Z (1:1)	2,8	$2,3 \cdot 10^{-7}$	$1,6 \cdot 10^{-5}$	0,0053

Kadangi šių junginių jonizacijos potencialai yra per aukšti, kad būtų galima juos pritaikyti perovskitinėse saulės celėse, skylių pernašos savybių tyrimas netenka prasmės. Kserografiniu lėkio trukmės metodu buvo išmatuoti tik vienos poros su nonilgrupėmis **16a** ir **16b** krūvininkų pernašos parametrai. Junginiai buvo testuojami dviem būdais – liejant gryųjų medžiagų sluoksnius iš tirpalų bei darant mišinius su PC-Z (masės santykiu 1:1).



14 pav. Junginių **16a** (a) ir **16b** (b) dreifiniai judriai, nustatyti iš grynujų medžiagų plėvelių ir iš kietųjų tirpalų su PC-Z (1:1) (Matavimai atlikti dr.V.Jankausko Vilniaus universiteto Fizikos fakultete)

Dvyniųjų karbazolų atveju, *XTOF* matavimų vertės yra aukštesnės nei viengubųjų karbazolų (žr. 3.1.1.4 skyrelis). Nepaisant netinkamo jonizacijos potencialo, grynujų medžiagų sluoksniuose pasiekti $3 \cdot 10^{-3}$ (**16a**) ir $1,7 \cdot 10^{-4}$ cm^2/Vs (**16b**) dreifiniai judriai esant $6,4 \cdot 10^5$ V/cm stiprio elektriniam laukui. Mažesnis metoksigrupių turinčio dvyniojo karbazolo judris **16b** lyginat su nepakeistu **16a** buvo tikėtas, nes tokia pat tendencija buvo ir monomerinių karbazolų atveju. Kaip visada, kuomet matuojamas ne grynujų medžiagų, o jų mišinių su PC-Z judris, parodymai yra mažesni. Vis dėlto šiuo atveju judris vis tiek gan aukštas ir siekia $4,6 \cdot 10^{-5}$ (**16a**) ir $1,6 \cdot 10^{-5}$ cm^2/Vs (**16b**). Apibendrinant galima teigti, kad dvynieji karbazolai su feniletetilgrupėmis buvo sintetinami dviem skirtingais būdais ir, nepaisant daugiau sintezės žingsnių, metodas su pirmtaku yra tinkamesnis šiems junginiams gauti. Dėl didesnės molekulinės masės ir lanksčių dvigubųjų ryšių feniletetilgrupėse šie junginiai yra molekuliniai stiklai su stiklėjimo temperatūromis nuo 107 iki 128 °C. Tik vieno junginio **15a** termogramoje buvo užfiksuotas lydymosi taškas. Kaip ir buvo tikėtasi, skirtingi alkilinių grandinėlių ilgai neturi įtakos UV/RŠ absorbcijai ir molekules su tokiais pat 3,6-substituentais karbazolo fragmentuose turi tokius pat absorbcijos maksimumus (**14,16a** ir **14,16b**). Nors junginių skylių dreifinis judris grynujų medžiagų sluoksniuose siekia $3 \cdot 10^{-3}$ cm^2/Vs , esant $6,4 \cdot 10^5$ V/cm stiprio elektriniam laukui, dėl per aukštų jonizacijos potencialo verčių, šie dvynieji karbazolai su feniletetilpakaitais nebuvo išbandyti perovskitinėse saulės celėse.

2.1.3. Siamo dvynių tipo indolkarbazolo pagrindo skyles transportuojančios medžiagos su praplėsta π -elektronų sistema

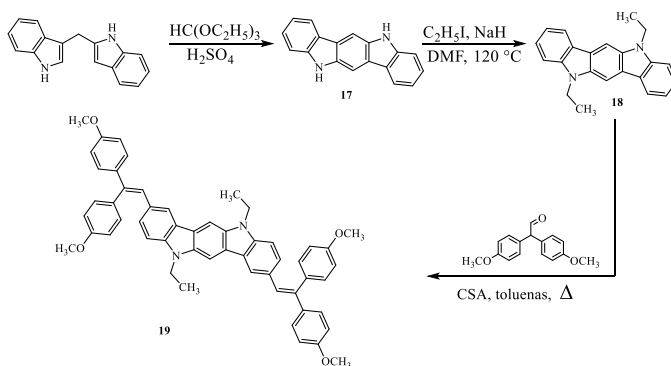
Indolkarbazolo dariniai, ypač indol[3,2-*b*]karbazolai (ICZ) ir triazatruksenai (TAT), jau yra naudojami aktyviuosiuose įvairių optoelektronikos prietaisų sluoksniuose. Jie taip pat yra daug žadantys

kandidatai panaudojimui perovskitinėse saulės celėse Šių Siamo dvynių tipo molekulių žiedai sudaryti iš dviejų arba trijų indolo fragmentų, sujungtų per benzeno žiedą, gali būti apibūdinami kaip dvidimensės π -sistemos, lemiančios efektyvų krūvininkų judrį.

Ankstesniuose skyriuose aprašytas vieno žingsnio reakcijos metodas, kurį panaudojus galima gauti skylių transportines medžiagas su skirtingu feniletetilgrupių, akivaizdžiai turinčių teigiamą poveikį konjuguotai π -elektronų sistemai, skaičiumi. Tokios karbazolų pagrindo medžiagos pasiekia itin aukštą skylių dreifinį judrį (iki $0,017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$). Remiantis minėta patirtimi, buvo suprojektuotos ir susintetintos naujos Siamo dvynių struktūros skylių transportinės medžiagos.

2.1.3.1. Indolkarbazolo pagrindo skylių transportinių medžiagų sintezė

Šiame skyriuje aprašoma dviejų naujų iš nebrangių pradinių medžiagų susintetintų indolkarbazolo darinių **19** (žr. 4 schema) ir **22** (žr. 5 schema) sintezė bei jų savybių tyrimo rezultatai.

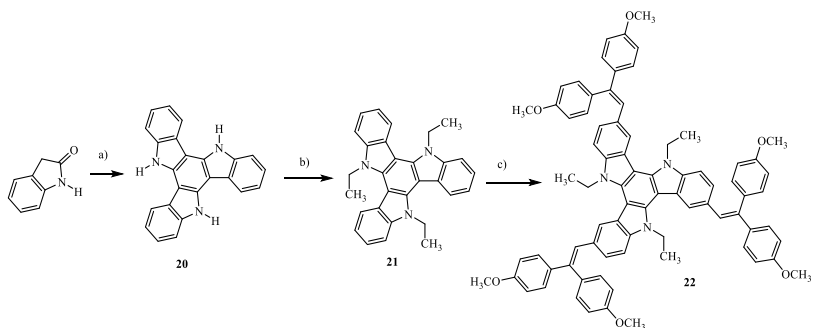


4 schema. 2,8-bis-[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,11-dietil-5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]karbazolo (**19**) sintezė

Pagrindinės 2,8-bis-[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,11-dietil-5,11-dihydroindol[3,2-*b*]karbazolo (**19**) ir 3,8,13-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,10,15-trietil-10,15-dihidro-5*H*-indol-[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolo (**22**) sintezės reakcijos pateiktos atitinkamai 4 ir 5 schemose. Indolkarbazolo (ICZ) žiedas buvo susintetintas intermolekulinės kondensacijos metodu iš komercinio 3,3'-bisindolilmetano per vieno žingsnio procedūrą [31]. Gautas plokščias ICZ žiedas buvo alkilintas. Pirmtakas **18** su *N*-etilpakaitais toliau kondensuotas su 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant \pm kamparo sulfoninei rūgščiai, išskirtas tikslinis produktas **19** su feniletetilpakaitais.

Metoksigrupės pasirinktos todėl, kad mokslinėje literatūroje jos aprašytos kaip efektyvūs inkarai tarp saulės celėse esančio perovskito ir skyles transportuojančios medžiagos [32].

Junginys **22** su triazatrukseno žiedu molekulės centre buvo gautas analogišku būdu, kaip ir ICZ pagrindo darinys **19**. Visų pirma iš 2-indolinono vieno žingsnio procedūra [33] buvo gautas triazatruksenas **20**, kuris vėliau alkilintas ir kondensuotas su 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidu (žr. 5 schema). Gautų junginių struktūros buvo patvirtintos $^1\text{H}/^{13}\text{C}$ branduolių magnetinio rezonanso, masių spektrometrijos ir elementinės analizės metodais.

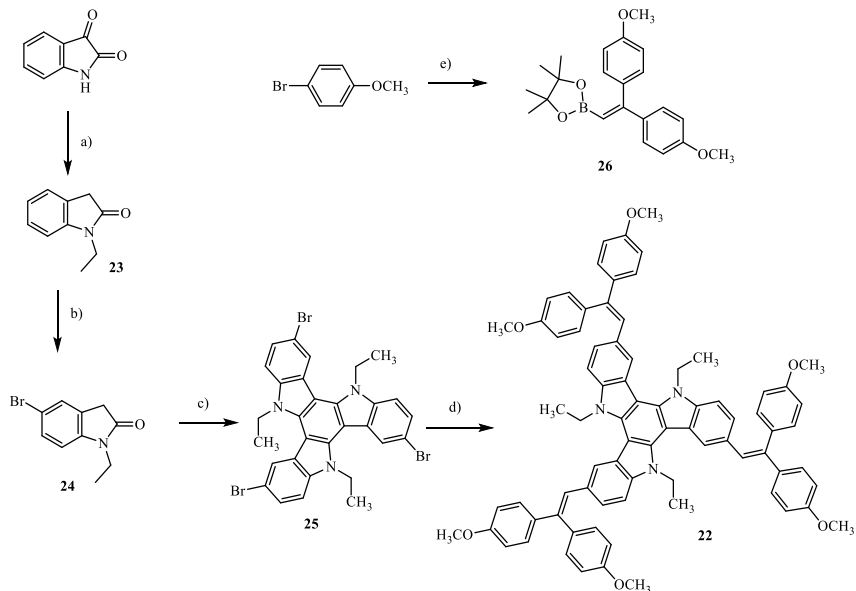


5 schema. 3,8,13-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,10,15-trietil-10,15-dihidro-5*H*-indol-[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolo (**22**) sintezės schema; (a) POCl_3 , 100°C , (b) $\text{C}_2\text{H}_5\text{I}$, NaH, DMF, 120°C ; (c) 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidas, CSA, toluenas, virimo temperatūra

Tokių būdu gauto tripakeisto triazatrukseno **22** išeiga buvo maža, kaip ir monomerinių karbazolo darinių su trimis pakaitais 3,6 ir 9-oje pozicijose bei dvynių karbazolų, gautų tiesiogiai vykdant kondensaciją į keturias pozicijas. Šie pavyzdžiai parodo, kad reakcija, kuomet karbazolilo fragmentą turintis junginys reaguoja su difenilacetaldehidais, esant \pm kamparo 10-sulfoninei rūgščiai, yra tinkama norint pakeisti vieną arba dvi pozicijas. Norint prijungti didesni pakaitų skaičių, reikalingas ilgesnis reakcijos laikas, o rūgštinė reakcijos terpė bei aukšta temperatūra lemia šalutinių produktų formavimąsi ir labai mažina tikslinių skylių transportinių medžiagų su konjuguotosiomis π -elektronų sistemomis išeigą. Buvo išbandytas alternatyvus **22** medžiagos sintezės būdas. Su šiuo junginiu sukonstruotos perovskitinės saulės celės energijos konversijos tyrimo rezultatai yra daug žadantys (žr. 3.1.4.4 skyr.).

Izatinas buvo alkilintas su jodetanu, reakcijoje dalyvaujant NaH ir vykdant ją dimetilformamide. Tolesniame žingsnyje reakcijos mišinį veikiant hidrazinhidratu, vandenyje buvo gautas *N*-etil-2-oksoindolas (**23**). Pastarąjį brominant acetonitrile su mažu *N*-bromosukcinimido pertekliumi buvo

išskirtas junginys **24**, kuris toliau veiktas fosforo oksichloridu 100 °C temperatūroje gaunant junginį **25** su gana maža išeiga, kaip ir analogiško nesubstituoto triazatrukseno **20** atveju. Difeniletanilborolanas **26** buvo gautas iš 4-bromanizolo ir vinilboronato pinakolesterio, katalizuojant Pd[P(*t*-Bu)₃]₂/*i*-Pr₂NH mišiniui. Vykdam Suzuki jungimo reakciją [34, 35] tarp 3,8,13-tribromo-5,10,15-trietil-10,15-dihidro-5*H*-diindol[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolo (**25**) ir 2-(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolano buvo gauta skylių transportinė medžiaga **22** (50 % išeiga). Analitiniai ir spektroskopiniai duomenys patvirtino šią struktūrą.



