



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Naujų organinių puslaidininkių su amidinėmis ir reaktingomis
funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas**

Baigiamasis magistro projektas

Greta Plančiūnaitė

Projekto autorė

Doc. Dr. Tadas Malinauskas

Vadovas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Naujų organinių puslaidininkių su amidinėmis ir reaktingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Greta Plančiūnaitė

Projekto autorė

doc. Dr. Tadas Malinauskas

Vadovas

v.m.d. Dalius Gudeika

Recenzentas

Kaunas, 2019



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Greta Plančiūnaitė

Naujų organinių puslaidininkių su amidinėmis ir reakingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad mano, Greta Plančiūnaitė, baigiamasis projektas tema „Naujų organinių puslaidininkių su amidinėmis ir reakingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas“ yra parašytas visiškai savarankiškai ir visi pateikti duomenys ar tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti sąžiningai. Šiame darbe nei viena dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar internetinių šaltinių, visos kitų šaltinių tiesioginės ir netiesioginės citatos nurodytos literatūros nuorodose. Įstatymų nenumatytų piniginių sumų už šį darbą niekam nesu mokėjęs.

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

(vardą ir pavardę įrašyti ranka)

(parašas)

Plančiūnaitė, Greta. Naujų organinių puslaidininkų su amidinėmis ir reakingomis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas. Magistro baigiamasis projektas / vadovas doc. dr. Tadas Malinauskas; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

Studijų kryptis ir sritis (studijų krypčių grupė): chemija, fiziniai mokslai.

Reikšminiai žodžiai: *perovskitas, saulės elementai, organiniai puslaidininkiai, teigiamus krūvininkus pernešantys junginiai.*

Kaunas, 2019. 63 p.

Santrauka

Dėl augančio energijos poreikio ir globalinių klimato pokyčių yra ieškoma naujų alternatyvių energijos šaltinių, kurie leistų ne tik užtikrinti energijos tiekimą, bet ir spręstų šiuo metu aktualias aplinkosaugines problemas. Vienas tokių šaltinių yra saulės išspinduliuojama energija, kuri į elektros energiją konvertuojama naudojant saulės elementus. Perovskitiniai saulės elementai pastaruoju metu sulaukia daug dėmesio dėl greitai augančio našumo, lengvų ir prieinamų gamybos metodų bei nedidelių medžiagų sąnaudų. Tačiau tokios celės dėl naudojamų legirantų pasižymi mažu stabilumu, o gaunamas našumas vis dar nėra pakankamas siekiant varžytis su komerciniais silicio elementais, todėl daugelio mokslininkų dėmesys yra sutelkiamas į naujų priedų nereikalaujančių skyles transportuojančių junginių sintezę ir tyrimus.

Šio darbo tikslas yra susintetinti ir ištirti naujus teigiamus krūvininkus transportuojančius junginius, kuriems dėl savo molekulinės struktūros nereikėtų papildomų priedų konstruojant saulės elementus. Junginių sintezei pasirinktas trifenilamino centrinis fragmentas, kuris pasižymi tinkamomis morfologinėmis, elektroninėmis ir optinėmis savybėmis, be to, sužadintoje būsenoje tokios molekulės tampa plokščios ir lengvai agreguoja. Prie molekulės prijungta papildoma amidinė funkcinė grupė, gali sudaryti vandenilinius ryšius, kurie padeda formuoti savitvarkėms struktūroms. Šio darbo metu susintetintus junginius galima susikirstyti į dvi grupes: pirmoji – junginiai, turintys nuo centrinio fragmento atitrauktą amidinę grupę, antroji – junginiai, turintys amidinę ir reakingąsias funkcines grupes. Antroji junginių grupė geba ne tik formuoti silpnas sąveikas tarp molekulių ir sudaryti savitvarkes struktūras, bet dėl reakingų grupių, geba ir polimerizuotis.

Susintetintų junginių struktūros buvo įrodytos branduolių magnetinio rezonanso ir elementinės analizės metodais, o jų gebėjimas formuoti tvarkingas struktūras – elektromagnetinės spinduliuotės absorbcijos spektrų dinamikomis. Taip pat buvo atlikti terminiai bei fotoelektriniai tyrimai, o su junginiais turinčiais reakingąsias grupes fotopolimerizacijos tyrimai.

Termogravimetrinė analizė parodė, jog visi tirti junginiai yra gana stabilūs, jų terminės degradacijos temperatūra yra apie 300 °C. Junginiai **5**, **10** ir **16** pasižymi PSC kontravimui tinkamu jonizacijos potencialu, o UV absorbcijos dinamikos parodė, jog šie junginiai gali formuoti savitvarkes struktūras veikiant juos šviesa.

Planciunaite, Greta. Synthesis and Investigation of New Organic Semiconductors with Amide and Reactive Functional Groups. Master's Final Degree Project / supervisor assoc. prof. Tadas Malinauskas; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

Study field and area (study field group): Chemistry, Physical Sciences.

Keywords: *Perovskite Solar Cell, Organic Semiconductor, Perovskite, Hole Transporting Materials.*

Kaunas, 2019. 63 pages.

Summary

The increasing greenhouse gas emissions and pollution are the main issues caused by the growing consumption of fossil fuels. Therefore, it is of utmost importance to find a new and environmentally friendly way to produce energy. One of the renewable and clean sources is solar radiation which can be converted into electricity via solar cells. Due to their simple manufacturing and good performance perovskite solar cells (PSC) are one of the most promising photovoltaic devices. In PSC hole transporting layer plays an important role in increasing power conversion efficiency (PCE). Most of the hole transporting materials (HTMs) are characterized by low conductivity and for this reason require oxidative additives which help to improve PSC efficiency. However, using aforementioned additives generate many problems, in particular lower device stability.

Many researchers are investigating new dopant-free organic HTMs which could be used in PSC without additives and maintain high PCE. In the literature triphenylamine derivatives with amide moiety is mentioned as new HTMs which could boost their conductivity of carriers. The chemical structure of these molecules allows for the molecule to self-assemble into ordered supramolecular architectures under the light irradiation. Weak interactions in these structures are sufficient to hold the structure together in solution but break when films are manufactured by spin-coating.

In this work four new triphenylamine-based compounds with amide functional group have been synthesized and their optical, thermal and photophysical properties investigated. Compounds **16** and **18**, containing reactive vinylbenzyloxy moieties, have been studied for their ability to form covalent bonds under the visible light or UV irradiation. Studies has revealed that materials **5**, **10** and **16** have appropriate solid state ionization potential and demonstrate the promising self-assembly related UV/Vis/NIR absorption dynamics under irradiation by UV and visible light.

Turinys

Santrumpų sąrašas	7
Įvadas	9
1. Literatūros apžvalga	10
1.1. Perovskitas ir PSC	10
1.2. Teigiamus krūvininkus pernešantys junginiai	11
1.3. Savitvarka	20
1.4. Fotopolimerizacija	23
1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas	24
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	26
2.1. Aparatūra	26
2.2. Medžiagos	27
2.3. Eksperimentų aprašymas	28
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas	39
3.1. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, ir acetamido funkcinę grupę, sintezė	39
3.2. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, ir acetamido funkcinės grupės, terminės savybės	42
3.3. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, ir acetamido funkcinės grupės, fotoelektrinės savybės	43
3.4. Susintetintų junginių optinės savybės	44
3.5. Saulės elementų charakteristikos	46
3.6. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, amidinę ir reakingąsias grupes, sintezė	47
3.7. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingąsias grupes, terminės savybės	52
3.8. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingąsias grupes, fotoelektrinės savybės	54
3.9. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingąsias grupes, optinės savybės	54
3.10. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingąsias grupes, fotopolimerizacija	55
Išvados	58
Literatūros sąrašas	60

Santrumpų ir terminų sąrašas

- AFM – atominės jėgos mikroskopas
- BMR – branduolių magnetinis rezonansas
- DMF – *N,N*-dimetilformamida
- DMSO- d_6 – deuteriuotas dimetilsulfoksidas
- DSK – diferencinė skenuojamoji kalorimetrija
- DSSC – dažiklio sensibilizuota saulės celė
- FK102 – tris(2-(1H-pirazol-1-il)piridin)cobalto (II) di[heksafluorofosfatas]
- FK209 – tris(2-(1H-pirazol-1-il)-4-*tert*-butilpiridin) cobalto (III) tri[bis(trifluorometan)sulfonimidas]
- FTO – fluoru legiruotas alavo oksidas
- HOMO – aukščiausia užpildyta molekulinė orbitalė
- HTM – skyles transportuojanti medžiaga
- HTM – skyles transportuojantis sluoksnis
- NBS – *N*-bromosukcinimidas
- NIR – artimoji infraraudonoji spinduliuotė
- NaOt-Bu – natrio *tert*-butoksidas
- I_p – jonizacijos potencialas
- PCE – saulės celės efektyvumas
- PSC – perovskitinė saulės celė
- P(*t*-Bu) $_3$ – tri-*tert*-butylfosfinas
- p*-TSA – *p*-Tolueno sulfonė rūgštis
- RŠ – regimoji šviesa
- spiro-MeOTAD – 2,2',7,7'-tetrakis-(*N,N*-di-*p*-metoksifenilaminas)-9,9'-spirofluorenas
- [(*t*-Bu) $_3$ PH]BF $_4$ – tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluorboratas
- SEM – skenuojančioji elektroninė mikroskopija
- TCE – 1,1',2,2'-tetrachlorešanas
- THF – tetrahidrofuranas
- THF- d_8 – deuteriuotas tetrahidrofurana

TGA – termogravimetrinė analizė

TMSA – trimetilsililacetatas

Xphos Pd G2 – chloro(2-dicicloheksilfosfino-2',4',6'-triisopropil-1,1'-bifenil)[2-(2'-amino-1,1'-bifenil)]paladis(II)

UV – ultravioletiniai spinduliai

Ivadas

Spartus šiuolaikinis gyvenimo tempas lemia didelį elektros energijos poreikį. Vartojant iš iškastinio kuro gaunamą energiją, buvo prieita prie globalių problemų, tokių kaip klimato kaita, oro užterštumo didėjimas bei iškastinio kuro išteklių mažėjimas. Šiuo metu užfiksuojama vis daugiau temperatūros ir kritulių ekstremumų, kuriuos sukelia globali klimato kaita nulemta didelių naftos degimo produkto – anglies dioksido – kiekio atmosferoje. Todėl yra stengiamasi atsigręžti į patvarius ir neišsenkančius alternatyvius energijos šaltinius, kurie neturėtų aplinkos ir leistų mums užsitikrinti nenutrūkstamą elektros ir šilumos energijų tiekimą.

Vienas patikimiausių ir stabiliausių alternatyvių energijos šaltinių yra saulės energija. Saulės energiją į elektros energiją galima konvertuoti naudojant saulės elementus. Tačiau šiuo metu naudojami saulės elementai yra mažai veiksmingi. Plačiausiai žinomi ir komercializuotoms silicio saulės celėms būdingas tik 15 – 17 % našumas, todėl daug saulės energijos yra nepanaudojama. Be to, šie elementai susiduria su daug gamybos problemų: saulės celėms pagaminti reikia ypač gryno silicio, taip pat gryninimo procese reikalingos ypač aukštos temperatūros, todėl gaminant elementą yra sucartojama labai daug elektros energijos ir kitų išteklių, o tai lemia didelę silicio saulės elemento kainą.

Dėl visų prieš tai išvardintų priežasčių mokslininkų bendruomenė sparčiai dirba ieškodama naujų ir patikimesnių metodų, kaip užtikrinti saulės energijos įsisavinimą. Šiuo metu vienomis perspektyviausių yra laikomos perovskitinės saulės celės (PSC), kurias sudaro ploni skirtingas funkcijas atliekančių medžiagų sluoksniai. Perovskito panaudojimas saulės elementams konstruoti pirmą kartą minimas 2009 metais ir tuo metu įrenginio našumas siekė vos 4 % [1], tačiau perovskito ir jo celių teikiami privalumai – platus perovskito absorbcijos spektras ir lengva sintezė, taip pat paprasta PSC gamyba – skatino mokslininkus atlikti tolimesnius tyrinėjimus šioje srityje ir šiuo metu pasiektas 24,2 % našumas [2]. Tyrinėjant PSC buvo išsiaiškinta, jog didelė įtaką celės našumui, kokybei ir stabilumui daro teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos.

Darbo tikslas

Susintetinti naujas teigiamus krūvininkus transportuojančias medžiagas turinčias trifenilamino centrinį fragmentą ir amidines funkcines grupes ir ištirti jų optines ir fotofizikines savybes bei galimybę panaudoti gaminant perovskitines saulės celes.

Darbo uždaviniai:

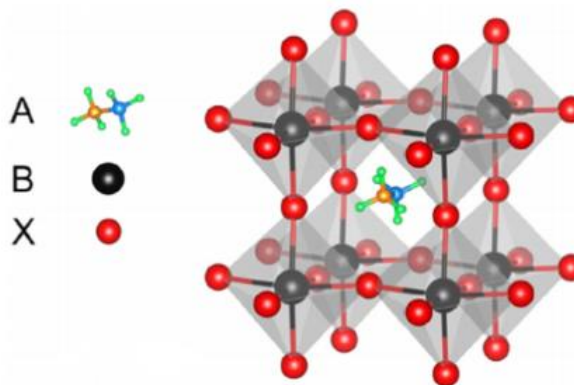
1. susintetinti skyles transportuojančias medžiagas, turinčias amidines funkcines grupes;
2. susintetinti skyles transportuojančius junginius, turinčius amidines bei reakingas funkcines grupes, ir atlikti fotopolimerizaciją;
3. ištirti susintetintų junginių optines, terimines ir fotofizikines savybės;
4. iš gautų tyrimų rezultatų preliminariai nustatyti, ar junginiai yra tinkami perovskitinėms saulės celėms konstruoti.

1. Literatūros apžvalga

1.1. Perovskitas ir PSC

Perovskito pavadinimas naudojamas apibūdinti medžiagas, turinčias tokią pačią kristalinę gardelę (**1 pav.**) kaip mineralas, kurį sudaro kalcis, titanas ir deguonis (CaTiO_3), ir bendrąją struktūrinę formulę ABX_3 , kur A ir B yra skirtingo dydžio katijonai (A didesnis už B), o X yra anijonas (dažniausiai deguonies jonas). Priklausomai nuo perovskitą sudarančių komponentų, skiriasi ir perovskito pritaikymo galimybės. Perovskitinėms saulės celėms (PSC) konstruoti naudojamus perovskitus dažniausiai sudaro šie jonai:

- A gali būti organinis divalentis katijonas – dažniausiai metilamonio CH_3NH_4^+ (MA) arba formamidino $\text{CH}_3(\text{NH}_2)_2^+$ (FA) jonai;
- B – metalų divalenti katijonai – Pb^{2+} arba Sn^{2+} ;
- X – halogenidų vienvalečiai anijonai – Cl^- , Br^- arba I^- .



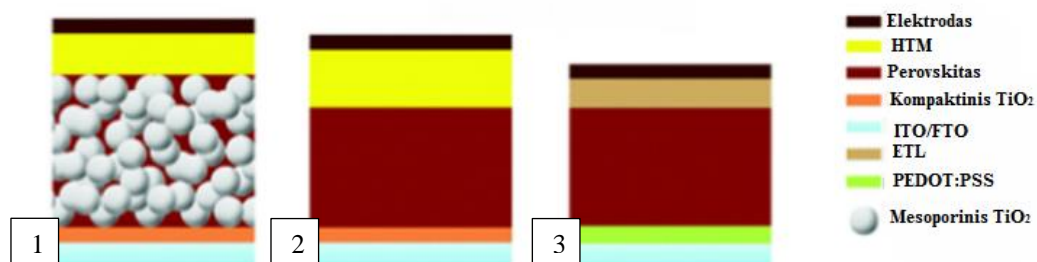
1 pav. Perovskito kristalinė struktūra [3]

Buvo pastebėta, jog perovskitas, sudarytas iš MA, FA arba Cs kationų, švino arba alavo katijonų bei halogenido anijono pasižymi plačiu absorbcijos spektru ir geromis puslaidininkinėmis savybėmis, tokiomis kaip didelis absorbcijos koeficientas, aukštas krūvininkų judris, ilga krūvininko gyvavimo trukmė ir didelis krūvininko difuzijos spindulys [3]. Pirmoji publikacija apie perovskito panaudojimą saulės elementų konstravime buvo paskelbta 2009 metais. T. Miyasaka mokslinė grupė pirmoji sukonstravo saulės elementą, kuriame kaip šviesą absorbuojantis sluoksnis buvo panaudotas metilamonio švino jodidas ($\text{CH}_3\text{NH}_4\text{PbI}_3$), gautas 3,81 % [1] energijos konversijos efektyvumas (PCE). Siekiant padidinti saulės elemento stabilumą ir ilgaamžiškumą, skystas elektrolitas buvo pakeistas amorfiniu kieto būvio elektronų transportuojančia medžiaga (HTM, angl. Hole Transporting Material). Išbandžius spiro-MeOTAD medžiagą, buvo gautas 9,7 % [4] našumas. Didelis mokslininkų susidomėjimas perovskitinėmis saulės celėmis lėmė, kad per pastaruosius dešimt metų perovskitinių saulės elementų PCE buvo pagerintas iki 24,2 %. [2]

PSC sudaro skirtingas funkcijas atliekančių medžiagų sluoksniai, kurių energetiniai lygmenys tarpusavyje yra suderinti:

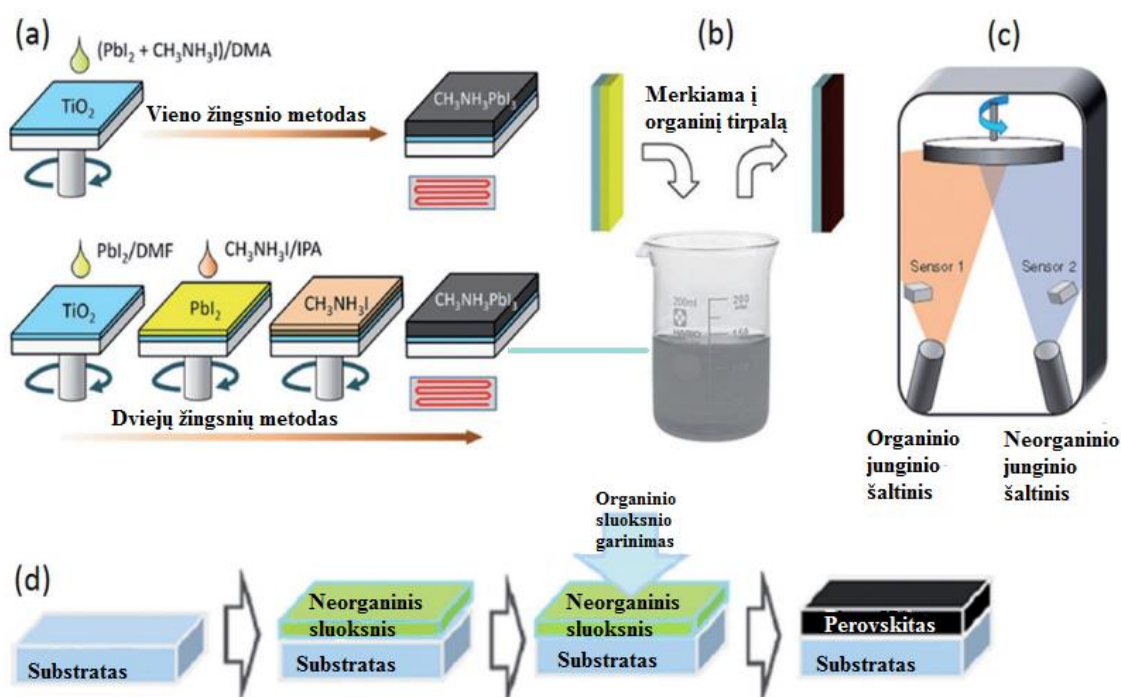
- skaidrus anodas – laidus oksidas – dažniausiai naudojamas fluoru legiruotas alavo oksidas (FTO) arba indžio alavo oksidas (ITO);
- *n*-tipo puslaidininkis – elektronų transportuojantis sluoksnis (angl. Electron Transporting Layer – ETL) – TiO_2 ;

- šviesą absorbuojantis sluoksnis – perovskitas;
- *p*-tipo puslaidininkis – skyles transportuojantis sluoksnis (angl. Holes Transporting Layer – HTL);
- katodas – Au arba Ag.



2 pav. PSC struktūra: 1 mezoporinės, o 2 planarinės ir 3 invertuota planarinė [3]

PSC mokslininkų dėmesį patraukė dėl patogių ir nesudėtingų gamybos technologijų, kurios leistų juos lengvai komercializuoti. (3 pav.) Perovskito plėvelė gali būti liejama iš jau paruošto tirpalo (vieno žingsnio metodas, **a viršuje**) arba pirmiausiai nusodinant neorganinio PbI_2 sluoksnį, ant kurios liejamas organinis metilamonio sluoksnis (dviejų žingsnių metodas, **a apačioje**). Taip pat komponentus (neorganinius ir organinius) galima užgarinti ant substrato (**c**) arba pasirinkti mišrius metodus, kai išliejus neorganinį sluoksnį ant substrato, jis merkiamas į paruoštą organinį tirpalą (**b**) arba organinis komponentas yra užgaminamas (**d**).



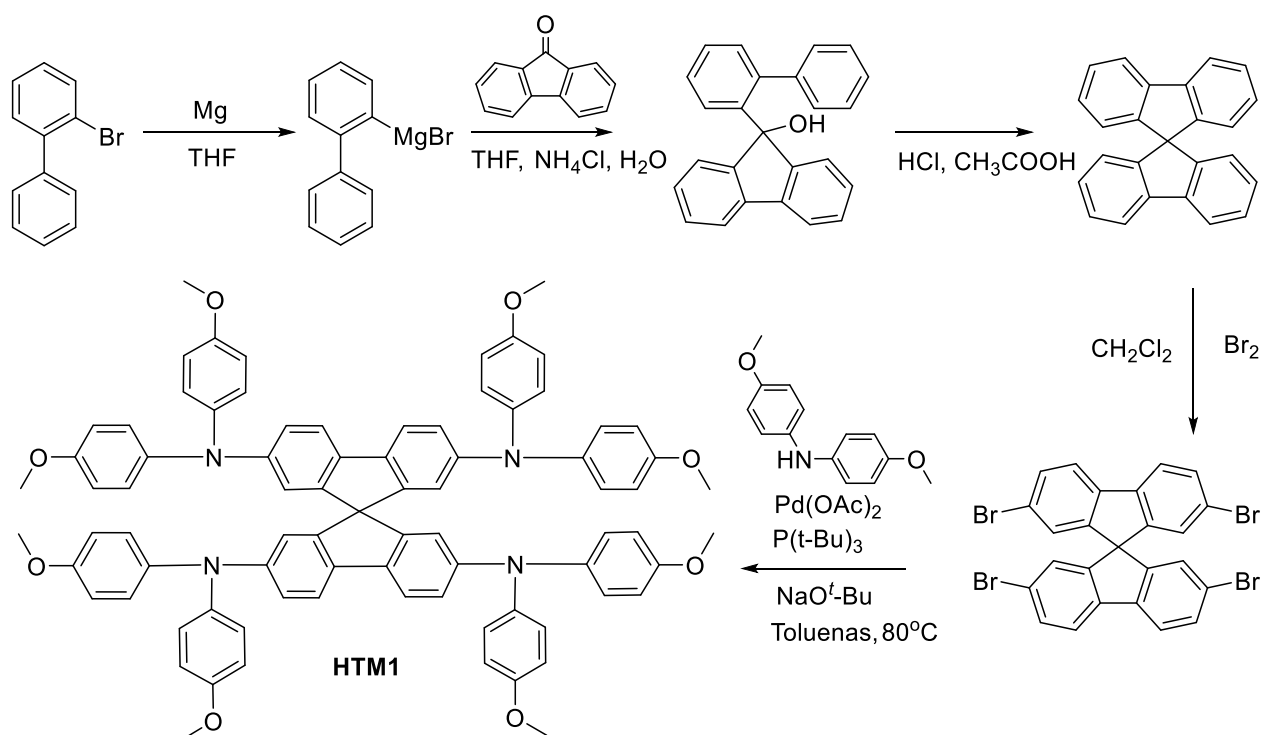
3 pav. PSC gamybos metodai [5]

1.2. Teigiamus krūvininkus pernešantys junginiai

Teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos (HTM) – tai elektrodonorinės medžiagos, kurios atlieka svarbų vaidmenį gerinant PSC įrenginių našumą ir stabilumą. Pagrindinė HTM funkcija – pernešti teigiamus krūvininkus nuo perovskito iki katodo. Šie junginiai turi pasižymėti pakankamai

aukšta stiklėjimo temperatūra, geru tirpumu organiniuose tirpikliuose, maža absorbcija regimosios šviesos srityje, tinkamu jonizacijos potencialu, geru dreifiniu judriu ir geru elektrocheminiu bei terminiu stabilumu. HTM sluoksnio storis PSC įrenginyje yra 30 – 300 nm. HTMs ne tik pasižymi teigiamų krūvininkų laidumu, bet ir blokuoja neigiamų krūvininkų tekėjimą katodo link, taip mažindamos rekombinacijų tikimybę ir gerindamos užpildymo faktoriaus (FF) rodiklį, o taip pat ir įrenginio našumą.