6 schema. Alternatyvus 3,8,13-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil]-5,10,15-trietil-10,15-dihidro-5*H*-indol-[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolo (**22**) sintezės kelias. (a) *I*: C₂H₅I, NaH, DMF, *II*: NH₂NH₂·H₂O; (b) NBS, acetonitrilas, -5°C→kambario temperatūra; (c) POCl₃, 100°C, (d) **26** (2-(2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)-4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioksaborolanas), Pd(PPh₃)₄, K₂CO₃, THF, H₂O, 80°C, 5h; (e) vinilboronato pinakolesteris, Pd[P(*t*-Bu)₃]₂/*i*-Pr₂NH, toluenas, 80°C, 24h.

2.1.3.2. Terminės ir optinės savybės

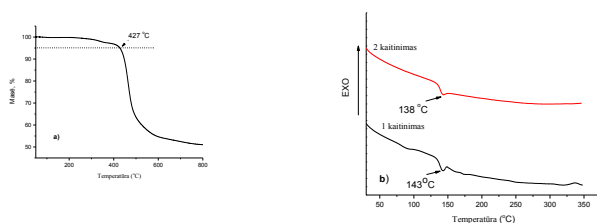
Terminės savybės buvo tiriamos termogravimetrinės analizės ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodais. Junginiai **19** ir **22** yra termiškai stabilūs iki 414 °C (žr. 15a pav.) ir 427 °C (žr. 15b pav.), kas patvirtina geras galimybes panaudoti šias medžiagas praktiškai. Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos tyrimo rezultatai parodė, kad TAT pagrindo skylių transportinė medžiaga **22** yra visiškai amorfinė – jos termogramoje

matomas tik virsmas stiklas - skystis ties 138 °C (žr. 15b pav., 8 lentelė). Junginio **22** T_g yra aukštesnė nei tradiciškai naudojamo ir geriausių našumą rodančio 2,2',7,7'-tetrakis(*N,N*-di-*p*-metoksifenilamino)-9-9'-spirobifluoreno (*spiro*-OMeTAD) (126 °C), kurio viena esminių problemų ir yra polinkis kristalizuotis, taip bloginant prietaiso stabilumą [36].

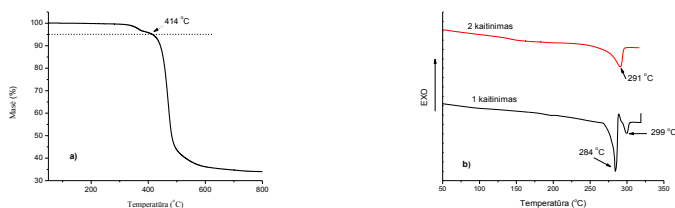
8 lentelė. Junginių **19** ir **22** bei *spiro*-OMeTAD terminės ir optinės savybės

Junginys	T_m (°C)	T_g^a (°C)	T_{dec} (°C)	Abs_{max}^b (nm)	ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$)
19	284, 299	-	414	356	$4,6 \times 10^5$
22	-	138	427	321 351	$7,6 \times 10^4$, $7,3 \times 10^4$
<i>Spiro</i> -OMeTAD	245	126	449	387	$6,9 \times 10^4$

^aNustatyta DSC antrame kaitinime, kaitinimo greitis 10 K min⁻¹; N₂ atmosferoje. ^bMatuota 10⁻⁴ M THF tirpale.



15 pav. Junginio **22** (a) termogravimetrinė kreivė; (b) DSC pirmojo ir antrojo kaitinimo kreivės

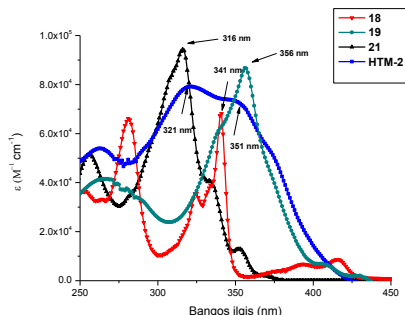


16 pav. Junginio **19** (a) termogravimetrinė kreivė, (b) pirmojo ir antrojo DSC kaitinimo kreivės (kaitinimo greitis 10 °K min⁻¹)

Priešingai nei amorfinio **22** atveju, junginio **19** tiek pirmojo, tiek ir antrojo kaitinimo termogramose matomi endoterminiai lydymosi signalai.

Įdomu tai, kad DSK kreivėse matomi polimorfiniai kitimai prieš išsilydymą ties 299 °C (žr. 16b pav.).

Paveiksle (žr. 17 pav.) pateikti junginių **19** ir **22** ultravioletinės ir regimosios sugerties spektrai, išmatuoti praskiestuose tetrahidrofurano tirpaluose. Pradinių junginių **18** ir **21** spektrai duoti palyginimui.



17 pav. Junginių **19** ir **22** absorbcijos spektrai, išmatuoti 10^{-4} M THF tirpaluose. Tarpinių junginių **18** ir **21** spektrai pateikti palyginimui

Tokie rezultatai yra būdingi plokščioms sujungtų indolkarbazolo junginių konjuguotosioms sistemoms [37]. Junginio **19** π - π^* absorbcijos juostos dėl konjuguotą molekulės π -elektronų sistemą didinančių prijungtų šoninių feniletetilfragmentų yra apie 15 nm batochromiškai pasislinkusios lyginant su pradiniu junginiu **18**. Be jokios abejonės, junginio **22** atveju, kuomet prisijungę trys konjugaciją praplečiantys pakaitai, π - π^* absorbcijos juosta pasislinkusi dar daugiau – per 35 nm.

2.1.3.3. Jonizacijos potencialo matavimų rezultatai

Jonizacijos potencialai buvo matuoti PESA metodu, o rezultatai pateikti 9 lentelėje.

9 lentelė. Elektrocheminės junginių **19** ir **22** savybės

Junginys	I_p^a (eV)	E_{pc}^{ox} vs Fc (V)	E_{pa}^{ox} vs Fc (V)	$E_{1/2}$ vs Fc ^b (V)
19	5,28	0,27	0,19	0,23
22	5,34	0,40	0,25	0,33

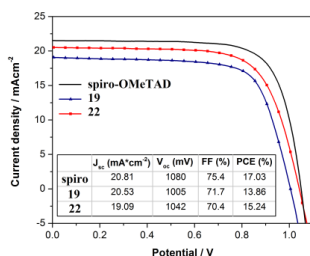
^aJonizacijos potencialai išmatuoti fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. ^b $E_{1/2} = (E_{pa} + E_{pc})/2$; E_{pa} ir E_{pc} yra atitinkamai anodinis ir katodinis potencialai

Galima matavimų paklaida 0,03 eV. ICZ ir TAT pagrindo molekulės turi panašias I_p reikšmes, 5,28 eV ir 5,34 eV. Pagrindinės būsenos oksidacijos potencialas (E_{ox}) indolkarbazolo pagrindo ir junginiams **19** ir **22**

buvo išmatuotas naudojant ciklinės voltametrijos techniką (žr. 9 lentelė). E_{HOMO} energijos reikšmės, gautos iš CV matavimų, sutampa su PESA tyrimo rezultatais.

2.1.3.4. Perovskitinės saulės celės charakteristikos ir krūvininkų pernaša

Nauji indolkarbazolo pagrindo puslaidininkiai **19** ir **22** buvo išbandyti kaip skylių transportinės medžiagos perovskitinėse saulės celėse, kurių sudėtis: fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO) / kompaktinis TiO_2 / mezoporinis TiO_2 / perovskitas / HTM / Au. Paveiksle (žr. 18 pav.) pateiktos gautųjų celių ir analogiškais sąlygomis sukonstruotos celės, kurioje kaip HTM sluoksnis naudojama *spiro*-OMeTAD charakteristikos.



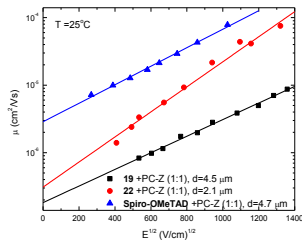
18 pav. Perovskitinių saulės celių su junginiais **19**, **22** ir *spiro*-OMeTAD charakteristikos. Celių konstravimas ir matavimas atliktas EPFL (angl. *Ecole Polytechnique Federale de Lausanne*)

Lėkio trukmės matavimo rezultatai pateikti 10 lentelėje. Dėl grynųjų medžiagų sluoksnių nehomogeniškumo, pateikiami kietųjų tirpalų (1:1) su bisfenol-Z polikarbonatu (PC-Z) matavimų rezultatai. Judrio priklausomybės nuo lauko grafikai pateikti 19 paveiksle.

10 lentelė. Junginių **19**, **22** ir *spiro*-OMeTAD elektrocheminės ir skylių pernašos savybės, išmatuotos kietajame tirpale su PC-Z, esant masės santykiui 1:1

HTM	E_{ox}^a (V vs Fc)	μ_0^b (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	μ^c (cm ² V ⁻¹ s ⁻¹)	α (cm ^{1/2} V ^{-1/2})
19	0,23	$1,8 \times 10^{-7}$	$3,0 \times 10^{-6}$	0,0028
22	0,32	$3,0 \times 10^{-7}$	$2,2 \times 10^{-5}$	0,0043
Spiro-OMeTAD	-0,01	$3,0 \times 10^{-6}$	$6,7 \times 10^{-5}$	0,0032

^aCV matavimai atlikti naudojant stiklo elektrodą iš dichlormetano tirpalų su 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofostatu kaip elektrolitu ir Pt viela, kaip palyginamuoju elektrodu. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas su ferocenu (Fc). ^bDreifinis judris nuliniame lauke. ^cDreifinis judris esant $6,4 \times 10^5$ V cm⁻¹ stiprio elektriniam laukui. Skylių dreifinio judrio matavima buvo atlikti Vilniaus universitete (dr. V.Gaidelis ir dr. V.Jankauskas)



19 pav. Skylių pernašos judrio priklausomybė nuo lauko stiprio amorfiniuose junginių **19**, **22** ir *spiro*-OMeTAD tirpaluose su PC-Z (1:1)

Kaip matyti iš pateiktų duomenų, junginio **22** skylių dreifinis judris, matuojant kompozicijoje su PC-Z (1:1) yra aukštesnis nei junginio **19** analogiškoms sąlygoms. Tokie pernašos rezultatai puikiai koreliuoja su išmatuotais saulės celių parametrais.

2.2. TRIFENILAMINŲ PAGRINDO SKYLIŲ TRANSPORTINĖS MEDŽIAGOS SU FENILETENILGRUPĖMIS PRAPLĖSTA π -ELEKTRONŲ KONJUGACIJA

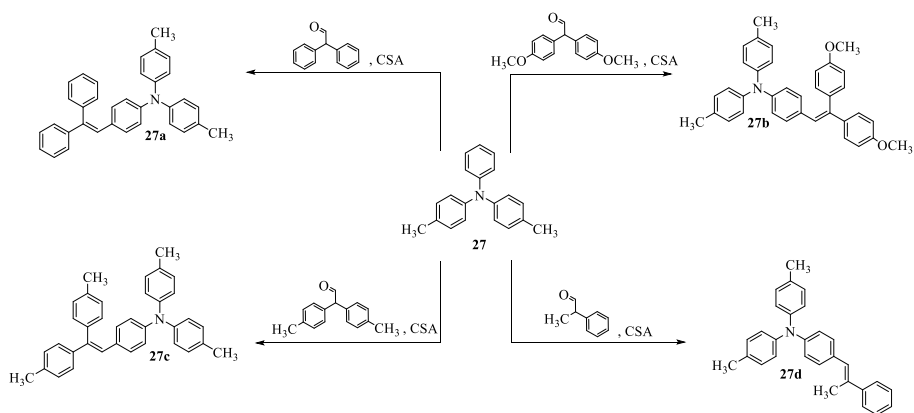
Kita didelė skylių transportinių medžiagų grupė – trifenilaminai. Ši junginių klasė seniai žinoma kaip skylių transportinių medžiagų šaltinis aktyviems fotokopijavimo sluoksniams, organiniams šviestukams ir organinėms saulės celėms. Įprastai, šios medžiagos gerai tirpios standartiniuose organiniuose tirpikliuose, yra atsparios aplinkos poveikiui, pvz., drėgmei [1,10, 38] ir pasižymi geromis krūvininkų pernašos savybėmis (iki $0,01 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ užgarintuose [7] ir lietuose sluoksniuose [39]). Svarbu paminėti, kad tokie geri rezultatai buvo pasiekti su konjuguotaisiais trifenilamino polimerais. Kol kas geriausi mažamolekuliai trifenilamino junginiai pasižymi gerokai žemesnėmis krūvininkų pernašos vertėmis ($10^{-4} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$) [40]. Atkreipiant dėmesį į anksčiau minėtus faktus, naujų, nebrangių ir gerai tirpių trifenilamino darinių, pasižyminčių geromis krūvininkų transporto savybėmis poreikis kol kas nėra patenkintas. Šioms problemoms spręsti buvo pasirinktas toliau pateiktas būdas.