Šiuo metu geriausius rezultatus pavyko pasiekti naudojant mažamolekulinį HTM – 2,2',7,7',-tetrakis-(*N,N*-dimetoksifenilamino)-9,9'-spirofluoreną (Spiro-MeOTAD) **HTM1**, kuris naudojamas kaip standartas kitų HTM savybėms palyginti. **HTM1** gaunamas daugiapakopės sintezės metu, tam reikalingi brangūs paladžio katalizatoriai ir sudėtingos reakcijų sąlygos (**1.1. schema**). Dėl sudėtingos ir brangios sintezės bei gryninimo proceso, suminė produkto išeiga nesiekia 50 %.

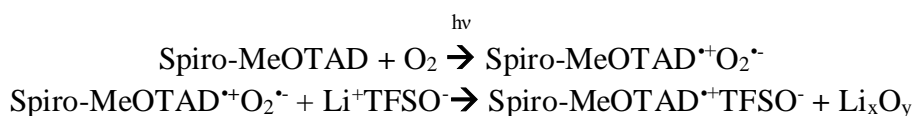


1.1. schema. HTM1 daugiapakopė sintezė

1.2.1. Teigiamus krūvininkus transportuojančių junginių priedai

Siekiant pagerinti mažamolekulinių HTM savybes ir kartu pagerinti saulės elemento našumą, yra naudojami įvairūs priedai. Legiravimui dažniausiai naudojami ličio-bis(trifluoretanosulfanil)imidas (Li-TFSI), kobalto kompleksiniai junginiai (FK209 arba FK212), kurie naudojami HTM oksidavimui, ir 4-tert-butilpiridinas (*t*-BP), kuris naudojamas sluoksnio savybėms gerinti.

Išsamiausiai išnagrinėtas priedų poveikis ir mechanizmas sistemoje su plačiausiai žinomu spiro-MeOTAD [6]. Li-TFSI druska tiesiogiai neoksiduoja spiro-MeOTAD, tačiau skatina organinio junginio ir deguonies oksidacijos reakciją, kuriai reikalingos papildomos sąlygos – šviesa. Taip pat reakcijos metu susidaręs TFSI⁻ jonas stabilizuoja spiro-MeOTAD kationradikalą:



Oksidacijos reakcijose naudojamas atmosferinis deguonis, todėl yra sunku sukontroliuoti ir atkartoti procesą – kas kartą gali susidaryti skirtingi kiekiai oksiduoto HTM.

Kobalto kompleksinis junginys FK209, naudojamas kaip priedas spiro-MeOTAD, padidina atviros grandinės įtampa (V_{oc}) bei sumažina krūvininkų rekombinacijų kiekį bei mažina spiro-MeOTAD Fermi lygmenį. 2017 metais publikuotas tyrimas, kuriame palyginti skirtingų leringantų poveikiai spiro-MeOTAD. Nustatyta, jog geriausias rezultatus galima gauti naudojant du priedus Li-TFSI ir FK209 kartu (**1 lentelė**) [7].

1 lentelė. Skirtingų priedų įtaka spiro-MeOTAD savybėms [7]

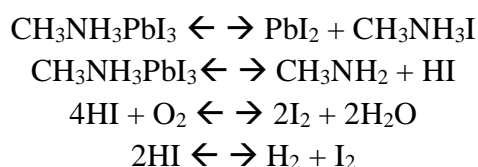
Junginys/priedas	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
Grynas Spiro-MeOTAD	19,05	1,02	26,9	5,3
Spiro-MeOTAD/Li-TFSI	20,18	1,08	60,9	13,9
Spiro-MeOTAD/FK209	20,08	1,07	59,6	12,8
Spiro-MeOTAD/Li-TFSI/FK209	21,13	1,09	70,3	16,4

Laikui bėgant tokie priedai kaip Li-TFSI bei FK209 daro neigiamą įtaką PSC savybėms. Viena tokių yra saulės celės stabilumo sumažėjimas. Kadangi priedai su HTM nesudaro stiprių kovalentinių jungčių, todėl priedai linkę difunduoti į kitus celės sluoksnius [8]. Ličio jonai, esantys HTM sluoksnyje, gali migruoti (pvz. į ETL – TiO₂, kurio energetinis lygmuo yra sumažinamas), o tai lemia įrenginio našumo mažėjimą. Šie priedai dažniausiai yra higroskopinės druskos (pvz. Co⁺ ar Li⁺ druskos) (**4 pav.**), kurios lemia PSC stabilumo sumažėjimą net naudojant kapsuliavimą.



4 pav. Li-TFSI milteliai užberti ant stikliuko sugeria drėgmę iš aplinkos[9]

Priedams pritraukiant drėgmę į PSC, prasideda perovskito degradacija (**5 pav.**), kurios metu susidaro geltonos spalvos PbI₂:





5 Pav. Li-TFSI milteliai užberti ant perovskito sluoksnio sukelia perovskito hidrolizę [9]

*t*BP priedas naudojamas HTL morfologijai gerinti – geresnis sluoksnio padengimas, tolygesnis ir kokybiškesnis sluoksnis. A. Magomedov su kolegomis atliko tyrimą, kuriame išsiaiškintas procesų, vykstančių tarp *t*BP ir HTM, mechanizmas. Buvo nustatyta, jog *t*BP gali chemiškai reaguoti su susidariusiu HTM kationradikalu ir sudaryti naują junginį. Naujo junginio susidarymas saulės celės viduje, turi neigiamą poveikį įrenginio ilgaamžiškumui. [10].

*t*BP priedas, esantis HTL, lemia perovskito destrukciją, kuri atsiranda HTM ir perovskito sąlyčio paviršiuje. Korozijos metu susidaręs PbI_2 blogina HTM ir perovskito persidengimą ir izoliuoja sluoksnius, taip blogindamas krūvininkų judėjimą įrenginio viduje. [11]

1.2.2. HTM be priedų

HTL yra liejamas tiesiai ant perovskito, kuris yra jautrus aplinkos poveikiui, todėl HTM daro didelę įtaką PSC našumui ir stabilumui. Bet kokios priemaišos esančios HTL neretai tiesiogiai veikia ir perovskitą. Be priedų naudojamas HTM galima suskirstyti į tris pagrindines grupes pagal jų kilmę: neorganinės, mažamolekulinės organinės ir polimerinės.

Neorganinės HTM

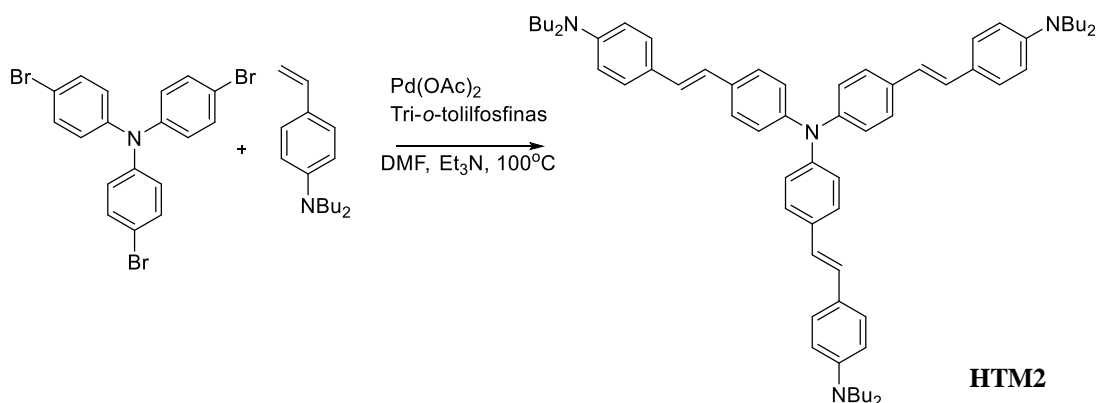
Neorganiniai puslaidininkiai naudojami PSC – tai pereinamųjų metalų (Ni, V, Cu, Fe, Mo arba W) halogenidai, sulfidai arba oksidai. Tokie junginiai pasižymi *p*-tipo puslaidininkinėmis savybėmis ir yra gana atsparūs aplinkos poveikiui, mažai arba visai neabsorbuoja šviesos regimosios šviesos diapazone ir turi gerą krūvininkų judrį [8].

Nors neorganinės HTM ir pasižymi puikiomis *p*-tipo puslaidininkinėmis savybėmis, stabilumu ir nedidele savikaina, tačiau, dėl riboto tirpumo, sluoksnių formavimui reikalingos aukštos temperatūros. Perovskitas yra jautrus aukštomis temperatūroms, todėl neorganinius HTM taikyti PSC yra sudėtinga.

Mažamolekulės organinės HTM, naudojamos be priedų

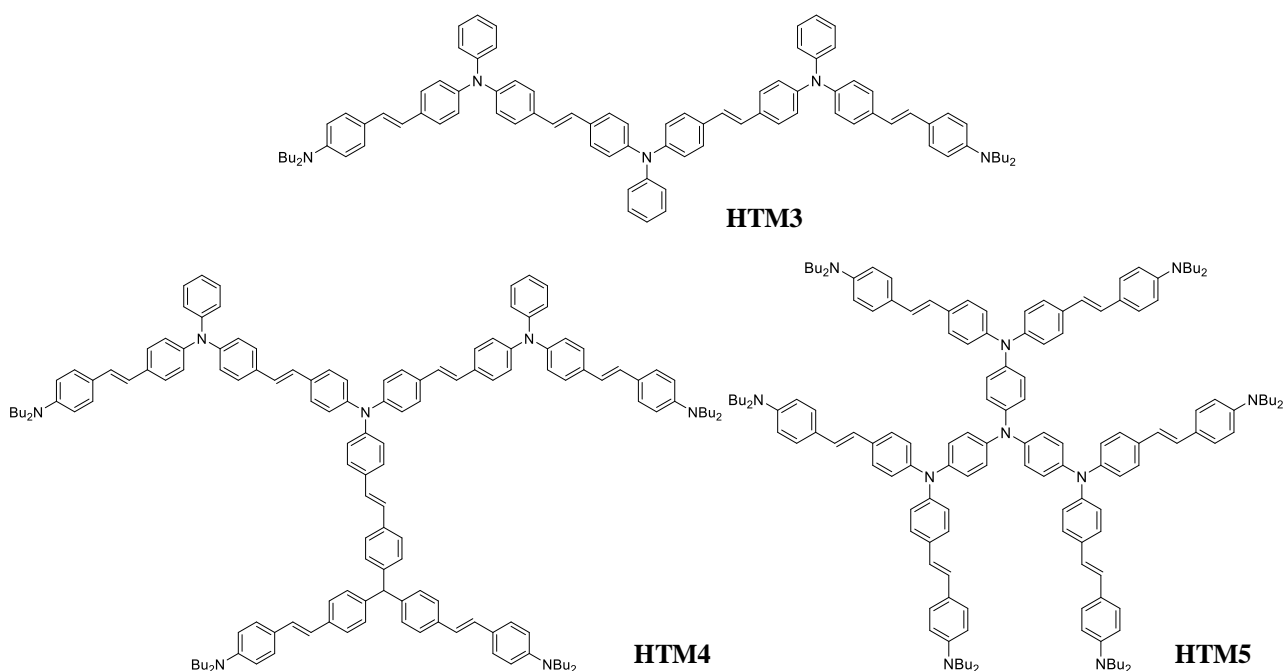
Didžiąją dalį teigiamus krūvininkus transportuojančių junginių naudojamų be priedų sudaro mažamolekulės organinės HTM. Mokslininkų susidomėjimą mažamolekuliais organiniais puslaidininkiais lėmė didelė pradinių junginių gausa (jie gali būti formuojami iš skirtingų donorinių ir akceptorinių funkcinių grupių), paprasti sintezės bei gryninimo metodai, maža savikaina.