2.2.1. Monomeriniai difeniletencilsubsituotieji trifenilaminai

Šiame skyriuje aptariami žvaigždės formos skyles transportuojantys junginiai, kuriuos sudaro centrinis trifenilamino žiedas ir varijuojantis skaičius šoninių difeniletencilfragmentų. Šios organinės puslaidininkės medžiagos, gautos vieno žingsnio sintezės procedūra, yra tirpios įprastuose organiniuose tirpikliuose, stabilios ore ir, svarbiausia, pasižymi aukštu krūvininkų pernašos judriu, siekiančiu net $0,017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$.

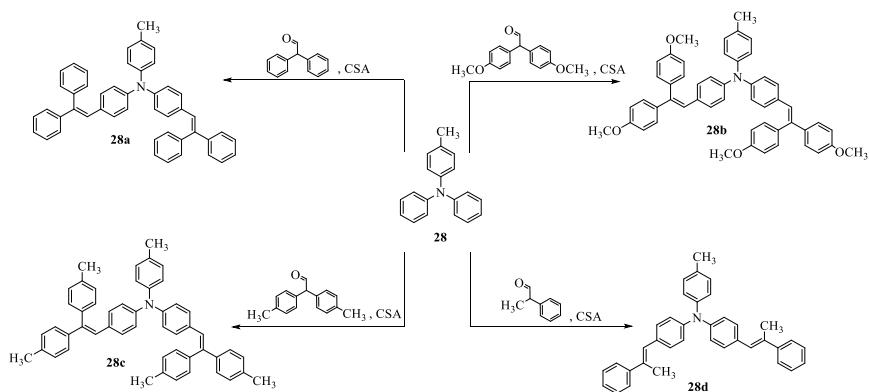
2.2.1.1. Difeniletenilsubstituotų trifenilaminų sintezė

Kaip jau aprašyta ankstesniame skyriuje, karbazolų kondensacijos reakcijos su difenilacetaldehidais buvo sėkmingos, todėl analogiškas sintezės būdas buvo išbandytas ir su trifenilaminais. Dėl aktyvių fenilo žiedų *p*-pozicijų aprašomam metodui įgyvendinti yra reikalingi komerciškai prieinami ir palyginus nebrangūs katalizatoriai bei pradinės medžiagos. Kadangi pateikiama reakcija nėra jautri deguonies poveikiui, o tikslinį produktą galima gauti vieno žingsnio reakcijos metu, šis sintezės būdas yra itin patrauklus gaminant medžiagas didesniais kiekiais. Ankstesniuose skyriuose aprašyta, kad dėl šalutinių produktų susidarymo ir tikslinių junginių gryninimo ypatybių karbazolinių medžiagų su daugiau nei dviem feniletenilpakaitais gavimas yra kompliktuotas. Atsižvelgiant į tai, pirmoji eksperimentinė reakcija buvo atlikta su du *p*-metilfenilžiedus turinčiu trifenilaminu, taip paliekant tik vieną vietą kondensacijai. Iš anilino ir 4-bromtolueno Buchwald-Hartwig reakcijos metu buvo susintetintas pradinis 4,4'-dimetiltrifenilaminas **27**. 4-(2,2-Difeniletenil)-*N,N*-di-*p*-tolilnilinas (**27a**) buvo gautas veikiant pirmąją **27** difenilacetaldehidu, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui CSA. Siekiant nustatyti pakaitų feniletenilfragmentuose įtaką, buvo išmėgintos analogiškos reakcijos su bis(4-metoksifenil)- ir bis(4-metilfenil)acetaldehidais ir gauti dar du nauji trifenilaminai **27b** ir **27c**. Fenilo žiedo įtakai molekūlės savybėms nustatyti buvo suprojektuotas ir minėtas pirmąją **27** kondensuojant su 2-fenilpropionaldehidu išskirtas (*E*)-4-metil-*N*-(4-(2-fenilprop-1-en-1-il)fenil)-*N*-(*p*-metilfenil)anilinas (**27d**). Schemoje (žr. 7 schema) pateikta trifenilaminų **27a–d** su viena difeniletenil- arba fenilpropenilgrupe sintezė.



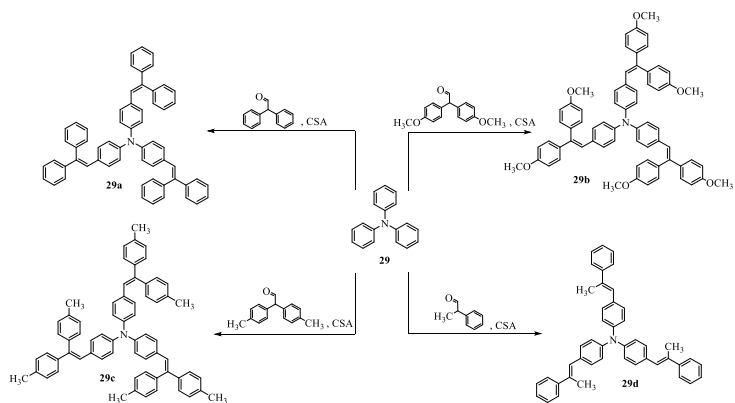
7 schema. *N,N*-di-*p*-toluenilanilino fragmentą turinčių medžiagų **27a-d** sintezė

Tam, kad būtų išbandyta trifenilamino disubstitucija, atliktos aldehidų kondensacijos reakcijos su *p*-metilgrupe monopakeistu trifenilaminu. Dėl panašaus 4-metiltrifenilamino reaktigumo su *N*-pakeistu karbazolu, buvo tikimasi gauti produktus su dviem *p*-pozicijose prisijungusiais pakaitais. Sėkmingų kondensacijos reakcijų metu gauti keturi nauji trifenilamino dariniai **28a–d** su dviem šoninėmis difenil-, bis(4-metoksifenil)-, bis(4-metilfenil)- ir 2-fenilpropenilgrandinėmis.



8 schema. Du feniletetilpakaitus turinčių junginių **28a–d** sintezė

Trifenilamino kondensacijos su difenilacetaldehidu, bis(4-metoksifenil)acetaldehidu, bis(4-metilfenil)acetaldehidu bei 2-fenilpropionaldehidu buvo gauti dar keturi, šį kartą jau trijose *p*-pozicijose pakeisti junginiai **29a–d**. Jų išėigos yra geros, o susidariusių nepageidaujamų polimerinių darinių kiekis nežymus. Schemoje (žr. 9 schema) parodytos CSA katalizuojamos reakcijos tarp trifenilamino ir anksčiau išvardintų aldehidų.



9 schema. Trifenilamino žiedą turinčių junginių **29a–d** sintezės schema

2.2.1.2. Terminės savybės

Visi išskirti junginiai **27–29** yra tirpūs įprastuose organiniuose tirpikliuose – tetrahidrofurane, toluene, chloroforme. Jų terminės savybės buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos metodu (žr. 11 lentelė). Šios analizės rezultatai leidžia teigti, kad feniletetilpakaity padidina visų susintintų junginių stiklėjimo temperatūrą. Papildomų metoksigrupių prijungimas turi akivaizdžią įtaką terminėms junginio **29b** savybėms – lyginant su junginiu **29a**, lydymosi temperatūra pakyla 36 °C. Mažesnių molekulių, pvz., **27a** ir **27b** atveju, metoksigrupės įneša netvarkos ir junginys su metoksigrupėmis jau yra visiškai amorfinis. Įdomu ir tai, kad lyginant junginių **28a** ir **28b** stiklėjimo temperatūras, praktiškai jokie pokyčio nematoma. Vieno fenilžiedo pakeitimas metilgrupe sumažina stiklėjimo temperatūrą iki ar net žemiau kambario temperatūros. Dėl itin žemos stiklėjimo temperatūros junginiai **27d** ir **28d** galėtų būti panaudoti kaip plastifikuojančios skylių transportinės medžiagos ten, kur reikalingas itin geras porų užpildymas, pvz., kietos būsenos dažikliais sensibilizuotuose saulės elementuose [41–43].

Monosubstituoti trifenilamino **27a–d** dariniai pasižymi labai panašiomis savybėmis kaip ir junginiai su dviem arba trimis šoninėmis atšakomis. Difeniletetilsubstituotas junginys **27a** yra visiškai kristalinis ir neformuoja stabilios amorfinės būsenos. Metoksi- arba metilgrupei prijungimas **27b** ir **27c** molekulėse lemia gebą egzistuoti tiek amorfinėje, tiek ir kristalinėje būsenose, o vieno fenilo žiedo pakeitimas metilgrupe padaro junginį **27d** visiškai amorfiniu.

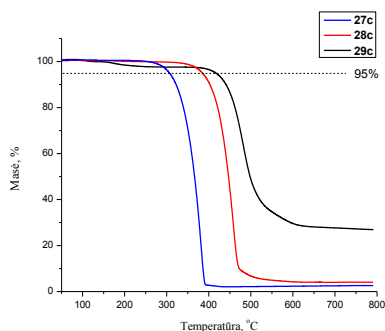
Junginių su bis(4-metilfenil)etenilgrupėmis **27c**, **28c** ir **29c** terminis stabilumas buvo ištirtas terminės gravimetrijos metodu. Visi trys minėti

junginiai yra termiškai stabilūs. Jų terminis stabilumas didėja kartu su šoninių pakaitų skaičiumi ir siekia daugiau kaip 400 °C, junginio su trimis šoninėmis atšakomis atveju (žr. 20 pav.).

11 lentelė. Susintetintų trifenilamino junginių terminės savybės

Junginys	27a	28a	29a	27b	28b	29b	27c	28c	29c	27d	28d	29d
$T_g^{[a]}$ (°C)	-	73	98	48	77	96	54	89	104	1	1	30
$T_m^{[b]}$ (°C)	136	-	201	172	-	-	134, 163	-	-	-	-	-

[a] Nustatyta DSC metodu: kaitinimo greitis 10 K/min; N₂ atmosferoje antro ciklo metu. [b] Lydymosi taškas buvo nustatytas pirmojo kaitinimo metu.



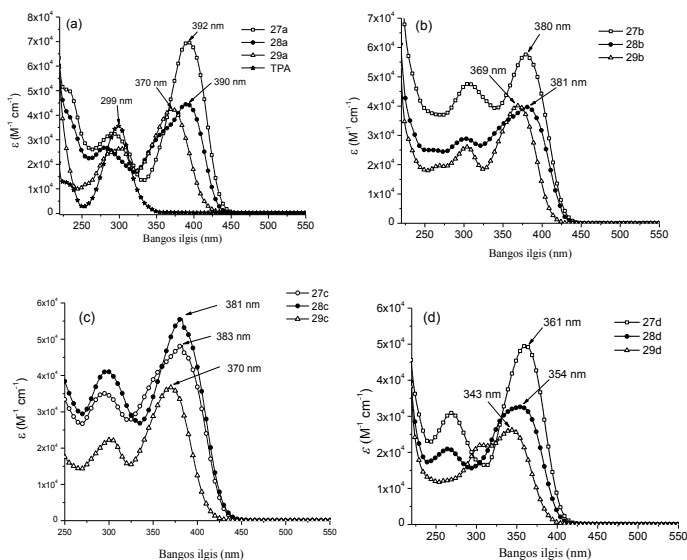
20 pav. Bis(4-metilfenil)etenilgrupėmis substituoūtų trifenilaminių **27c–29c** TGA kreivės

2.2.1.3. Optinės savybės

Junginių **27–29 a–d** sugerties spektrai, išmatuoti tiriant 10⁻⁴ M tetrahidrofurano tirpalus, pateikti 21 paveiksle ir apibendrinti 12 lentelėje.

Batochrominis absorbcijos poslinkis junginiuose **27a** ir **28a** lyginant su trifenilaminu, priskirtinas centrinio žiedo konjugacijos padidėjimui dėl vieno arba dviejų feniletetilpakaitų prijungimo (žr. 21a pav.). Junginio **27a** absorbcijos maksimumas pasislinkęs per 71 nm lyginant su trifenilaminu ir yra ties 370 nm. Junginio su dviem difeniletetilgrupėmis atveju, batochrominis poslinkis siekia jau 91 nm, lyginant su pradiniu trifenilaminu. Dar vieno, trečiojo difeniletetilfragmento prisijungimas batochrominiam poslinkiui įtakos praktiškai nebeturi, tačiau šiuo atveju stebimas hiperchrominis efektas ir sugerties intensyvumas gerokai padidėja. Metoksigrupių prijungimas veikia hipsochromiškai, lyginant su analogais be alkoksigrupių. Konjuguotoji sistema sumažėja galimai dėl mažiau plokščios molekulės konfigūracijos. Fenilo žiedo pakeitimas metilgrupe, be jokios

abejonės, labai mažina konjugaciją ir junginių **27d–29d** sugerties maksimumai yra pasislinkę trumpesnių bangų pusėn ~30 nm lyginant su junginiais **27a–29a**



21 pav. Trifenilamino darinių **27a–29a** (a), **27b–29b** (b), **27c–29c** (c) ir **27d–29d** (d) absorbcijos spektrai, išmatuoti esant 10^{-4} M koncentracijai tetrahidrofurane

12 lentelė. Optinės trifenilamino junginių savybės, išmatuotos 10^{-4} M THF tirpaluose

Junginys	27a	28a	29a	27b	28b	29b	27c	28c	29c	27d	28d	29d
Abs _{max} (nm)	392	390	370	380	381	369	381	383	370	361	354	343
ϵ ($M^{-1} cm^{-1}$), $\times 10^{-4}$	6,9	4,4	4,2	5,7	3,9	4,0	5,4	4,2	3,7	4,9	3,2	2,6

2.2.1.4. Krūvininkų pernašos savybės

Trifenilamino darinių **27–29** krūvininkų pernašos savybės buvo nustatomos kserografiniu lėkio trukmės metodu (žr. 22 pav.). Krūvininkų judrį nusakantys parametrai – judris nuliniame lauke (μ_0), Poole-Frenkel parametras (α) ir dreifinis judris esant $6,4 \times 10^5$ V cm^{-1} stiprio elektriniam laukui yra pateikti 13 lentelėje.

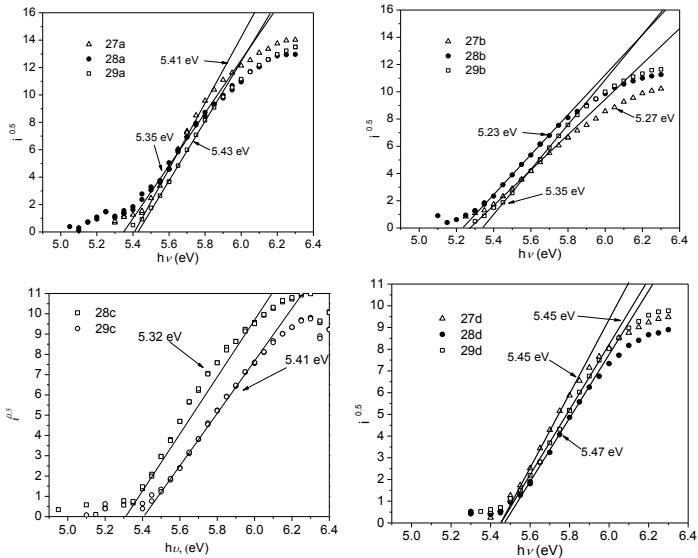
13 lentelė. Junginių **27–29** E_{HOMO} , I_p ir skylių dreifinio judrio vertės.

Junginys	E_{HOMO} (eV)	I_p (eV)	d (μm)	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	μ ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$)	α ($\text{cm}^{1/2} \text{V}^{-1/2}$)
27a	–5,09	5,41	6,3	3×10^{-3}	0,017	0,0022
28a	–5,09	5,35	2,9	2×10^{-3}	0,014	0,0025
29a	–5,11	5,43	4,9	$5,6 \times 10^{-4}$	$4,3 \times 10^{-4}$	0,0045
27b	–5,03	5,27	3,4	$5,6 \times 10^{-6}$	$3,9 \times 10^{-4}$	0,0053
28b	–5,01	5,23	4,8	$2,2 \times 10^{-5}$	6×10^{-4}	0,0041
29b	–5,02	5,35	2,3	3×10^{-5}	$1,1 \times 10^{-3}$	0,0045
27c	–4,98					
28c	–4,99	5,41	5,0	$1,5 \times 10^{-4}$	$2,7 \times 10^{-3}$	0,0036
29c	–4,95	5,32	5,1	$4,3 \times 10^{-4}$	$3,7 \times 10^{-3}$	0,0027
27d	–5,10	5,45	6	$1,5 \times 10^{-3}$	0,013	0,0027
28d	–5,10	5,47	6,4	$1,4 \times 10^{-3}$	0,012	0,0027
29d	–5,11	5,45	6,3	$1,1 \times 10^{-3}$	0,014	0,0032

Ciklinės voltametrijos matavimai parodė, kad praktiškai nėra skirtumų tarp mono-, di- ir trisubstituojų trifenilamino darinių E_{HOMO} lygmenų.

Jonizacijos potencialų matavimo rezultatai pateikti 13 lentelėje ir 22 paveiksle.

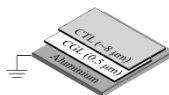
Išmatuotos jonizacijos potencialo vertės yra maždaug 0,3 eV aukštesnės nei E_{HOMO} lygis, išmatuotas CV metodu. Toks skirtumas galėjo būti gautas dėl naudotų skirtingų matavimo technikų ir sąlygų (tirpalas CV atveju ir kietasis būvis fotoemisijos metodu). **27d–29d** turi aukščiausius jonizacijos potencialo rezultatus iš visų keturių tirtų grupių. Įdomu tai, kad junginių **27a–29a** atveju, E_{HOMO} lygmuo tirpale yra labai artimas jonizacijos potencialui, tik pastarasis truputį mažesnis. Labiausiai tikėtina, kad tokius skirtumus lemia molekulių susipakavimas kietajame būvyje.



22 pav. Junginių 27–29 fotoemisijos ore spektrai (Matavimus atliko dr. E.Kamarauskas Vilniaus universiteto Fizikos fakultete)

1.2.1.5. Organinis fotoreceptorius ir jo charakteristikos

Trifenilamino žiedą turintis *N,N'*-bis(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenzidinas (TPD) yra vienas iš labiausiai naudojamų medžiagų organinių fotoreceptorių pramonėje [39]. Kadangi susintetinta geru krūvininkų dreifinių judrių pasižyminčių junginių serija, struktūriškai labai panaši į TPD molekulę, nutarta juos (**29a, b, d**) išbandyti organiniame fotoreceptoriuje (žr. 23 pav.). Fotoreceptorių sudaro laidus Al sluoksnis, 0,5 μm storio krūvį gereruojantis sluoksnis (CGL), gautas iš 2:1 santykiu sumaišytų titanilftalocianino ir polvinilbutiralio BX-1 bei skylių transportinis sluoksnis, sudarytas iš lygiomis masės dalimis sumaišyto trifenilamino darinio ir polikarbonato Z-200 (PC-Z).



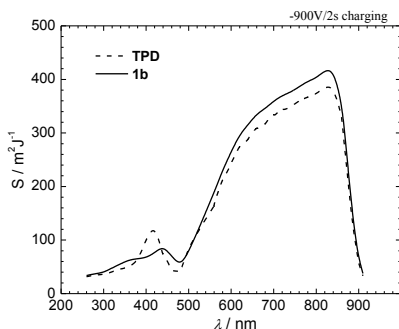
23 pav. Principinė organinio fotoreceptoriaus schema. Fotoreceptorius buvo sukonstruotas Vilniaus universiteto Fizikos fakultete (habil. dr. V.Gaidelis)

Iš **29a, b, d** junginių sukonstruotų prietaisų charakteristikos buvo palygintos su analogišku prietaisu, turinčiu TPD sluoksnį. Duomenys pateikti 14 lentelėje. Susintintų trifenilamino darinių fotojautris (S) prilygsta ir net lenkia šią TPD savybę. Santykinis liekamasis potencialas (U_R / U_0) yra mažesnis fotoreceptoriuje su **29a**, o prietaisas su **29b** pasižymi panašiomis savybėmis kaip ir TPD. Paveiksle (žr. 24 pav.) pateikta spektrinė organinių fotoreceptorių su **29b** ir TPD fotojautrio priklausomybė. Abi kompozicijos turi gerą kserografinį fotojautrį beveik visame regimosios šviesos diapozone, tačiau geresni rezultatai pasiekti su junginiu **29b**.

14 lentelė. Organinių fotoreceptorių su junginiais **29a,b,d** charakteristikos.

Junginys	d [μm]	U_0 [V]	S ^[a] [m^2/J]	U_R [V]	U_R/U_0	$t_{1/2}$ [s]	μ_0 ^[b] [cm^2 V^{-1} s^{-1}]	μ ^[c] [cm^2 V^{-1} s^{-1}]	α [$\text{cm}^{1/2}$ $\text{V}^{-1/2}$]
29a	7,2	– 348	–478	–6,6	0,019	0,082	$1,4 \times 10^{-5}$	$7,5 \times 10^{-4}$	0,005
29b	9,9	– 478	–396	– 14,3	0,03	0,094	$7,2 \times 10^{-7}$	$1,8 \times 10^{-4}$	0,0069
29d	7,5	– 495	–384	–30	0,061	0,104	$3,1 \times 10^{-5}$	$5,3 \times 10^{-4}$	0,0035
TPD	7,2	– 461	–368	– 13,2	0,029	0,102	$4,6 \times 10^{-6}$	$1,3 \times 10^{-4}$	0,0042

[a] $\lambda = 780$ nm. [b] Judris nuliniame lauke. [c] Judris esant $6,4 \times 10^5$ V cm^{-1} lauko stipriui.



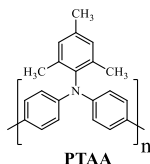
24 pav. Junginių **29b** ir TPD fotojautriai. Išmatuoti Vilniaus universiteto Fizikos fakultete (Matavimus atliko habil. dr. V. Gaidelis)

Apibendrinant reikia pasakyti, kad buvo pateiktas vieno žingsnio sintezės metodas, kuriuo remiantis galima susintetinti tirpius žvaigždiškos

struktūros skyles transportuojančius junginius su trifenilamino žiedu ir kintančiu skaičiumi skirtingų feniletetilpakaitų. Feniletetilfragmento substitucija gali pastebimai lemti skylių transportinės medžiagos stiklėjimo temperatūrą ir kristalizacijos tendencijas. Atlikus stuktūros modifikavimą, šoninės grandinės gali turėti ryškų efektą π -konjuguotai sistemai, energetiniams lygmenims ir molekulių susipakavimui kietajame būvyje. Tankus elektronų tinklas lemia geras krūvininkų pernašos savybes. Trifenilaminų skylių dreifinis judris siekė net $0,017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stipriuose elektriniuose laukuose. Organiniai fotoreceptoriai buvo sukonstruoti naudojant medžiagas **29a,b,d**. Testavimo rezultatai parodė, kad šios medžiagos pranoksta plačiausiai šioje srityje naudojamą TPD molekulę. Dėl itin žemos stiklėjimo temperatūros junginiai **29d** ir **28d** galėtų būti panaudoti kaip skyles transportuojanti medžiaga kietos būsenos dažikliais sensibilizuotose saulės celėse, kur reikalingas geras porų užpildymas. Iš susintetintų medžiagų vertėtų išskirti **29a,d**, kurios yra ypač patrauklios saulės celėse: jos stabilios, gali būti laikomos ore, gali būti naudojamos liejant sluoksnius iš tirpalų, pasižymi itin geru skylių dreifiniu judriu ir, svarbiausia, gali būti susintetintos vieno žingsnio reakcija iš komerciškai prieinamo ir pigaus trifenilamino.

1.2.2. Trifenilamino polimerai su šoninėmis feniletetilgrupėmis

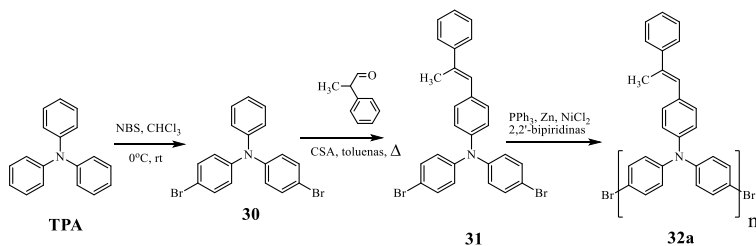
Galimybė lieti sluoksnius iš tirpalų, išvengti kristalizacijos, mechaninis sluoksnių atsparumas, geras sluoksnių storis yra pagrindinės savybės dėl kurių polimerinės medžiagos yra patrauklios optoelektronikoje. Įvertinus tai, pagrindinė šios darbo dalies idėja yra elektroaktyvių polimerų, tirpių organiniuose tirpikliuose ir stabiliai veikiančių kaip skyles transportuojanti medžiaga, sintezė. Kaip jau buvo parodyta ankstesnėse darbo dalyse, feniletetilgrupių prijungimas prie trifenilamino molekulės turi teigiamą efektą elektronų konjugacijai ir labai pagerina krūvininkų pernašą. Tikintis panašių rezultatų ir poli(triarilamino) molekulėse, buvo atliekama naujų polimerų su feniletetilgrupėmis sintezė. Gautieji junginiai veikia perovskitinėse saulės celėse be priedų, o išbandžius optoelektroninius prietaisus, buvo nustatytas itin geras jų stabilumas. Junginiai **32a,b**, **34a**, ir **38a** susintetinti remiantis geriausią efektyvumą rodančio **PTAA** molekulės struktūra.