2016 metais literatūroje aprašomas junginys **HTM2**, jam gauti užtenka vieno žingsnio sintezės, kuriai naudojami sąlyginai nebrangūs prekursoriai. Be to, šiam junginiui nereikalingi papildomi legiruojantys priedai. Junginio sintezėje taikoma Heck reakcija, tikslinis junginys gaunamas labai gera 86% išeiga. [12] Taip pat šis junginys pasižymi geresniu stabilumu nei spiro-MeOTAD.



1.2. Schema. Junginio **HTM2** sintezė

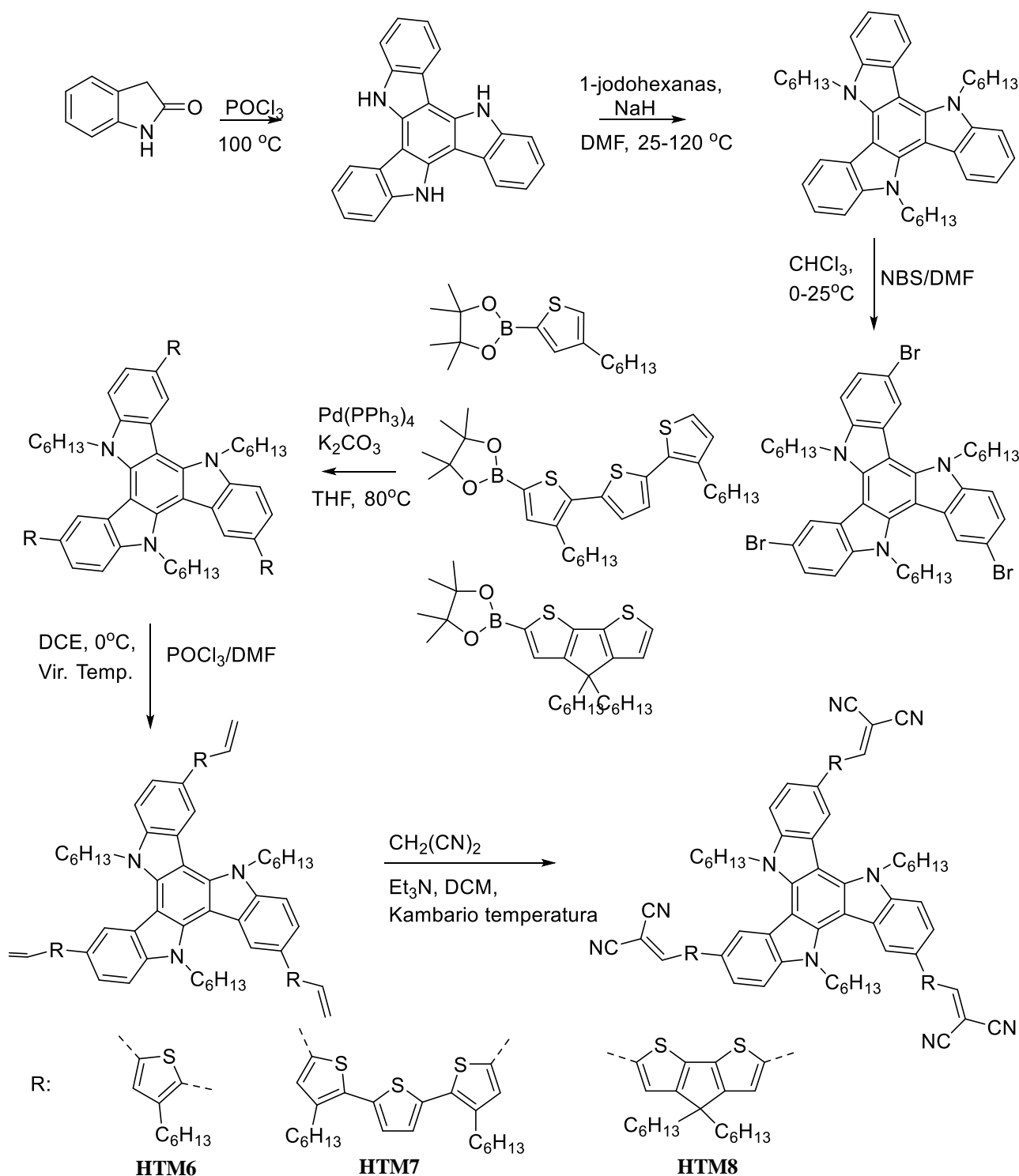
M. Gratzel mokslinė grupė 2016 ir 2017 metais išleido publikacijas, kuriose aprašomi susintetinti „drugelio“ formos **HTM3** bei „žvaigždės“ formos trifenilamino fragmentus turintys **HTM4** ir **HTM5** (6 pav.). Šie junginiai pademonstravo puikų skylių jdrį ir turi tinkamus energetinius lygmenis PSC konstravimui. Su junginiu HTM5 nenaudojant papildomų priedų sukonstruota saulės celė pasižymėjo 15,4 % PCE ir geresniu stabilumu lyginant su spiro-MeOTAD [13, 14].



6 pav. **HTM3**, **HTM4** ir **HTM5** molekulinės struktūros

M. K. Nazeeruddin et al. paskelbė naujų HTM sintezę ir tyrimų rezultatus. Susintetinti donoras – π -tiltelis – akceptorius struktūros junginiai **HTM6**, **HTM7** bei **HTM8** ir protingai parinkta PSC konstrukcija leido pasiekti net 19 % našumą, nenaudojant HTM priedų. Šie junginiai, turintys donorinį plokščią azotukseno centrinį fragmentą, dėl savo struktūros tolygiai sugula ant perovskito paviršiaus ir leidžia suformuoti vertikalų krūvininkų transportą. Tokios molekulės pasižymi

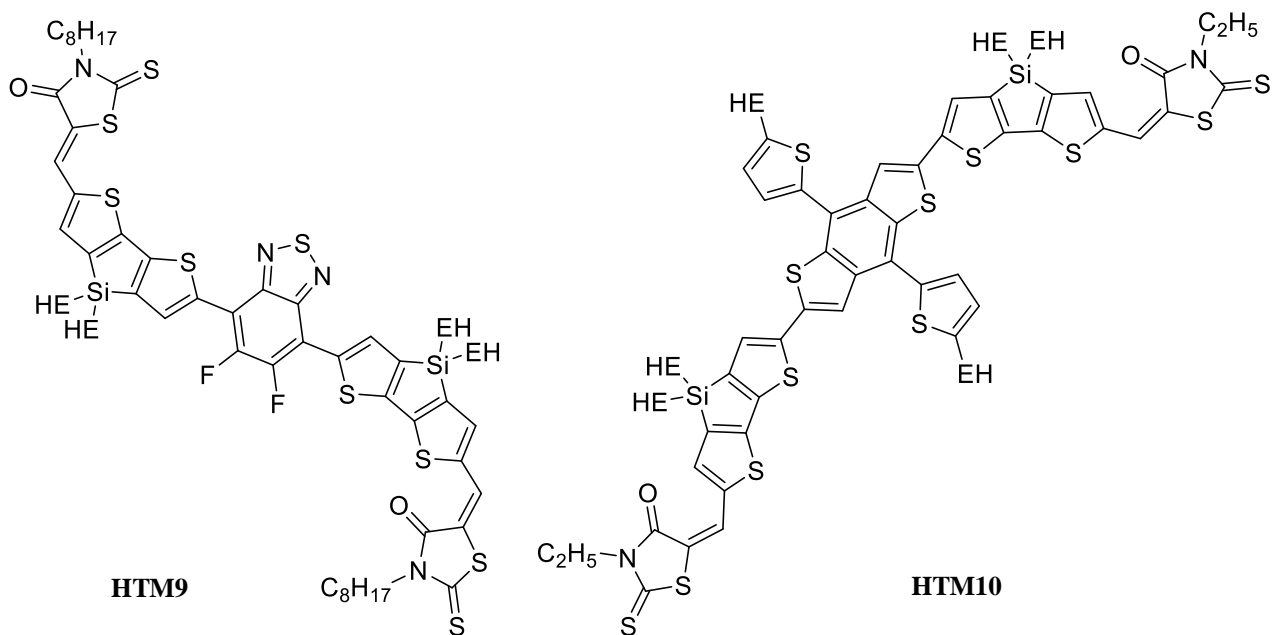
stipriomis tarpmolekulinėmis sąveikomis ir geru krūvininkų judriu. Šių molekulių sintezę sudaro Suzuki-Miyaura kopuliavimo reakcijos, kurių metu yra prijungiamas π -tiltelis, Vilsmeier-Haack formilimo reakcija ir Knoevenagel kondensacijos reakcija (**1.3. Schema.**) [15].



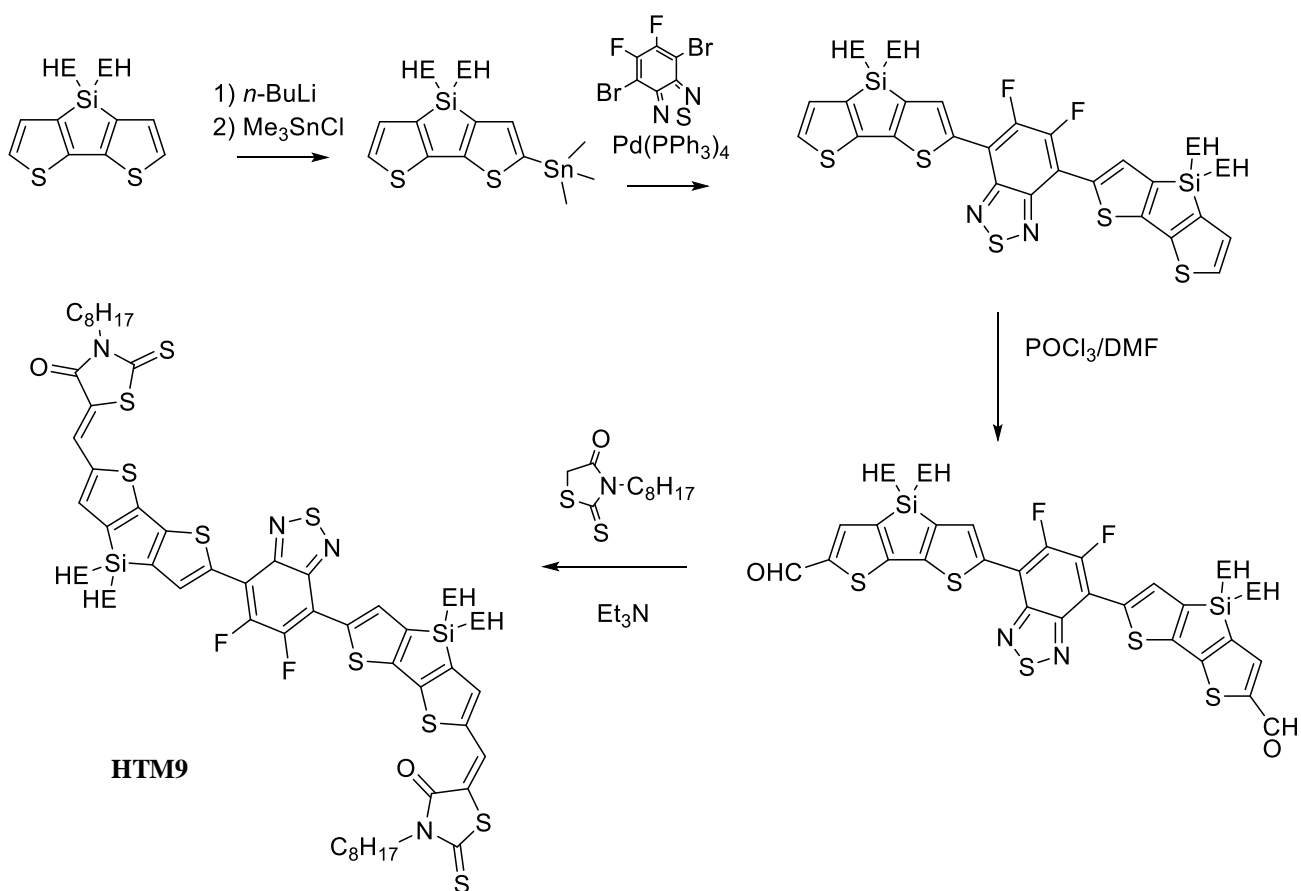
1.3. Schema. Junginių **HTM6**, **HTM7** ir **HTM8** sintezė