25 pav. Polimerinio trifenilamino **PTAA** struktūra

2.2.2.1. Polimerinių triarilamino darinių sintezė

Skyles transportuojantis polimeras **32a** su 2-fenilpropenilfragmentu buvo susintetintas pagal metodiką, pateiktą 10 schemoje. Pirmiausia, klasikiniu būdu naudojant *N*-bromosukcinimidą ir reakciją vykdant chloroforme, buvo bromintos dvi trifenilamino fenilo žiedų *p*-padėtys. Dibromintas trifenilaminas **30** buvo kondensuojamas su 2-fenilpropionaldehidu gaunant monomerą **31**. Redukcinės Yamamoto homopolimerizacijos reakcijos sąlygomis, katalizuojant trifenilfosfinui, cinkui, 2,2'-bipiridinui ir NiCl₂, iš minėto monomero buvo gauta polimerinė skylių transportinė medžiaga **32a**.



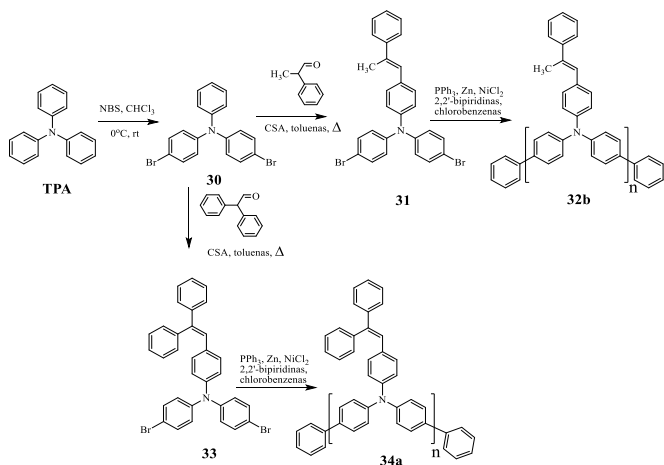
10 schema. Monomero **31** ir polimero **32a** sintezės schema

Halogeno atomai gali lemti greitesnę polimero irimą ir mažinti krūvininkų jūdrį, todėl polimero **32a** terminaliniai bromo atomai buvo pakeisti fenilo žiedais ir gautas polimeras **32b**. Tuo pačiu metodu tarpinis junginys **30** buvo veikiamas difenilacetaldehidu vėliau gaunant polimerą **34a** su šoninėmis difeniletetilgrandinėmis ir terminaliniais fenilo žiedais. Bendroji vidutinių molekulinę masių informacija ir jų pasiskirstymas pateiktas 15 lentelėje.

15 lentelė. Polimerų **32a**, **34a** ir **38a** savybės

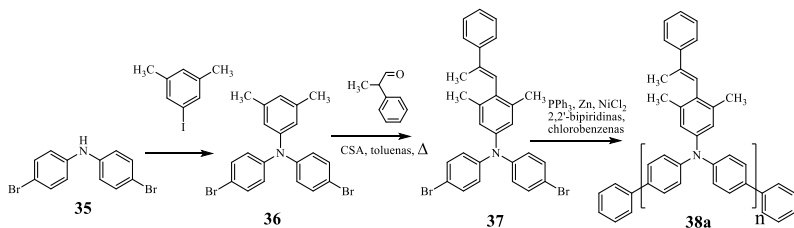
Polimeras	M_n , kDa	M_w , kDa	M_w/M_n
32a	7,1	14,4	2,0
32b	6,4	12,4	1,9
34a	4,7	12,0	2,6
38a	7,5	12,5	1,7

^aMolekulinės masės išmatuotos GPC metodu (naudojanti polistireno standartą) tetrahidrofurane (Bandymai atlikti prof. dr. G.Buikos Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje)



11 schema. Monomerų **31** ir **32** bei polimerų **32b** ir **34a** sintezė

Pagal gerą efektyvumą rodančio **PTAA** sintezės pavyzdį buvo gautas polimeras **38a** su dviem papildomais metilpakeitais šoniniame fenilo žiede ir fenilpropenilpakeitu *p*-padėtyje. Difenilaminą brominant NBS, buvo išskirtas 4,4'-dibromodifenilaminas **35**, kurį paveikus 3,5-dimetiljodbenzenu buvo gautas *N,N*-bis(4-bromofenil)-3,5-dimetilanilinas **36**. Atlikus pastarojo kondensaciją su 2-fenilpropionaldehidu, prie monomero buvo prijungta π -konjugaciją praplečianti fenilpropenilgrupė. Junginio **37** redukcinė Yamamoto homopolimerizacija buvo atlikta tokiu pat būdu kaip ir polimerų **32a** ir **34a** atvejais.



12 schema. Polimero **38a** sintezė

Siekiant užkirsti kelią molekulinės masės priklausomybei nuo laiko, visų sintetintų junginių polimerizacijos trukmė buvo vienoda. Ilgiausia polimero grandinė ir didžiausia molekulinė masė buvo pasiekta su mažiausiu monomero **31**. Tai gali būti paaiškinta mažiausiai suvaržymų turinčia monomero struktūra, kurioje nėra nei antro fenilo žiedo kaip junginyje **33**, nei papildomų metilo grupių prie centrinio *N*-fenilžiedo, kaip yra monomere

37. Trumpiausia grandinė buvo gauta su didžiausią monomero masę turinčiu 33.

Preliminarūs matavimai parodė, kad junginys **32b** turi aukščiausią jonizacijos potencialą, siekiantį 5,32 eV, neatitinkantį perovskitinėms saulės celėms keliamų reikalavimų, (5,0–5,30eV). Dėl šios priežasties tyrimai buvo atliekami tik su polimerais, kurių jonizacijos potencialai patenka į rekomenduojamas ribas (**32a**: 5,30 eV, **34a**: 5,25 eV, **38a**: 5,21 eV).

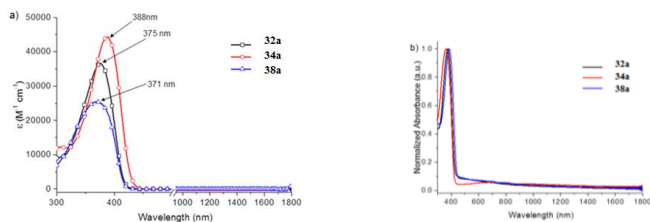
2.2.2.2. Optinės ir terminės savybės

Polimerų **32a**, **34a** ir **38a** absorbcijos spektrai, išmatuoti 10^{-4} M tolueno tirpale pateikti 26a paveiksle. Absorbcijos maksimumo poslinkis ilgesnių bangų pusėn junginio **34a** atveju rodo didesnę π -elektronų sistemą, lyginant su kitomis dviem medžiagomis. Išmatavus junginių absorbciją artimojoje IR srityje nustatyta, kad čia sugerties nėra tiek tirpalų, tiek ir plėvelių atveju.

16 lentelė. Polimerų **32a**, **34a** ir **38a** optinės ir terminės savybės

Polimeras	λ_{abs}^a , nm	$\lambda_{\text{abs}}^{\text{film}}$, nm	T_g^b , °C	T_{dec}^c , °C
32a	375	373	217	439
34a	388	362	215	508
38a	371	383	129	459

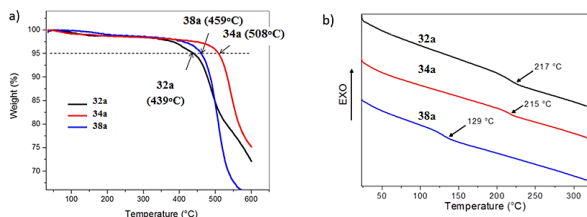
^aUV–RŠ–NIR spektrai matuoti 10^{-4} M tolueno tirpaluose. ^bNustatyta DSC metodu: kaitinimo greitis= 10 °Cmin⁻¹, N₂ atmosferoje; antrasis kaitinimas. ^c5 % masės nuostolio temperatūra nustatyta TGA metodu: kaitinimo greitis= 10 °Cmin⁻¹, N₂ atmosferoje.



26 pav. Polimerų **32**, **34** ir **38** absorbcijos spektrai, išmatuoti 1×10^{-4} M tolueno tirpaluose (a) ir plonuose sluoksniuose (b)

Termogravimetrinės analizės rezultatai (žr. 27a pav.) rodo, kad polimerų **32a**, **34a** ir **38a** dekompozicija prasideda esant aukštesnei kaip 400 °C, o tokia temperatūra gerokai viršija darbinės ribas. Nežymus (~2 %) masės nuostolis ties 100–200 °C priskirtinas po gryninimo likusių tirpiklių išgaravimui. Iš diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos tyrimo rezultatų (žr. 27b pav.) matyti, kad junginių **32** ir **34a** stiklėjimo temperatūros sutampa ir yra 210 °C. Ryškų junginio **38a** stiklėjimo temperatūros sumažėjimą iki 129 °C galima paaiškinti papildomų liaunų metilinių grupių prijungimu.

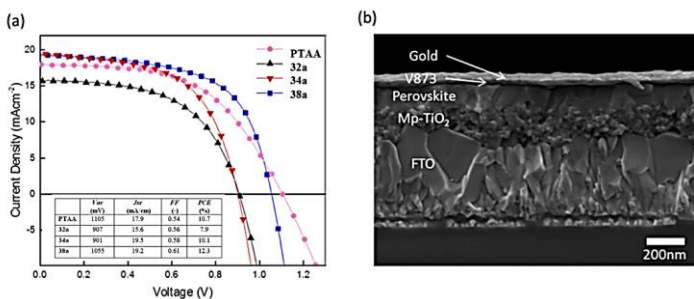
Nepaisant to, visų trijų polimerų stiklėjimo temperatūra gerokai aukštesnė nei 85 °C temperatūros limitas, kuris reikalingas praktiniam pritaikymui.



27 pav. a) Termogravimetrinės junginių **32a**, **34a** ir **38a** kreivės (kaitinimo greitis 10 °C min⁻¹) b) Diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos antrojo kaitinimo kreivės (kaitinimo greitis 10 °C min⁻¹) (Matavimus atliko dr.J.Simokaitienė Kauno technologijos universiteto Polimerų chemijos ir technologijos katedroje)

2.2.2.3. Jonizacijos potencialo matavimai ir pritaikymas saulės celėse

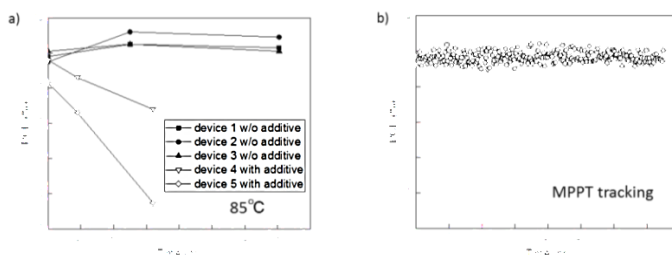
Fotoemisijos ore metodu išmatuoti junginių **32a**, **34a** ir **38a** HOMO lygmenys atitinkamai yra -5,30, -5,25 ir -5,21 eV. Šios reikšmės yra kiek mažesnės nei junginių *spiro*-OMeTAD (-5,00 eV) ir PTAA (-5,16 eV), plačiai naudojamų perovskitinėse saulės celėse. Tam, kad būtų nustatytas naujų polimerų tinkamumas perovskitinėms saulės celėms, junginiai **32a**, **34a** ir **38a** buvo išbandyti nenaudojant priedų, tokių kaip LiTFSI, tBP arba CoTFSI. Nepaisant to, kad įprastai tokie priedai gerina skylių pernašą ir laidumą, tačiau neigiamai veikia prietaisų stabilumą. Prietaiso sandara yra analogiška prieš tai aprašytai literatūroje [44].



28 pav. (a) 0.16 cm² aktyvaus ploto saulės celių, sukonstruotų naudojant PTAA, **32a**, **34a** ir **38a** kaip skylių transportines medžiagas srovės tankio-įtampos kreivės. (b) Saulės celės su 38a be priedų pjūvio SEM nuotrauka. Saulės celė sukonstruota ir išmatuota EPFL (dr. M.Saliba)

Saulės celė, sukonstruota naudojant polimerą **38a** be priedų, pasiekė 12,3 % energijos konversijos efektyvumą, esant 1055 mV atviros

grandinės įtampai, $19,2 \text{ mAcM}^{-2}$ srovės tankiui bei $0,61$ užpildymo faktoriui. Šie rezultatai yra geresni nei analogiškas prietaisas su šioje srityje plačiausiai naudojamu polimeru **PTAA** ($10,7 \%$). Nustatytos optimalios polimerų **38a** ir **PTAA** koncentracijos liejimo tirpaluose buvo atitinkamai 5 ir 10 mgmL^{-1} . Paveiksle (žr. 28b pav.) pavaizduota prietaiso su 20 nm storio **38a** skylių transportiniu sluoksniu SEM nuotrauka. Buvo nustatyta, kad liejant **38a** tirpalą toluene, pasiekiamas geresnis perovskito drėkinimas lyginant su tokiu pat **PTAA** tirpalu. Matyt, **38a** / perovskitas pasižymi geresne sąveika dėl makromolekulėje esančių dvigubųjų jungčių. Populiariūs perovskitinių saulės celių priedai, tokie kaip **LiTFSI** ir **tBP** nėra tinkami **38a** atveju. To priežastimi gali būti žemesnis minėto polimero jonizacijos potencialas ($-5,21 \text{ eV}$), lyginant su **PTAA** ($-5,16 \text{ eV}$). Geriausius rezultatus parodžiusi celė su **38a** buvo tirta nustatant terminį atsparumą. Ilgalaikis stabilumas buvo nustatytas laikant celę ant $85 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūros kaitlentės azoto atmosferoje. Paveiksle (žr. 29a pav.) pateiktas skirtingų saulės celių su **38a** stabilumas, nustatytas trumpam nutraukiant kaitinimą ir atliekant *J-V* matavimą.

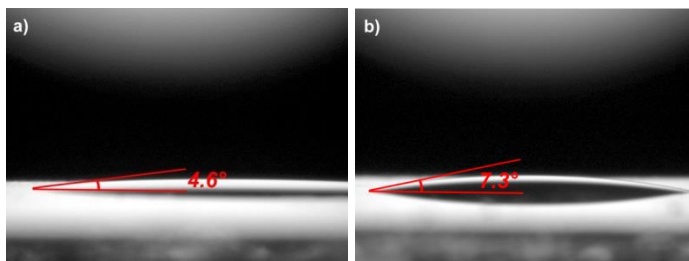


29 pav. a) Terminis trijų nepriklausomų prietaisų, panaudojant junginį **38a** be priedų ir dviejų prietaisų su priedais, stabilumas; b) bepriedžio prietaiso su **38a** maksimalios galios taško sekimas esant 1 saulės spinduliavimui. Prietaisas sukonstruotas ir išmatuotas EPFL

Duomenys rodo, kad saulės celė iš **38a** be priedų yra stabili ir $85 \text{ }^\circ\text{C}$ temperatūroje praktiškai be efektyvumo pokyčių veikia daugiau nei 140 h . Palyginimui buvo išmatuotas ir analogiškos celės su priedais efektyvumas. Priedų koncentracija pasirinkta pagal anksčiau publikuotų **PTAA** pagrindo saulės celių sandarą [45, 46]. Gautieji duomenys patvirtina, kad priedais legiruoto **38a** celė degraduoja esant $85 \text{ }^\circ\text{C}$, kas parodo neigiamą priedų įtaką. Be šio, buvo atliktas stabilumo tyrimas esant fiksuotai spinduliuotei, laikant celę azoto atmosferoje kambario temperatūroje. Priedų neturinti celė su **38a**, per 40 h tokiomis sąlygomis neparodė degradavimo požymių. Tokie rezultatai rodo, kad ilgalaikis prietaiso stabilumas labai priklauso nuo naudojamos skylių transportinės medžiagos. Svarbu pabrėžti, kad terminio stabilumo matavimai saulės celėms kol kas nėra itin dažni ir atliktas tyrimas

yra vienas iš nedaugelio [47–49], įrodančių svarbų skylių transportinių medžiagų, naudojamų be priedų, indėlių kuriant termiškai stabilias perovskitines saulės celes.

Perovskitinės saulės celės su polimerais, turinčiais 2-fenilpropenil- (**32a**, **38a**) arba 2,2-difeniletetilgrupių (**34a**) rodo gerą efektyvumą ir puikų stabilumą. Gali būti, kad tai lemia perovskito paviršiaus padengimas polimerine skylių transportine medžiaga.



30 pav. SEM nuotraukos, rodančios paviršiaus drėkinimo kampą: a) **38a**, b) **PTAA**.

SEM nuotraukose polimero lašas ant perovskito paviršiaus rodo, kad didesnius pakaitus su dvigubosiomis jungtimis turintys junginiai geriau padengia ir taip geriau apsaugo organinį / neorganinį perovskitą nei **PTAA**. Polimero **38a** atveju šis kampas yra 4,6°, kai tuo metu **PTAA** toks kampas yra didesnis 2,7° ir siekia 7,3°.

Apibendrinant galima teigti, kad trys nauji polimeriniai trifenilamino dariniai su funkcinėmis metilfeniletetil- ir difeniletetilgrupėmis buvo susintetinti ir išbandyti kaip skylių transportinės medžiagos perovskitinėse saulės celėse. Šios medžiagos veikia be priedų, o tai padeda ilgiau išlaikyti celės stabilumą. Polimeras **38a**, turintis pagrindinę poli[bis(4-fenil)-(3,5-dimetilfenil)amino] grandinę su prie jos prijungtais metilfeniletetilfragmentais, parodė 12,3 % energijos konversijos efektyvumą nenaudojant jokių priedų. Šis rezultatas geresnis nei įprastai naudojamo **PTAA** polimero atveju. Negana to, perovskitinė saulės celė su junginiu **38a** veikiant pilnai saulės radiacijai 40 valandų yra stabili, o 85 °C temperatūroje tamsoje lieka stabili ilgiau nei 140 valandų. Šie tyrimų rezultatai rodo, kad junginys **38a** yra labai patraukli skylių transportinė medžiaga itin stabilioms perovskitinėms saulės celėms.

IŠVADOS

1. Buvo ištirta 9H-karbazolo ir jo 9-pakeistų darinių sąveika su acetaldehidais, reakcijoje dalyvaujant (\pm)-kamparo sulfoninei rūgščiai ir nustatyta, kad:

- 1.1. šios reakcijos metu susiformuoja atitinkami 3,6,9-tri- arba 3,6-diariletėnilpakeisti 9*H*-karbazolo dariniai;
- 1.2. šis paprastas vieno žingsnio sintezės būdas tinka karbazolo pagrindo skylių transportinėms medžiagoms su praplėsta π -elektronų sistema sintetinti. Elektrofilinė substitucija vyksta 3-ioje ir 6-oje heterociklo padėtyse;
- 1.3. aktyvios karbazolo *NH*- grupės blokavimo / atblokavimo sintezės metodika paranki junginiams, turintiems kelis karbazolilchromoforus su trečioje ir šeštoje padėtyse feniletėnilgrupėmis praplėsta π -elektronų sistema bei karbazolų su trimis feniletėnilpakaitais 3,6 ir 9 padėtyse, gauti;
- 1.4. nauji, įprastuose organiniuose tirpikliuose tirpūs, geromis plėvėdaros savybėmis pasižymintys karbazolildariniai su diariletėnilfragmentais dėl savo gerų krūvio pernašos savybių (10^{-3} cm² /V·s esant 3.6×10^5 V/cm stiprio elektriniam laukui) yra patrauklūs kandidatai organinių optoelektronikos prietaisams konstruoti;
2. Buvo nustatyta, kad vykstant 9-alkilpakeistų 5,11-dihidroindol[3,2-*b*]- ir 10,15-dihidro-5*H*-indol-[3,2-*a*:3',2'-*c*]karbazolų sąveikai su acetaldehidais, reakcijoje dalyvaujant (\pm)-kamparo sulfoninei rūgščiai, yra gaunami atitinkamai 2,8-bis- ir 3,8,13-tris[2,2-bis(4-metoksifenil)etenil] pakeisti dariniai.
3. Susintetinti indolkarbazolai su 2,2-bis(4-metoksifenil)etenil- pakaitais yra tinkami optoelektronikai. Kietuosiuose bisfenolio Z polikarbonato tirpaluose jų skylių dreifinis judris siekia 10^{-3} cm² /V·s esant 3.6×10^5 V/cm lauko stipriui. Dėl tinkamo jonizacijos potencialo (atitinkamai 5,28 ir 5,34 eV) šie junginiai gali būti pritaikyti perovskitinėms saulės celėms konstruoti.
4. Perovskitinės saulės celės su triazatrukseno dariniu, turinčiu tris 2,2-bis(4-metoksifenil)etenil)pakaitus, energijos konversijos efektyvumas siekia 15,24 %, o tai yra artimas dydis *spiro*-OMeTAD efektyvumui (17,03 %).
5. Ištyrus trifenilamino darinių sąveiką su arilacetaldehidais, reakcijoje dalyvaujant (\pm)-kamparo sulfoninei rūgščiai buvo nustatyta, kad:
 - 5.1. vieno žingsnio elektrofilinės substitucijos reakcija vyksta tarp arilacetaldehido ir trifenilamino žiedų *p*-padėčių, išsiskiriant vandens molekulei;
 - 5.2. taikant tokį sintezės metodą, galima gauti žvaigždėškos struktūros skylių transportines medžiagas, kurių optinės, fizikocheminės bei elektrinės savybės priklauso nuo ariletėnilpakaitų skaičiaus bei prigimties;
 - 5.3. aukščiausias skylių dreifinis judris, siekiantis $0,017$ cm² V⁻¹ s⁻¹ stipriuose laukuose buvo nustatytas trifenilamino su trimis difeniletėnilpakaitais visose *para*-padėtyse atveju;
 - 5.4. naujai susintetinti žvaigždėškieji trifenilaminai gali būti pritaikyti elektrofotografiniuose fotoreceptoriuose (Al/ titanilftalocianinas/ trifenilaminas) kaip skyles transportuojantys junginiai. Išbandžius junginius

fotoreceptoriuose nustatyta, kad šie veikia geriau nei plačiai naudojamas TPD (*N,N'*-bis(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenzidinas).

6. Atlikus dibromintų trifenilaminų su šoninėmis feniletetilgrupėmis Yamamoto homopolimerizaciją, buvo nustatyta, kad:

6.1. gautieji polimerai, kurių vidutinės masinės ir santykinės molekulinės masės yra atitinkamai lygios 14400 ir 7500, gali būti panaudoti sluoksnių liejimui iš tirpalų;

6.2. dėl savo morfologinių savybių susintetintieji polimerai gali formuoti HTM sluoksnius optoelektronikos prietaisuose, nes egzistuoja stabilioje amorfinėje būsenoje ir yra termiškai atsparūs iki 400 °C;

6.3. susintetintųjų polimerų HOMO energijos lygmuo atitinka skylės transportuojančioms medžiagoms taikomus reikalavimus (-5,3 eV) – (-5,21eV);

6.4. aukščiausių energijos konversijos našumą (12,3 %) pasiekė perovskitinė saulės celė (FTO)/kompaktinis TiO₂/mezoporinis TiO₂/trijų katijonų perovskitas/HTM/Au be priedų, skylių transportui naudojant polimerą su poli[bis(4-fenil)-(3,5-dimetilfenil)amino] pagrindine grandine ir metilfeniletetilfragmentais. Šis rezultatas lenkia įprastai naudojamo poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)amino] analogiškos sandaros celės našumą (10,7 %);

6.5. feniletetilfragmentų prijungimas į polimerą lemia geresnį suderinamumą su perovskito paviršiumi ir taip apsaugo hibridinį perovskitą suteikdamas perovskitinei saulės celei stabilumo.

LITERATŪRA

1. STROHRIEGL, P., GRAZULEVICIUS, J.V., Charge-Transporting Molecular Glasses. *Adv. Mater.*, 2002, 14, 1439–1452. [https://doi.org/10.1002/1521-4095\(20021016\)14:20<1439::AID-ADMA1439>3.0.CO;2-H](https://doi.org/10.1002/1521-4095(20021016)14:20<1439::AID-ADMA1439>3.0.CO;2-H).
2. LYGAITIS, R., GETAUTIS, V., GRAZULEVICIUS, J. V., Hole-Transporting Hydrazones. *Chem. Soc. Rev.*, 2008, 37, 770–788. doi:10.1039/B702406C.
3. WEISS, D. S., ABKOWITZ, M., Advances in Organic Photoconductor Technology. *Chem. Rev.*, 2010, 110, 479. DOI: 10.1021/cr900173r.
4. SHIROTA, Y. Organic Materials for Electronic and Optoelectronic Devices. *J. Mater. Chem.*, 2000, 10, . 1–25. 10.1039/A908130E.
5. MARTINS, J. S., et al, New Class of Organic Hole-Transporting Materials Based on Xanthene Derivatives for Organic Electronic Applications, *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, 24, p. 12999–13007, 10.1021/acs.jpcc.7b02034.