Y. Yang mokslinė grupė susintetino ir tyrinėjo naujus didelės molekulinės masės ploksčius junginius (**7 pav.**), turinčius elektrodonorinėmis savybėmis pasižymintį fragmentą – ditenosilolą, kuris pasižymi geromis teigiamų krūvininkų laidumo savybėmis, o šalia jo esanti šoninė 3-alkil rodanino grupė traukia elektronus. Šios skirtingų savybių grupės leidžia sureguliuoti energetinius lygmenis, kurie tampa geriau suderinami su perovskito valentiniu ir laidumo lygmenimis. **HTM9** centrinę

fragmentą sudaro benzo[1,2-b:4,5-b']ditiofenas ir su juo sukonstruotas PSC PCE yra 16,2 %, o **HTM10** – 5,6-difluoro-2,1,3-benzotiadiazolo grupė ir sukonstruota celė pasižymi daug mažesniu našumu – tik 6,2 %. Junginio **HTM9** sintezę sudaro ličio prijungimo, gesinimo, Stille kopuliavimo ir Vilsmeier – Haack reakcijos ir gauta galutinė išeiga 55 %. [16]



7 pav. **HTM9** ir **HTM10** molekulinės struktūros

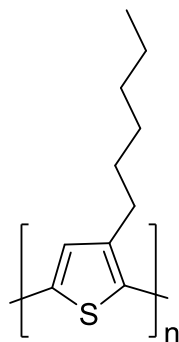


1.4. Schema. Junginio **HTM9** sintezė

Polimeriniai HTM naudojami be priedų

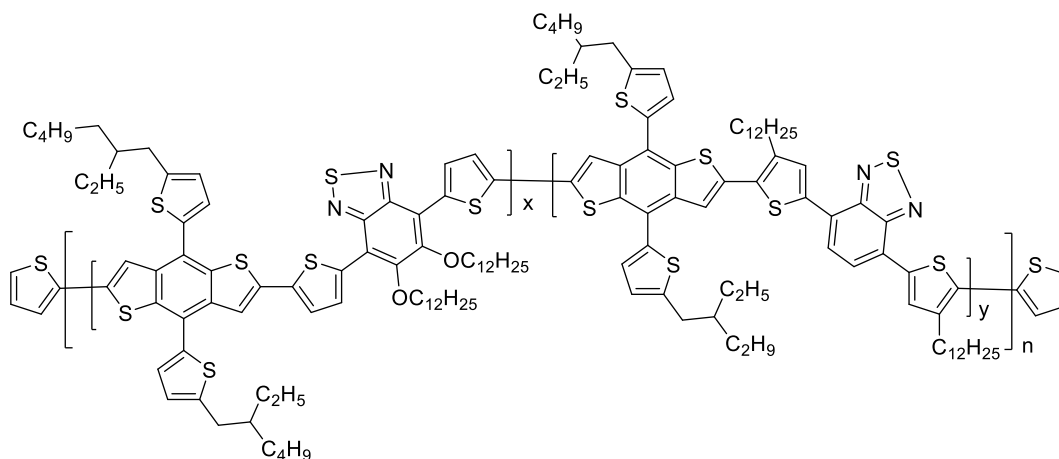
Polimeriniai HTM turi pasižymėti tinkamu teigiamų krūvininkų judriu, suderinamumu su perovskitu, tinkamais energetiniais lygmenimis, lankstumu bei maža savikaina. Kai kurių polimerų plėvelės galima lieti iš tirpalų, be to, jiems būdingas geras terminis stabilumas ir hidrofobiškumas. Polimerinius HTM galima susikirstyti į dvi pagrindines grupes: homopolimerus ir „donoras – akceptorius“ kopolimerus.

Vienas iš daugiausiai tirtų pavyzdžių yra poli-3-heksiltiofenas **HTM11** (8 pav.). 2018 metais literatūroje aprašomas tyrimas atliktas, siekiant palyginti nelegiruotus **HTM11** ir spiro-MeOTAD. Šiame tyrime abu junginiai buvo naudoti vienodos konstrukcijos PSC ir matavimai atlikti tokiose pačiose sąlygose parodė, kad **HTM11** našumas be priedų pasiekė 8,00 % PCE, o tuo tarpu spiro-MeOTAD vos 2,59 %. Taip pat **HTM11** pasižymėjo ir geresniu užpildymo faktoriumi. [17]. Tačiau geriausias **HTM11** be priedų PCE rezultatas buvo pasiektas 2015 metais, kai buvo parinkti optimaliausi PSC parametrai – sumažintas ETL sluoksnis – ir pasiektas 13,6 % našumas. Kitas klasikinis polimerinis HTM yra poli(3,4-etileno dioksitiofenas):poli(stireno sulfoninė rūgštis) (PEDOT:PSS), kuris naudojamas „planarinio“ tipo PSC ir geriausias pasiektas našumas 18,1 %



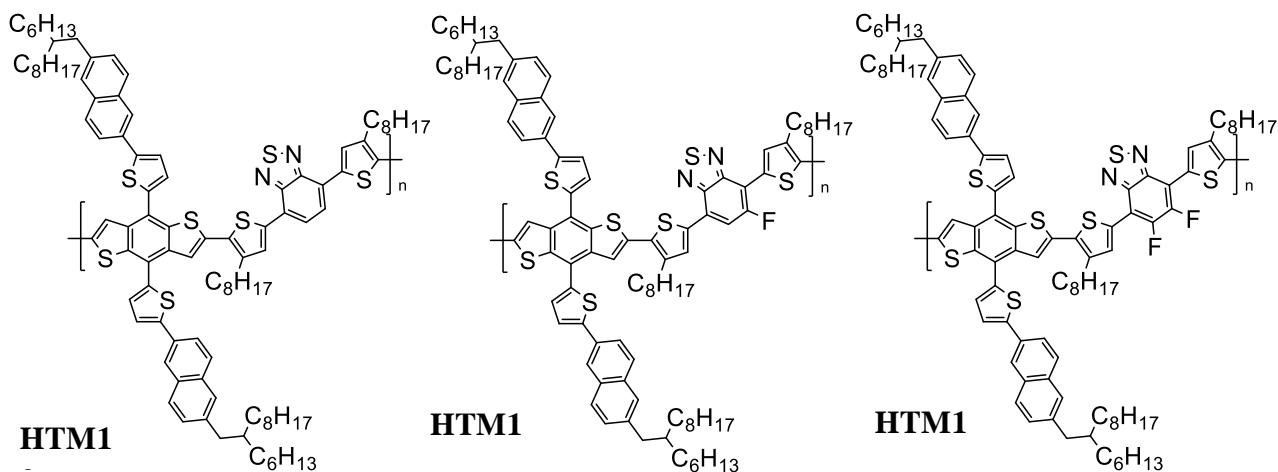
8 pav. HTM11 molekulinė struktūra

2016 metais publikuotame straipsnyje minimas „donoras – akceptorius“ tipo polimeras **HTM12** (9 pav.), turintis benzoditiofeno ir benzotiadiazolo fragmentus, kurie dažnai naudojami siekiant sudaryti $\pi - \pi$ sąveikas tarp molekulių taip gerinant krūvio transportą tarp molekulių. Benzotiadiazolo fragmentas, būdamas stiprus akceptorius didina HOMO energetinio lygmens reikšmę, Šis polimeras pasižymi puikiu stabilumu laikant 75 % drėgmės aplinkoje, įrenginio našumas siekia 17,3 %. [9]



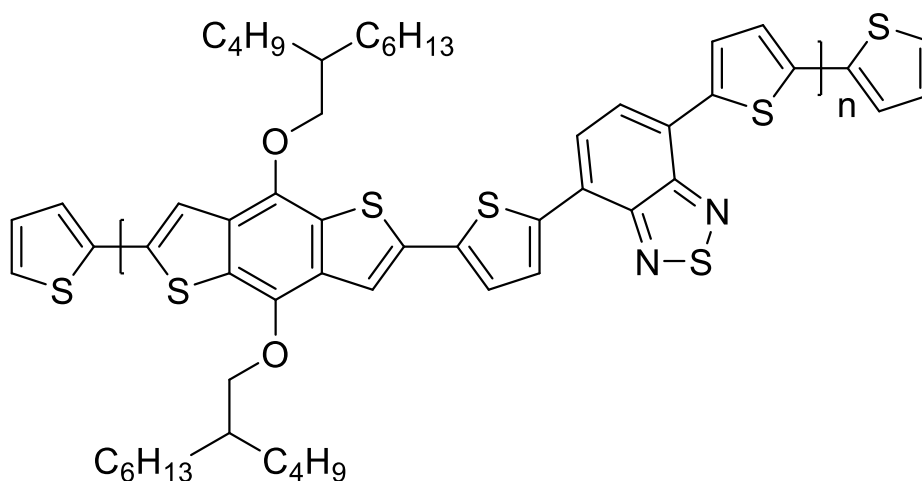
9 pav. HTM12 molekulinė struktūra

Kranthiraja et al. susintetino tris naujus polimerinius **HTM13**, **HTM14** ir **HTM15** (10 pav.), turinčius benzo[1,2-b:4,5:b']dithiopheno fragmentus ir tarpusavyje besiskiriančius fluoro atomų skaičiumi molekulėje. Junginys **HTM15**, turintis du fluoro atomus, pasižymėjo geriausiu skylių judriu, molekulių tvarka, stipriausia sąveika tarp benzeno žiedų ir iš visos junginių serijos pasiekė aukščiausią našumą – 17,78 % [18].



10 pav. **HTM13**, **HTM14** ir **HTM15** molekulinės struktūros

2017 metais buvo paskelbta publikacija, kurioje buvo aprašomas naujas susintetintas junginys **HTM16** (11 pav.), prie kurio benzotiadiazolo fragmento buvo prijungtos asimetrinės alkilinės grandinės. Šis junginys yra tirpus ne tik chlorintuose ir kituose pavojinguose tirpikliuose, bet ir 2-metilanisole, kuris naudojamas kaip maisto priedas. Be to, atliktas tyrimas parodė, jog šis tirpiklis nėra kenksmingas perovskitui. Tokiu būdu buvo siekiama sukonstruoti didelio našumo įrenginius ir sumažinti rizikingų medžiagų poreikį gamybos procese. Sukonstruotos PSC našumas siekia 18,3 % [19].



11 pav. **HTM16** molekulinė struktūra

Polimerinių HTM panaudojimą PSC riboja jų molekulinės masės skirtumai, kurie gali lemti terminio stabilumo, morfologijos ir optoelektroninių savybių skirtumus. Siekiant susintetinti polimerinius HTM, dažniausiai reikia atlikti ilgą daugiapakopę sintezę, o tai apsunkina tokių junginių komercializaciją ir kelia savikainą.

2 lentelė. PSC, kuriuose naudoti aprašyti junginiai, charakteristikos [12 – 19]

Junginys	Perovskitas	Naudojamas HTM priedas	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm ²	PCE, %	FF, %	I_p eV	T_s °C
HTM1	(FAPb ₃) _x (MAPbBr ₃) _{1-x}	LiTFSI, <i>t</i> -BP, FK209	1,16	24,60	20,8	73,0	5,22	125
Cu ₂ O	MAPbI ₃		1,07	16,52	13,4	75,5	5,40	
CuGaO ₂	MAPbI _{3-x} Cl _x		1,11	21,66	18,5	77,0	5,29	
NiO _x	MAPbI ₃		1,01	21,00	16,1	76,0	5,20	
Mg:Li:NiO _x	MAPbI ₃		1,07	20,62	18,3	75,0	5,25	
HTM2	MAPbI ₃		1,059	21,07	15,4	66,0	5,24	100
HTM3	MAPbI ₃		1,10	20,52	16,3	70,0	5,21	150
HTM4	MAPbI ₃		1,04	24,20	12,1	58,8	5,34	154
HTM5	MAPbI ₃		1,02	20,40	15,4	67,1	5,14	171.8
HTM6	(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}		1,05	16,01	8,9	53,0	5,52	
HTM7	(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}		1,13	21,70	19,0	78,0	5,18	
HTM8	(FAPbI ₃) _{0.85} (MAPbBr ₃) _{0.15}		1,11	19,31	14,9	69,0	5,38	
HTM9	H ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x		1,05	21,20	16,2	72,8	5,20	
HTM10	H ₃ NH ₃ PbI _{3-x} Cl _x		0,98	17,10	6,2	37,2	5,50	
HTM11	MAPbCl _x I _{3-x}		0,98	24,30	13,6	57,1	4,95	
HTM12	MAPbI ₃		1,08	21,90	17,3	75,0	5,41	
HTM13	MAPbI ₃		1,03	16,12	11,1	67,7	5,16	
HTM14	MAPbI ₃		1,01	16,84	12,2	72,02	5,17	
HTM15	MAPbI ₃		1,09	20,74	17,2	75,8	5,23	
HTM15	MAPbI ₃		1,11	22,40	18,3	73,2	5,36	

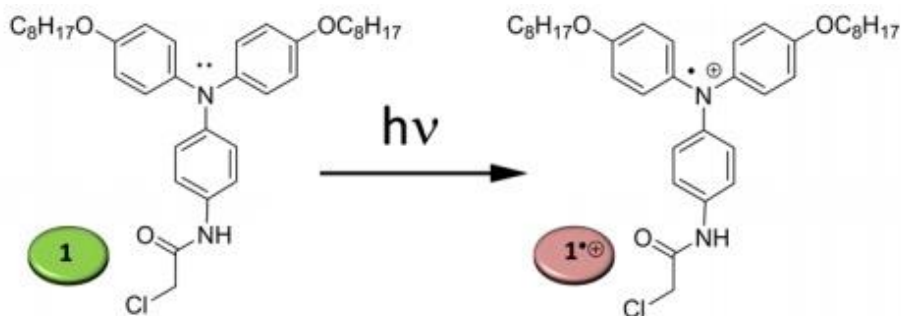
1.3. Savitvarka

Siekiant ateityje praktiškai panaudoti PSC įrenginius, reikia įveikti nemažai barjerų – padidinti įrenginių našumą, ilgaamžiškumą, gerinti rezultatų atsikartojamumą. Didelę dalį iškilusių problemų lemia priedų naudojimas HTM sluoksnyje. Šiuo metu yra tyrinėjami keli skirtingi keliai, kurie leistų pagerinti minėtus rodiklius: polimerinių medžiagų panaudojimas, tinkamesnių priedų paieška, naujų medžiagų, kurios savaime pasižymėtų reikiamomis savybėmis nereikalaudamos papildomų priedų (tinkamu jonizacijos potencialu, geru skylių judriu bei laidumu), ieškojimas ir sumanių medžiagų naudojimas. Dėl mažo krūvininko difuzijos ilgio ir trumpos gyvavimo trukmės labai našus krūvininkų transportavimas galimas tik tvarkingai išsidėsčiusiose organinėse molekulėse. Sumanių medžiagų, pasižyminčių savitvarka ir formuojančių nanovamzdelius bei nanovielas, naudojimas yra vienas iš galimų sprendimų, tai leistų pagerinti krūvininkų judrį HTM nenaudojant papildomų medžiagų. Savitvarka tarp molekulių atsiranda dėl nekovalentinių jungčių – van der Waals jėgų, vandenilinių bei koordinacinių ryšių, elektrostatinių ir hidrofobinių sąveikų.

Gamtoje galima rasti savitvarkos pavyzdžių: į dvisluoksnį išsidėsčiusius lipidų barjerus, mices, nanosluoksnius ir kitas struktūras. Tokios struktūros dažniausiai pasižymi papildomais privalumais lyginant su netvarkingai išsidėsčiusiomis molekulėmis – geba tinkama kryptimi perduoti energiją, pagerėja apsauginė funkcija arba gali veikti kaip atrankusis barjeras. Mokslininkai bando pasitelkti panašius principus sintetinant junginius laboratorijose. Savitvarka pasižymintįs junginius bandoma pritaikyti įvairiose srityse: maisto pramonėje sulfito atpažinimui, siekiant apsaugoti vartotojus nuo alerginių reakcijų [20]; kapsuliavimui pritaikomas savitvarkes struktūras susidarancias anglies dioksido poveikyje [21], *n*-tipo puslaidininkius fotovoltiniuose įrenginiuose [22], savitvarkiai polimerai antimikrobiniuose vaistuose [23] ir kitose srityse.

Trifenilamino centrinį fragmentą turinčios mažos molekulės ir polimeriniai junginiai yra tyrinėjami ilgiau nei 60 metų dėl savo tinkamų elektroninių ir optinių savybių. Tokios molekulės pasižymi geru morfologiniu ir terminiu stabilumu, aukštu skylių judriu ir tinkamu jonizacijos potencialu PSC konstruoti. Yra trys pagrindiniai veiksniai lemiantys trifenilamino molekulių gebėjimą agreguotis:

- neutralios ir sužadintos trifenilamino molekulės chiralinė struktūra. Neutralios trifenilamino molekulės benzeno žiedai nėra vienoje plokštumoje, jie yra pakreipti į vieną pusę sudarydami „propelerio“ tipo molekulę, kur žiedo posūkio kampas yra 60°, o sužadintoje būsenoje molekulė tampa plokščia.
- amidinių funkcinių grupių, prijungtų prie trifenilamino centrinio fragmento, skaičius. Trifenilamino molekulė turi turėti mažiausiai vieną amidinę grupę, kad susidarytų savitvarkės struktūros.
- papildomos šoninės grupės, nuo kurių priklauso tirpumas ir struktūros erdvinė tvarka.

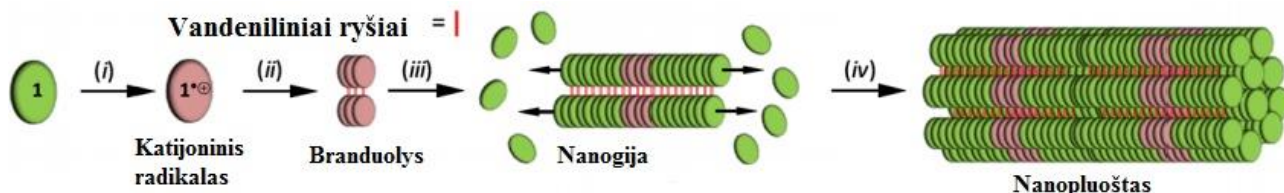


11 pav. Trifenilaminų, turinčių amidines grupes, aktyvacija šviesos poveikyje [25]

N. Giuseppone mokslinė grupė atliko tyrimus su trifenilamino centrinį fragmentą turinčiais dariniais ir išsiaiškino, kad prijungus funkcinę grupę (pvz.: amidinę grupę), kuri gali sudaryti vandenilinius ryšius, molekulės geba tvarkingai išsidėlioti į kolonas, kurių centre yra azoto atomai. Tokiu būdu susintetintos supermolekulinės sistemos gali sudaryti įvairias nanostruktūras – nanokolonas, nanovamzdelius, nanosferas. 2010 metais buvo paskelbta publikacija apie trifenilaminus turinčius amidines grupes, kurios sudaro stabilias savitvarkes struktūras (tokias kaip nanovielos ir nanopluoštai) ir taip gali pagerinti dreifinį judrį ir laidumą. Minėtų struktūrų susidarymas apimašiuos etapas (**12 pav.**) [24]:

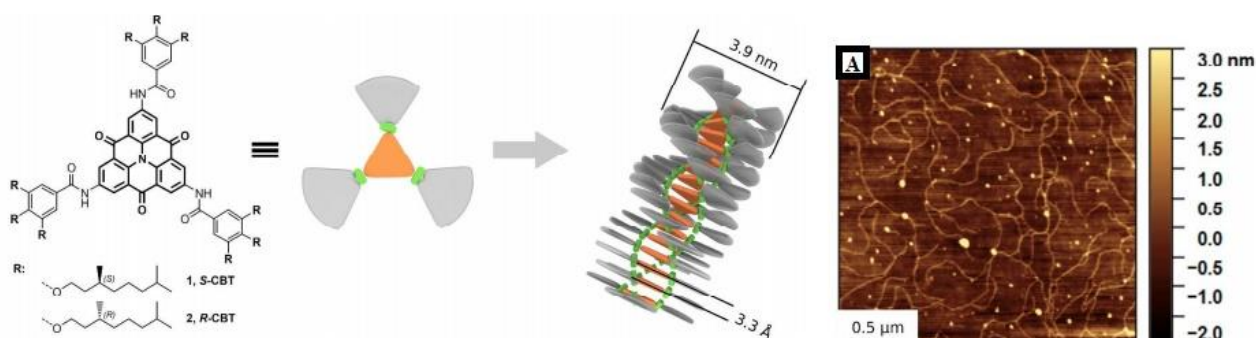
- fotooksidacijos procesas, kurio metu susidaro trifenilamino radikalas $A^{\bullet+}$ (**11 pav.**). Šio proceso metu yra redukuojamas chlorintas tirpiklis ir susidaro chlorido priešjonis;

- fotooksidacijos metu susidarę radikalai išsidėsto į dvi kolonas vienas priešais kitą ir taip susijungia į branduolį. Branduolys yra sutvirtinamas vandenilniais ryšiais, kurie susidaro tarp molekulių amidinių grupių;
- išilgai branduolio išsidėsto neutralios molekulės ir taip prasideda nanogijų augimas;
- susidaro nanopluoštas, kuriame gijos yra sutvirtinamos Van der Waals jėgomis.



12 pav. Trifenilaminų, turinčių amidines grupes, išsidėstymo į tvarkingas struktūras mechanizmas [25]

Šios savitvarkės sistemos inicijuojamos regimają šviesa arba UV spinduliuote. Susidariusias nanostruktūras galima užfiksuoti užrašant BMR spektrus, UV absorbcijos spektrus, pasitelkus skenuojamąją elektroninę (SEM) arba atominę jėgos mikroskopiją (AFM) [24, 25, 26]. Šis mechanizmas yra grįžtamas – struktūros išsiardo aukštesnės temperatūros poveikyje. Taip pat buvo įrodyta, jog šis procesas yra visiškai autokatalitinis ir savarankiškas – procesą galima inicijuoti ne tik regimają šviesa/UV spinduliuote chlorintame tirpiklyje, bet ir pridėjus cheminio oksidatoriaus (pvz.: tetrabromokinono) arba į sistemą pridėjus kelis lašus jau inicijuoto trifenilamino.