6. SHIROTA, Y., KAGEYAMA, H. Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.*, 2007, 107, 4, 953–1010, DOI: 10.1021/cr050143+.
7. BORSENERGER, P. M., et al. Hole transport in 1,1-bis(di-4-tolylaminophenyl)cyclohexane. *J. Chem. Phys.*, 1991, 94, p. 8276, <https://doi.org/10.1063/1.460112>.
8. PLATER, J. M., JACKSON, T., Polyaromatic amines. Part 4: Synthesis of poly(ethynyl) linked aromatic amines. *Tetrahedron*, 2003, 59, p. 4673, [https://doi.org/10.1016/S0040-4020\(03\)00521-0](https://doi.org/10.1016/S0040-4020(03)00521-0).
9. NANDAKUMAR, M. V., VERKADE, G., One-Pot Sequential N and C Arylations: An Efficient Methodology for the Synthesis of trans 4-N,N-Diaryl Aminostilbenes. *Angew. Chem.*, 2005, 117, 3175, DOI: 10.1002/anie.200462938.
10. SHIROTA, Y., KAGEYAMA, H., Charge Carrier Transporting Molecular Materials and Their Applications in Devices. *Chem. Rev.*, 2007;107:953–1010, DOI: 10.1021/cr050143+.
11. SATHIYAN, G., et al. Review of carbazole based conjugated molecules for highly efficient organic solar cell application. *Tetrahedron Letters*, 2016; 57, 243–52, <https://doi.org/10.1016/j.tetlet.2015.12.057>.
12. WANG, H., et al. Facile Synthesis and High Performance of a New Carbazole-Based Hole-Transporting Material for Hybrid Perovskite Solar Cells. *ACS Photonics*, 2015; 2, 849–55, DOI: 10.1021/acsphotonics.5b00283.
13. GRATIA, P., et al. A Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Twin Derivative: An Efficient Hole-Transporting Material for Perovskite Solar Cells. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2015;11409–13, <https://doi.org/10.1002/anie.201504666>.
14. WANG, J., et al. A new carbazole-based hole-transporting material with low dopant content for perovskite solar cells. *Electrochimica Acta*, 2016;210:673–80, <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2016.05.203>.
15. NAJARI, A., et al. High Open-Circuit Voltage Solar Cells Based on New Thieno[3,4-c]pyrrole-4,6-dione and 2,7-Carbazole Copolymers. *Macromolecules*, 2012; 45:1833–38, DOI: 10.1021/ma202540j.
16. DUAN, L., et al. Strategies to Design Bipolar Small Molecules for OLEDs: Donor-Acceptor Structure and Non-Donor-Acceptor Structure. *Adv. Mater.*, 2011; 23,1137–44, <https://doi.org/10.1002/adma.201003816>.
17. MATULAITIS, T., et al., Synthesis and properties of bipolar derivatives of 1,3,5-triazine and carbazole. *Dyes Pigments*, 2016;127:45–58, <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2015.11.001>.
18. ZHU, W., et al. A novel family of twisted molecular luminescent materials containing carbazole unit for single-layer organic electroluminescent devices. *J. Photochem. Photobiol. A Chem.*, 2003; 154, 169–177, [https://doi.org/10.1016/S1010-6030\(02\)00325-8](https://doi.org/10.1016/S1010-6030(02)00325-8).

19. CHERPAK, V.V., et al., 3,6-Di(9-carbazolyl)-9-(2-ethylhexyl)carbazole based single-layer blue organic light emitting diodes. *Syn Metals*, 2011, 161, 1343–1346, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2011.04.035>.
20. SONNTAG, M., STROHRIEGL, P., Novel 2,7-Linked Carbazole Trimers as Model Compounds for Conjugated Carbazole Polymers. *Chem. Mater.*, 2004; 16, 4736–42, DOI: 10.1021/cm040142i.
21. MORIN, J.F, et al., Siove A. Polycarbazoles: 25 years of progress. *Macromol. Rapid Commun.*, 2005, 26, 761–78, <https://doi.org/10.1002/marc.200500096>.
22. SUNG, S.D et al. 14.8% Perovskite Solar Cells Employing Carbazole Derivatives as Hole Transporting Materials. *Chem. Commun.*, 2014, 14161–3, DOI:10.1039/C4CC06716A.
23. KANG, M.S., et al. Novel Carbazole-Based Hole-Transporting Materials with Star-Shaped Chemical Structures for Perovskite-Sensitized Solar Cells. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 22213–7, DOI: 10.1021/acsami.5b04662.
24. BUBNIENE, G., et al. Synthesis of new hole-transporting molecular glasses with pendant carbazolyl-based hydrazone moieties. *Synth. Met.*, 2009, 159, 1695–700, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.05.008>.
25. GETAUTIS, V., et al. An Efficient Scalable Synthesis of 2,3-Epoxypropyl Phenylhydrazones. *Molecules*, 2006, 11, 64–71, <https://doi.org/10.3390/11010064>.
26. BUBNIENE, G., et al., Easily functionalizable carbazole based building blocks with extended conjugated systems for optoelectronic applications. *Tetrahedron*, 2010; 66, 3199–206, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.02.086>.
27. DASKEVICIENE, M., et al. 1,3-Diphenylethenylcarbazolyl-Based Monomer for Cross-Linked Hole Transporting Layers. *Molecules*, 2015;20:9124–9138, DOI: 10.3390/molecules20059124.
28. BUCINSKAS, A., et al. Structure-property relationship of isomeric diphenylethenyl-disubstituted dimethoxycarbazoles. *RSC Adv.*, 2015, 5, 49577–89, DOI:10.1039/C5RA09161F.
29. BUBNIENE, G. et al., Easily functionalizable carbazole based building blocks with extended conjugated systems for optoelectronic applications. *Tetrahedron*, 2010, 66, 3199–206, <https://doi.org/10.1016/j.tet.2010.02.086>.
30. MATOLIUSKYTE, A., et al. Carbazole-containing enamines as charge transport materials for electrophotography. *Synthetic Metals*, 158, 2008, 462–467, <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2008.03.020>.
31. PINDUR, U., et al., Indolo[3,2-b]carbazol: Reaktionsprodukt der Umsetzung von 3,3'-Bisindolylmethan mit Orthoameisensäuretriethylester.

- Arch. Pharm.* (Weinheim), 1987, 320, 280, <https://doi.org/10.1002/ardp.19873200317>.
32. TORRES, A., REGO, L.G., Surface Effects and Adsorption of Methoxy Anchors on Hybrid Lead Iodide Perovskites: Insights for Spiro-MeOTAD Attachment. *J. Phys. Chem. C*, 2014, 118, 26947, DOI: 10.1021/jp510595s.
33. GINNARI-SATRIANI, L et al., A hydrophilic three side-chained triazatruxene as a new strong and selective G-quadruplex ligand. *Org. Biomol. Chem.*, 2009, 7, 2513, DOI:10.1039/B904723A.
34. HUANG, C.-H., et al., Enhanced Photovoltaic Response in Hydrogen-Bonded All-Organic Devices. *Org. Lett.*, 2005, 7, 3409, DOI: 10.1021/ol050966l.
35. HOFFMANN, K.J., et al., *Synth. Met.*, 2000, 113, 3944.
36. MALINAUSKAS, T., et al., Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, 7, 11107, DOI: 10.1021/am5090385.
37. BELLETETE, M., et al., Optical and Photophysical Properties of Indolocarbazole Derivatives. *J. Phys. Chem. A*, 2006, 110, 13696, DOI: 10.1021/jp066143a.
38. ALLARD, S., et al., Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs), *Angew. Chem. Int. Ed.*, 2008, 47, 4070, DOI: 10.1002/anie.200701920.
39. VERES, J., et al., Low-k Insulators as the Choice of Dielectrics in Organic Field-Effect Transistors. *Adv. Funct. Mater.*, 2003, 13, 199, <https://doi.org/10.1002/adfm.200390030>.
40. MONTRIMAS, E., et al., *Lith. J. Phys.*, 1966, 6, 569.
41. VAEZI-NEJAD, S. M., Xerographic time of flight experiment for the determination of drift mobility in high resistivity semiconductors. *Int. J. Electron.*, 1987, 62, 361; <https://doi.org/10.1080/00207218708920988>.
42. SALIBA, M., et al., A molecularly engineered hole-transporting material for efficient perovskite solar cells. *Nature Energy*, 2016, 1, 15017, <https://doi.org/10.1038/nenergy.2015.17>.
43. YANG, W. S., et al., High-performance photovoltaic perovskite layers fabricated through intramolecular exchange. *Science*, 2015, 348, 1234 – 1237, DOI: 10.1126/science.aaa9272.
44. YANG, W., et al., Poly(carboxybetaine) nanomaterials enable long circulation and prevent polymer-specific antibody production. *Nano*, 2014, 9, 10. <https://doi.org/10.1016/j.nantod.2014.02.004>.
45. MEI, A., et al., A hole-conductor-free, fully printable mesoscopic perovskite solar cell with high stability. *Science*, 2014, 345, 295-298, DOI: 10.1126/science.1254763.

46. LI, X., et al., Outdoor Performance and Stability under Elevated Temperatures and Long-Term Light Soaking of Triple-Layer Mesoporous Perovskite Photovoltaics. *Energy Technology*, 2015, 3, 551-555, <https://doi.org/10.1002/ente.201500045>.
47. BUSH, K. A., et al. Thermal and Environmental Stability of Semi-Transparent Perovskite Solar Cells for Tandems Enabled by a Solution-Processed Nanoparticle Buffer Layer and Sputtered ITO Electrode. *Adv. Mater.*, 2016, 28, 3937-3943, <https://doi.org/10.1002/adma.201505279>.
48. SONG, Y. K., et al., Energy level tuning of TPB-based hole-transporting materials for highly efficient perovskite solar cells, *Chem. Commun.*, 2014, 50, 15239-15242, DOI:10.1039/C4CC06493C
49. CHEN, W. Y., et al., Simple planar perovskite solar cells with a dopant-free benzodithiophene conjugated polymer as hole transporting material, *J Mater. Chem. C.*, 2015, 3, 10070-10073, DOI:10.1039/C5TC01856K

PUBLIKACIJŲ SĄRAŠAS

1. Malinauskas, T., Daskeviciene, M., Bubniene, G., Petrikyte, I., Raisys, S., Kazlauskas, K., Gaidelis, V., Jankauskas, V., Maldzius, R., Jursenas, S., Getautis, V. Phenylethenyl-Substituted Triphenylamines: Efficient, Easily Obtainable, and Inexpensive Hole-Transporting Materials. *Chemistry - a European Journal*, Weinheim: Wiley-VCH. 2013, vol. 19, p. 15044 –15056;
2. Matsui, T., Petrikyte, I., Malinauskas, T., Domanski, K., Daskeviciene, M., Steponaitis, M., Gratia, P., Tress, W., Correa-Baena, JP., Abate, A., Hagfeldt, A., Grätzel, M., Nazeeruddin, MK., Getautis, V., Saliba, M. Additive-free transparent triarylamine-based polymeric hole-transport materials for stable Perovskite solar cells // *ChemSusChem*. Weinheim: Wiley-VCH. ISSN: 1864-5631, eISSN: 1864-564X. 2016, vol. 9, iss. 18, p. 2567-2571;
3. Petrikytė, I.; Zimmermann, I.; Rakštys, K.; Daškevičienė, M.; Malinauskas, T.; Jankauskas, V.; Getautis, V.; Nazeeruddin, MK. Efficiency enhancement of perovskite solar cells via incorporation of phenylethenyl side arms into indolocarbazole-based hole transporting materials // *Nanoscale*. Cambridge: Royal Society of Chemistry. ISSN: 2040-3364, eISSN: 2040-3372. 2016, vol. 8, iss. 16, p. 8530-8535.