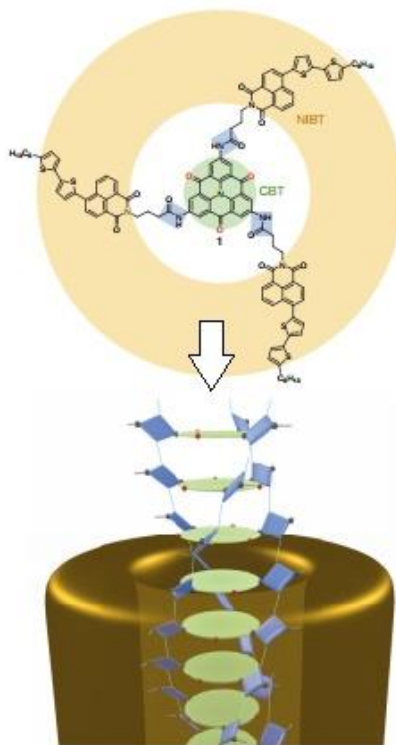
13 Pav. Molekulės schematinis išsidėstymas į kolonas ir kolonų AFM nuotrauka (A) [26]

R. J. Kumar 2013 metais aprašė trifenilaminus **TPA1** ir **TPA2**, turinčius po dvi acetamido funkcines grupes. Šie junginiai buvo sintetinami kaip *p*-tipo puslaidininkiai organiniams fotovoltiniams prietaisams. Junginių sintezę sudaro redukcijos, Suzuki kopuliavimo bei Knoevenagel grandinės ilginimo reakcijos. Tolimesniais tyrimais nustatyta, jog šie junginiai geba sudaryti tvarkingas struktūras regimosios šviesos poveikyje, o susidariusios struktūros buvo nufotografuotos AFM. Taip pat buvo ištirtos ir junginio **TPA1** fotofizikinės savybės ir pastebėta, jog junginį paveikus šviesa galima pagerinti įrenginio charakteristikas [26].

3 lentelė. Įrenginių, kurių konstrukcijoje yra **TPA1**, fotofizikinės savybės [26]

Junginys	V_{oc} , V	J_{sc} , mA/cm^2	PCE, %	FF, %	I_p , eV
TPA1 (laikytas tamsoje)	0,62	2,75	0,65	38,0	5,1
TPA1 (paveikus regimają šviesa)	0,62	3,10	0,90	46,0	

2015 metais buvo išleista publikacija, kurioje aprašomas junginys, turintis anglies tilteliu apjungtą trifenilamino centrinį fragmentą ir per tris amidines grupes su centriniu fragmentu sujungtas 4-(5-heksil-2,29-bitiofeno)-naftalimido grupes (**14 pav.**). Toks junginys gali suformuoti savitvarkes struktūras – nanokolonas ir pagerinti krūvininkų transportą, todėl gali būti panaudojamas saulės elementuose arba šviesos dioduose [27].



14 Pav. Trifenilaminų, turinčių amidines grupes, išsidėstymas į nanovielas [27]

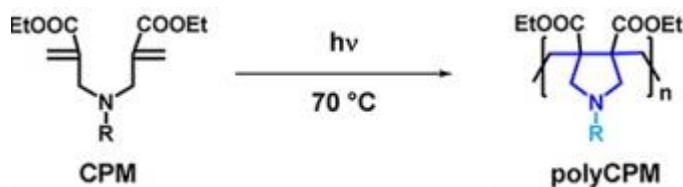
1.4. Fotopolimerizacija

Dažniausiai naudojamas $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}$ perovskitas yra jautrus temperatūros pokyčiui – kaitinant virš $200\text{ }^\circ\text{C}$, jis degradoja [28]. Dėl tokios priežasties yra sunku panaudoti neorganines HTM, kurių dangoms suformuoti reikalinga aukšta temperatūra, bei ne visada galima sutinklinti polimerų sluoksnį, jei tam reikalinga terminė polimerizacija aukštoje temperatūroje. Kaip alternatyva terminiai polimerizacijai gali būti fotopolimerizacija. Fotopolimerizacija yra naudojama jau seniai ir pritaikoma daugelyje gyvenimiškų sričių – dantų restauracijoje, įvairių polimerinių dangų kietinime, 3D-spausdinime bei informacijos įrašyme [29, 30]. Fotopolimerizacijos metu skysti monomerai veikiami UV spinduliuotės tampa kietais polimerais. Tokiam procesui inicijuoti naudojami fotoiniciatoriai, kurie veikiami reikiamo bangos ilgio šviesa tampa aktyviomis dalelėmis ir reaguoja su monomero molekulėmis. Fotopolimerizaciją galima skirstyti į katijoninę ir radikalinę. Katijoninė fotopolimerizacija turi privalumą lyginant su radikaline: jai įtakos nedaro aplinkos deguonis, o radikalinę fotopolimerizaciją deguonis veikia kaip inhibitorius – sureaguoja su inicijatoriais ir juos deaktivuoja. Tačiau katijoninei polimerizacijai reikia naudoti iniciatorių priedus – koiniciatorius, o naudojant daug papildomų medžiagų, tampa sunku sukontroliuoti procesus saulės celėje.

G. Peer su kolegomis susintetino ir tyrinėjo tris naujus fotopolimerus, turinčius metakrilato aktyviasias grupes ir gebančius polimerizuotis radikalinės fotopolimerizacijos būdu (**15 pav.**). Dėl

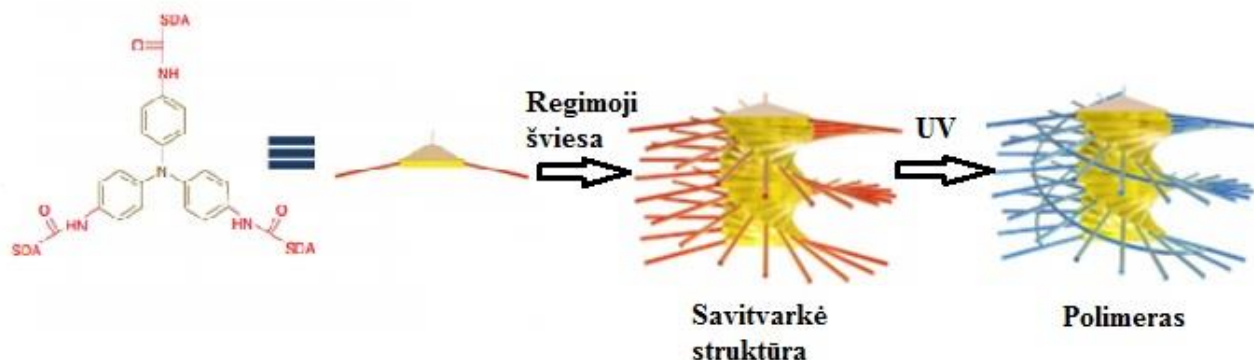
greitos gelizacijos, gero fotoreaktingumo ir puikaus termostabilumo šiuos junginius galima naudoti kaip skiediklius litografijos procese [29].

Zarek et al. pirmieji aprašė formą įsimenančias fotojautrias medžiagas, skirtas aukštos kokybės 3D spausdinimui. Formą įsimenančios medžiagos susidėjo iš metakrilato polikaprolaktono ir tyrimai parodė, kad akrilo grupių skaičius bei polikaprolaktono molekulinė masė lemia formos įsiminimo savybę [30].



15 pav. Ciklopolimerizuojamo monomero fotopolimerizacija [29]

2014 metais išleista publikacija apie medžiagas, kurių išsidėstymą į supramolekulines sistemas galima valdyti šviesa. Junginys, turintis trifenilamino centrinį fragmentą ir per amidines grupes prijungtas tris diacetileno grupes, gali ne tik sudaryti savitvarkes struktūras regimosios šviesos poveikyje, bet ir sudaryti kovalentinius ryšius tarp šoninių grupių veikiant UV spinduliuote. (**16 pav.**) [31].



16 pav. Trifenilamino, turinčio amidines ir diacetileno funkcines grupes, savitvarka ir polimerizacija [31]

1.5. Literatūros apžvalgos apibendrinimas

Išnagrinėjus literatūrą, galima daryti išvadą, jog perovskitiniai saulės elementai yra daug žadantys įrenginiai, kurie laikui bėgant gali pakeisti komercinius silicio saulės elementus. Tačiau mokslininkų bendruomenei dar reikia išspręsti tinkamo našumo ir stabilumo problemas. Šioje literatūros apžvalgoje išsiaiškinta, jog didelę įtaką PSC našumui daro skylės transportuojančios medžiagos, kurios turi pasižymėti geru krūvininkų laidumu ir dreifiniu judriu. Našumo problema dažniausiai sprendžiama pasitelkiant legiruojančius priedus, tačiau tai tik pagilina saulės celės stabilumo problemą.

Literatūros apžvalgoje aptartos teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos, kurioms nereikia papildomų priedų, apžvelgta jų sintezė ir savybės. Tačiau perovskitinių saulės celių, sukonstruotų su šiais junginiais, našumas negali varžytis su silicio elementų našumu. HTM laidumą,

judrį, o kartu ir našumą galima pagerinti pasitelkiant išmaniąsias medžiagas – junginius pasižyminčius savitvarka.

Trifenilamino pagrindu sukonstruoti junginiai yra žinomi dėl puikaus stabilumo ir teigiamiems krūvininkams tinkamo jonizacijos potencialo. Amidinės grupės sudaro vandenilinius ryšius, kurie padeda formuoti savitvarkes struktūras. Be to, siekiama išsiaiškinti, ar naujosios amidinės grupės, kurios yra atitrauktos nuo trifenilamino centrinio fragmento per deguonies atomą ir alifatinę grandinę, elgiasi panašiai kaip ir literatūroje aprašytos.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

2.1. Aparatūra

Branduolių magnetinis rezonansas (BMR)

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai užrašyti Bruker Avance III (400 MHz) spektrometras. Spektro skalė sugraduota milijoninėmis dalimis (m.d.). Kaip vidinis standartas naudojamas tetrametilsilanas (TMS, 0 m.d.). Gautų junginių spektrinė analizė atlikta naudojant šiuos deuteriuotus tirpiklius: chloformą (CDCl_3), dimetilsulfoksidą (DMSO – d_6) ir acetoną (acetone- d_6).

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK)

Q10 (TA Instruments) diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje buvo nustatyti junginių šiluminiai virsmai. Iš gautų kreivių nustatyto stiklėjimo, lydymosi ir polimerizacijos temperatūros. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min.

Elementinė analizė

Junginių elementinė analizė atlikta Exeter Analytical CE – 400 (modelis 440 C/H/N) aparatu.

Jonizacijos potencialas (I_p)

Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą tetrahidrofurane arba chloroforme išliejant ant aliuminio plokštelės, kuri yra padengta metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu.

I_p nustatomas elektronų fotoemisijos metodu. Bandymai atliekami oro atmosferoje. Tyrimui naudojamas spektrofotometro SF-26 kvarcinis monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į bandinį šviesos galia $\sim 5 \times 10^{-8}$ W. Prie bandinio prijungiama neigiama įtampa (-330 V) iš lygintuvo B3-3. Pagalbinis elektrodas su plyšiu apšvietimui įtvirtinamas ~ 5 mm atstumu nuo tiriamojo bandinio. Srovės stiprumas matuojamas elektrometru VK2-16 atviro įėjimo režimu t.y. kaupiant krūvį kondensatoriuje (talpa ~ 25 pF) ir matuojant kondensatoriaus potencialo kitimo greitį. Registruojama fotosrovės įtampos (I) priklausomybė nuo krintančios spinduliuotės kvantų energijos $h\nu$: braižoma $I_{0,5} = f(h\nu)$ priklausomybė, kurios tiesinę dalį ekstrapolijuojant į $h\nu$ ašį, randamas I_p . Metodo paklaida $\pm 0,03$ eV.

Lydimosi temperatūra (T_{lyd} , °C)

Kristalinių medžiagų lydymosi temperatūra nustatyta kapiliariniu metodu elektroterminiu Mel-Temp DigiMelt MPA 161 aparatu. Kaitinimo režimas 1 °C/min.