KONFERENCIJŲ PRANEŠIMAI

1. Petrikytė, I.; Tomkutė-Lukšienė, D.; Bubnienė, G.; Daškevičienė, M.; Malinauskas, T.; Jankauskas, V.; Raišys, S.; Kazlauskas, K.; Juršėnas, S.A.; Barvainienė, B.; Getautis, V. Effective carbazole-based hole transporting materials with extended conjugation. In: *Chemistry and*

- chemical technology 2017: proceedings of the international conference, April 28th, 2017, Kaunas. Kaunas: Kauno technologijos universitetas, 2017, pp. 40-40. ISSN 2538-7359.
2. Matsui, T.; Petrikytė, I.; Malinauskas, T.; Domanski, K.; Daškevičienė, M.; Steponaitis, M.; Gratia, P.; Tress, W.; Correa-Baena, J.-P.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; Getautis, V. Saliba, M. Additive-free polymeric triarylamine derivatives as hole transporting materials for stable perovskite solar cells. In: Open readings 2017: 60 scientific conference for students of physics and natural sciences, March 14-17, 2017 Vilnius, Lithuania: programme and abstracts. Vilnius: Vilnius University, 2017, pp. 235-235. ISSN 2029-4425.
 3. Matsui, T.; Petrikytė, I.; Malinauskas, T.; Domanski, K.; Daškevičienė, M.; Steponaitis, M.; Gratia, P.; Tress, W.; Correa-Baena, J.-P.; Abate, A.; Hagfeldt, A.; Graetzel, M.; Nazeeruddin, M.K.; Getautis, V.; Saliba, M. Additive-free triarylamine derivative polymeric hole transport materials for stable perovskite solar cells. In: Baltic polymer symposium 2016: Klaipeda, September 21-24, 2016: programme and abstracts. Kaunas University of Technology, Vilnius University, Klaipeda University. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2016, pp. 110110. ISBN 9786090212356.
 4. Petrikytė, I.; Zimmermann, I.; Rakštys, K.; Daškevičienė, M.; Malinauskas, T.; Jankauskas, V.; Magomedov, A.; Getautis, V. Efficiency enhancement of perovskite solar cells via incorporation of phenylethenyl side arms into indolocarbazole-based hole transporting materials. In: Chemistry and chemical technology: international conference of Lithuanian Society of Chemistry: Lithuanian Academy of Science, Vilnius, Lithuania, April 28-29, 2016: book of abstracts. Fizinių ir technologijos mokslų centras, Vilniaus universitetas, Lietuvos mokslų akademija, Kauno technologijos universitetas. [S.l.]: [s.n.], 2016, pp. 236-236. ISBN 9786099551135.
 5. Birkbajėvas, V.; Medeišienė, G.; Kazlauskienė, V.; Miškinis, J.; Tamošiūnas, R.; Urnikaitė, S.; Petrikytė, I.; Getautis, V.; Sahraoui, B. Chemical functionalization of GaN surface by self assemble monolayer of azophenylcarbazoles. In: 40-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija: programa ir pranešimų tezės, Vilnius, 2013 m. birželio 10-12 d. Vilnius: Vilniaus universiteto leidykla, 2013, pp. 97-97. ISBN 9786094592102.
 6. Urnikaitė, S.; Petrikytė, I.; Daškevičienė, M.; Malinauskas, T.; Gaidelis, V.; Maldzius, R.; Jankauskas, V.; Getautis, V. . Solution processable C60 fullerene-hydrazone dyads for optoelectronics. In: ICHMS'2009: Hydrogen Materials Science and Chemistry Carbon

Nanomaterials: XI International Conference, 25-31 August, Yalta, Ukraine. Kiev: AHEU, 2009, pp. 710-711.

INFORMACIJA APIE AUTORE

Ieva Petrikytė-Valionienė gimė 1989 m. sausio 17 d. Šakių r. Voverių k.
El. paštas: ieva_petrikyte@yahoo.com

Išsilavinimas:

1995–2003 Voverių pagrindinė mokykla
2003–2007 Vidurinis išsilavinimas Šakių “Žiburio” gimnazijoje
2007–2011 Taikomosios chemijos bakalauro studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
2011–2013 Chemijos inžinerijos magistrantūros studijos Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakultete
2013–2017 Chemijos doktorantūros studijos Kauno technologijos universiteto Organinės chemijos katedroje

PADĖKA

Dėkoju darbo vadovui prof. dr. Vytautui Getaučiui bei konsultantei dr. Marytei Daškevičienei už pagalbą, kantrybę, galybę idėjų ir praktinių patarimų, o labiausiai – už sukurtą atmosferą, kurioje buvo gera.

Visiems mokslininkams, prisidėjusiems prie mano darbo, noriu padėkoti už Jūsų atliktus tyrimus.

Ypatingą padėką skiriu visiems, kurie kartu su manimi studijavo chemiją ir dirbo laboratorijoje. Vertinu patirtį, įgytą Jūsų dėka.

Savo artimiesiems esu dėkinga už kantrybę, kurios prirėkė mano per ilgus mano studijų metus.

Mylimam vyrui dėkoju už tai, kad niekas nepasikeitė.

ABSTRACT

The main aim of this work is the synthesis and characterization of effective hole transporting materials with π -conjugation extended *via* phenylethenyl moieties for semiconductive devices.

The tasks proposed for the achievement of the above stated aims are as follows:

1. Synthesis and investigation of effective hole transporting carbazole-based small molecules with π -conjugation extended *via* phenylethenyl moieties.
2. Synthesis and investigation of effective hole transporting triphenylamine-based small molecules with π -conjugation extended *via* phenylethenyl moieties.

3. Synthesis and investigation of effective hole transporting triphenylamine-based polymers with π -conjugation extended *via* phenylethenyl moieties.

Scientific novelty: A series of novel carbazole based derivatives possessing diarylethenyl fragments have been synthesized and investigated. This is the first report dealing with the interaction of diphenylacetaldehyde and its dimethoxy analogous with C-unsubstituted carbazole derivatives. The neat films of these carbazole-based derivatives wet-casted in ambient conditions exhibited high drift mobilities in strong electric fields ($>10^{-3} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at $3.6 \times 10^5 \text{ V cm}^{-1}$). Commercially available and the relative cheapness of the starting materials, simple synthetic method, number of sites available for easy functionalization and covalent linking to other molecules, good charge drift mobility, solubility in common organic solvents and glass-forming properties make these compounds attractive for optoelectronic applications, and also as promising building blocks for the construction of more complex low-molecular-weight or polymeric materials.

A rapid and efficient synthesis of novel indolocarbazole-based two-dimensional hole transporting materials (HTMs), comprising electron-rich methoxy substituents in phenylethenyl-engineered side arms was demonstrated. The HTMs were obtained in three scalable synthetic steps, offering potentially much lower production costs in comparison with the most widely used *spiro*-OMeTAD. Remarkable power conversion efficiency (PCE) of 15.24% was achieved using 3,8,13-tris[2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethenyl]-5,10,15-triethyl-10,15-dihydro-5*H*-indole-[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazole as a hole transporting material and compositive perovskite as absorber, which is on par with that of *spiro*-OMeTAD (17.03%).

A simple one step synthesis method to obtain solution processable star-shaped charge transporting materials with a triphenylamine core and a varying number of different phenylethenyl sidearms from commercially available and relatively inexpensive starting materials was proposed. Substitutions in the phenylethenyl fragment could noticeably influence HTMs glass transition temperatures and the tendency to crystallize. By structurally modifying the sidearms, one can also significantly influence the size of the π -conjugated system, energy levels, and the way molecules pack in the solid state. Optical measurements revealed that increasing the number of the side arms effectively suppressed intramolecular motions of the TPA core in the solution, whereas in the solid state it facilitated an exciton migration *via* the dense sidearm network formed. In turn, this dense network enables charges to move more rapidly through the HTM layer, resulting in very good charge drift mobilities of up to $0.017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ in strong electric fields. New polymeric triarylamine derivatives with methyl phenylethenyl and diphenylethenyl functional groups were synthesized and used as HTMs for the perovskite solar cells (PSC) construction. These materials work

without any additives, which the study showed to be particularly detrimental for PSC stability. Polymer containing poly[bis(4-phenyl)(3,5-dimethylphenyl)amine] main chain with methyl phenylethenyl fragments attached to it, demonstrates a PCE of 12.3% without any additives, which is better than the usually used poly-[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine]. Furthermore, research showed stable PSCs with **38** under full sun illumination for around 40 h, and under elevated temperature (85 °C) in the dark for more than 140 h. These results indicate that this polymer is a very attractive HTM for highly stable PSCs. More generally, this finding is very promising towards the prospect of commercializing PSCs, because with the astonishing rise in efficiency, the next big step is to demonstrate the stability of the PSCs under industrially compatible stress tests.

The main statements of the doctoral dissertation are:

1. The newly synthesized organic solution processability, film-forming carbazole based derivatives possessing diarylethenyl fragments are applicable as semiconducting materials in optoelectronic devices, particularly in the perovskite solar cells.
2. By a simple one step synthesis method, obtainable star-shaped charge transporting materials with a triphenylamine core and a varying number of different phenylethenyl side arms are solution processable semiconducting materials with extremely high hole mobilities.
3. New polymers, containing poly[bis(4-phenyl)(3,5dimethylphenyl)amine] main chain with phenylethenyl fragments attached to it, exhibiting high thermal stability and high charge mobility, are applicable as hole transporting materials for highly stable perovskite solar cells.

CONCLUSIONS

1. Interaction of 9*H*-carbazole and its 9-substituted derivatives with acetaldehydes in the presence of (±)-camphorsulfonic acid as a catalyst was studied. It has been found that:
 - 1.1. The corresponding 3,6,9-tri or 3,6-diarylethenyl substituted derivatives of 9*H*-carbazole are formed during this reaction.
 - 1.2. This simple one-step synthesis method has been demonstrated to be suitable for the synthesis of carbazole-based charge transporting materials with the extended π -conjugated system in the case of one carbazole chromophore. In addition, electrophilic substitution takes place at the 3rd and 6th positions.

1.3. The investigation of the synthetic routes for the preparation of carbazole-based charge transporting materials with the extended π -conjugated system has revealed the necessity of protection-deprotection methodology at the *N*(9)-position in carbazole in the case of several carbazole chromophores participating in the reaction and electrophilic substitution taking place at the 3rd, 6th, and 9th positions.

1.4. The novel organic solution-processable, film-forming carbazole-based derivatives possessing diarylethenyl fragments are attractive for optoelectronic applications, owing to their high hole drift mobility exceeding $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at $3.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ electric field under ambient conditions.

2. Investigation of the interaction of 9-substituted derivatives of 5,11-dihydroindolo[3,2-*b*]- and 10,15-dihydro-5*H*-indolo-[3,2-*a*:3',2'-*c*]carbazoles with acetaldehydes in the presence of (\pm)-camphorsulfonic acid as a catalyst has revealed that the corresponding 2,8-bis- and 3,8,13-tris[2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethenyl] derivatives form during this reaction.

3. The synthesized indolecarbazole-based derivatives with 2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethenyl substituents at the 2,8- or 3,8,13-positions are attractive for optoelectronic applications. Hole drift mobilities of their solid solutions in bisphenol Z polycarbonate reach $10^{-3} \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ at $3.6 \times 10^5 \text{ V/cm}$ electric field under ambient conditions. The ionization potentials of the hole transporting materials are 5.28 eV and 5.34 eV, respectively, and thus make them suitable for application in perovskite solar cells.

4. Remarkable power conversion efficiency of 15.24% was achieved using the indolecarbazole-based derivative, containing triazatruxene as a central linking fragment and three equivalent 2,2-bis(4-methoxyphenyl)ethenyl side arms, as hole transporting material and composite perovskite as absorber, which is on a par with that of spiro-OMeTAD (17.03%).

5. Interaction of triphenylamine with arylacetaldehydes in the presence of (\pm)-camphorsulfonic acid as a catalyst was studied. It has been found that:

5.1. Facile one-step electrophilic substitution reaction takes place between arylacetaldehyde and any of the triphenylamine rings with the subsequent loss of water molecules.

5.2. This simple method enables synthesis of star-shaped charge transporting materials whose optical, physicochemical and electrical properties depend on the number of arylethenyl substituents and their nature.

5.3. The highest hole mobility, reaching up to $0.017 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ at strong electric fields, was observed for the derivative of triphenylamine, possessing the diphenylethenyl substituent at all para-positions.

5.4. The newly synthesized star-shaped charge transporting materials are applicable as semiconducting materials in electrophotographic photoreceptors (Al/titanyl phthalocyanine/star-shaped triphenylamine-based charge

transporting material). The organic photoreceptor devices were constructed using these materials. Their test results have demonstrated that novel materials outperform the well-known hole transporting material TPD.

6. Dibrominated triphenylamines with phenylethenyl side groups can be used successfully in the reductive Yamamoto homopolymerization. It has been found that:

6.1. The corresponding solution-processable polymers with weight and number-average molecular mass reaching 14400 and 7500, respectively, are formed during this reaction.

6.2. The molecular structure of the synthesized polymers allows them to exist in a stable amorphous state with high thermal stability (decomposition starts at temperatures above 400 °C), which is desired to form uniform HTM films in optoelectronic devices.

6.3. HOMO energy levels of the synthesized polymers are in the range of (-5.3 eV)-(-5.21eV) and are favourable for the hole transport.

6.4. The highest power conversion efficiency (12.3%) of perovskite solar cells (FTO)/compact TiO₂/mesoporous TiO₂/triple cation perovskite/HTM/Au) without any additives has been observed for the polymer containing poly[bis(4-phenyl)-(3,5-dimethylphenyl)amine] main chain with methyl phenylethenyl fragments attached to it. This result is better than the one for the well investigated and usually used poly[bis(4-phenyl)(2,4,6-trimethylphenyl)amine] (10.7%).

6.5. Introduction of phenylethenyl fragments into the structure of polymers has been shown to determine better compatibility with the perovskite surface and protect hybrid organic-inorganic perovskite to give highly stable PSCs.

UDK 547.759+547.551+61.315.59] (043.3)

SL344. 2018-10-26, 3,75 leidyb. apsk. I. Tiražas 50 egz.

Išleido Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, 44249
Kaunas

Spausdino leidyklos „Technologija“ spaustuvė, Studentų g. 54, 51424
Kaunas