Organinių medžiagų sluoksnių formavimas

Organinės medžiagos sluoksnis yra formuojamas užlašinant medžiagos tirpalą (THF, 1,1,2,2-tetrachloretane ir chloroforme) ant stikliuko, kuris yra pritvirtintas prie besisukančio stalelio Chemat Technology KW-4A plėvelių formavimo sukamuoju liejimu įrenginyje (angl. *spin-coater*). Staleliui pradėjus sukintis, medžiagos tirpalas tolygiai paskirstomas ant viso stikliuko paviršiaus, o tirpiklis nugarinamas. Stalelis sukasi 1000 aps/min greičiu 30 sekundžių.

Termogravimetrinė analizė (TGA)

Susintetintų junginių terminis stabilumas buvo tiriamas termogravimetrinės analizės metodu azoto atmosferoje. Analizei atlikti naudotas Q50 (TA Instruments) termogravimetrinis analizatorius. Kaitinimo ir aušinimo režimas 10 K/min.

Topografija

Organinės medžiagos sluoksnio topografijos tyrimas atliktas MarSurf WS1 interferometru.

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ)

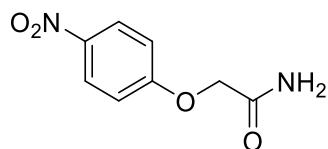
Bandinių regimosios šviesos ir ultravioletinės šviesos spektrai užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 spektrometru. Spektrai registruojami 1 nm/s greičiu. Kiuvetės storis $d = 1$ mm. Difrakcijos gardelės plyšio plotis 2 nm, o bangos ilgių λ reikšmės pateikiamos nm.

Bandiniai paruošti naudojant 1,1,2,2-tetrachloretano ir chloroformo 10^{-4} M koncentracijos tirpalus. Medžiagų 1,1',2,2'-tetrachloretano tirpalai buvo veikiami 20 W halogeninės lempos šviesa arba Benda NU – 6 – KL UV (6 W) spinduliuotės lempa, kurios bangų ilgiai 254 nm ir 366 nm. Bandinių atstumas nuo halogeninės lempos 5 cm, nuo UV lempos – 2 cm.

2.2. Medžiagos

Reagentai buvo pirkti iš “Sigma – Aldrich” ir “TCI Europe” firmų. Gautų junginių chromatografiniams gryninimams naudojamas silikagelis Merck Grade 9385 (dalelių dydis 230 – 400, porų dydis 60Å) įsigytas iš įmonės “Sigma – Aldrich”.

2.3. Eksperimentų aprašymas



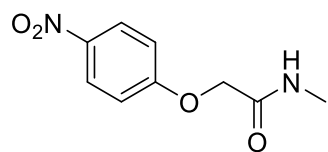
2-(4-nitrofenoksi) acetamidas (1)

1: Apvaliadugnėje kolboje 4-nitrofenolis (2 g; 1,44 mmol) ištirpinamas DMF (7 ml) ir suberiamas 2-chloroacetamidas (2,3 g; 2,45 mmol) bei dalimis suberiamas NaH (0,518 g; 0,02 mmol). Reakcija vykdoma 2 paras 40 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas: acetonas, 14:11) į reakcijos mišinį pilamas vanduo ir ekstrahuojama etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas Na₂SO₄. Nudistiliavus tirpiklį, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 16:9). Gauta 1,216 g (43 %) geltonų miltelių.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₈H₈N₂O₄ (196,16 g/mol): apskaičiuota C 48,98; H 4,11; N 14,28; O 32,62; rasta C 50,06; H 4,09; N 13,98.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 8,21 (d, *J* = 9,2 Hz, 2H, NH₂); 7,66 (d, 2H, Ar); 7,14 (d, *J* = 9,3 Hz, 2H, Ar); 4,62 (s, 2H, O-CH₂-C=O).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 168,99 (C=O); 163,08 (Ar); 141,20 (Ar); 125,80 (Ar); 115,32 (Ar); 66,98 (CH₂).



N-metil-2-(4-nitrofenoksi) acetamidas (2)

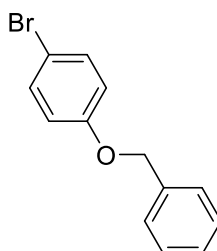
2: I metodika: 2-(4-nitrofenoksi) acetamidas (1 g, 5,1 mmol) tirpinamas DMF (15 ml) ir subiriamas K₂CO₃ (0,106 g, 7,66 mmol). Į gautą mišinį sulašinamas metiljodidas (0,720 g, 5,07 mmol) ir reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 valandų. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 3:2), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, o organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistiliavus organinį tirpiklį, produktas gryninamas chromatografiškai (2:5:18 metanolis:THF:heksanas). Gauta 0,817 g (76 %) geltonos spalvos kristalų (T_{lyd.}=168 – 170 °C).

II metodika: Apvaliadugnėje kolboje 4-nitrofenolis (1 g, 7,19 mmol) ištirpinamas acetone (20 ml) ir suberiamas 2-chloro-N-metilacetamidas (0,928 g, 8,63 mmol) bei K₂CO₃ (1,491 g, 10,78 mmol). Reakcija vykdoma 12 val 56 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 3:2), mišinys atvėsintas, ekstrahuojamas etilacetatu ir organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistiliavus organinį sluoksnį, kristalizuojama iš etanolio (5 ml). Gauta 0,778 g (52 %) geltonos spalvos adatos formos kristal (T_{lyd.}=169 – 170 °C).

Elementinė analizė (%) medžiagai C₉H₁₀N₂O₄ (210,19 g/mol): apskaičiuota C 51,43; H 4,80; N 13,33; O 30,45; rasta C 52,10; H 4,83; N 14,03.

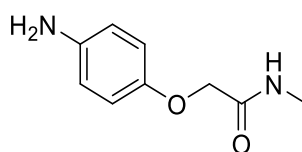
^1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 8,22 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, Ar); 8,14 (s, 1H, NH); 7,15 (d, $J = 9,3$ Hz, 2H, Ar); 4,65 (s, 2H, O – CH_2 – C=O); 2,66 (d, $J = 4,7$ Hz, 3H, CH_3).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 167,55 (C=O); 163,40 (Ar); 141,71 (Ar); 126,27 (Ar); 115,79 (Ar); 67,76 (CH_2); 25,81 (NH- CH_3).



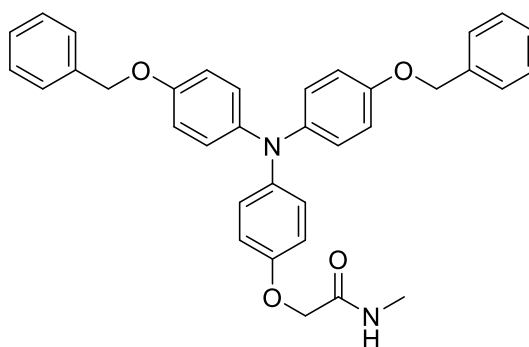
1-(benziloksi)-4-brombenzenas (3)

3: Junginys **3** susintetintas pagal ankščiau literatūroje aprašytą metodiką [24].



2-(4-aminofenoksi)-N-metilacetamidas (4)

4: Inertinėje argono atmosferoje THF (10 ml) ištirpinama *N*-metil-2-(4-nitrofenoksi)acetamidas (0,719 g; 3,42 mmol) ir suberiama SnCl_2 (8,644 g; 38,31 mmol). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje 12 valandų. Reakcijai pasibaigus gautas mišinys filtruojamas per celitą praplaunant tetrahidrofuranu. Nudistiliavus organinį sluoksnį gauta 0,219 g. rudos spalvos dervos. Reakcijos produktas toliau nėra gryninamas, gautas mišinys toliau naudojamas kitoje reakcijoje.



2-(4-{bis[4-(benziloksi)fenil]amino}fenoksi)-N-metilacetamidas (5)

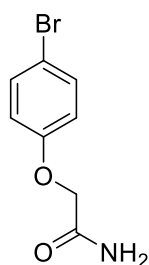
5: Inertinėje argono atmosferoje toluene (15 ml) ištirpinami 2-(4-aminofenoksi)-*N*-metilacetamidas (0,300 g; 1,66 mmol) ir 1-(benziloksi)-4-brombenzenas (0,964 g, 3,66 mmol), suberiamas paladžio (II) acetatas (0,056 g; 0,25 mmol), tri-*tret*-butilfosfonio tetrafluoroboratas (0,159 g, 0,548 mmol) ir natrio *tret*butoksidas (0,479 g; 4,98 mmol). Reakcija vykdoma 110 °C temperatūroje 4 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas: acetonas, 3:1), mišinys filtruojamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu, vėliau ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 . Nudistiliavus tirpiklį, produktas gryninamas

chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 18:7). Gauta 0,314 g (35 %) rausvų amorfinių miltelių.

Elementinė analizė (%) medžiagai $C_{35}H_{32}N_2O_4$ (544,65 g/mol): apskaičiuota C 77,18; H 5,92; N 5,14; O 11,75; rasta C 77,22; H 6,02; N 5,03.

1H NMR (400 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 8,00 (d, $J = 4,1$ Hz, 1H, NH); 7,38 (m, 10H, Ar); 6,98 – 6,81 (m, 12H, Ar); 5,03 (s, 4H, O-CH₂-Ar); 4,40 (s, 2H, O-CH₂-C=O); 2,66 (d, $J = 4,6$ Hz, 3H, CH₃).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 168,09 (C=O); 153,89 (Ar); 153,00 (Ar); 141,94 (Ar); 141,39 (Ar); 137,19(Ar); 128,41(Ar); 127,80(Ar); 127,68(Ar); 124,61(Ar); 124,18(Ar); 115,65(Ar); 69,47(CH₂); 67,39 (CH₂), 67,02 (CH₂), 25,34 (CH₃).



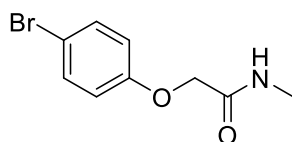
2-(4-bromofenoksi) acetamidas (6)

6: 4-bromfenolis (1 g, 5,8 mmol) yra ištirpinamas DFM (5 ml), suberiamas 2- chloracetamidas (0,811 g; 8,67 mmol) ir dalimis suberiamas NaH (0,347 g, 14,46 mmol). Reakcija vykdoma 70 °C temperatūroje 3 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 4:1), reakcijos mišinys atvėsinaamas ir ekstrahuojamas etilacetatu. Organinisluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistiluojuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas, 18:7). Gauta 0,826 g (62 %) baltos spalvos miltelių.

Elementinė analizė (%) medžiagai $C_8H_8BrNO_2$ (230,06 g/mol): apskaičiuota C 41,77; H 3,51; Br 34,73; N 6,09; O 13,91; rasta C 41,15; H 3,98; N 5,87.

1H NMR (400 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 7,54 (s, 1H, NH₂), 7,46 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar), 7,40 (s, 1H, NH₂), 6,92 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar), 4,42 (s, 2H, CH₂).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 170,08 (C=O), 157,55 (Ar), 132,56 (Ar), 117,48(Ar), 112,96 (Ar), 67,27 (CH₂).



2-(4-bromofenoksi)-N-metil- acetamidas (7)

7: I metodas: Apvaliadugnėje kolboje DMF (8 ml) ištirpinamas 2-(4-bromofenoksi) acetamidas (0,600 g, 2,61 mmol) ir sulašinamas metiljodidas (0,370 g, 2,61 mmol). Į gautą mišinį dalimis sudedamas NaH (0,156g, 6,5 mmol) ir reakcija vykdoma kambario temperatūroje. Po 1 valandos reakcija pasibaigia (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 17:8) ir reakcijos

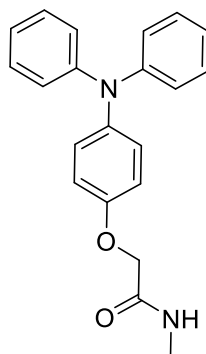
mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis išdžiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistiliuojamas, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:THF:heksanas, 2:5:18). Gauta 0,535 g (84 %) baltos spalvos kristalų (T_{lyd.}=105-107 °C).

II metodas: 4-bromfenolis (0,5 g, 2,17 mmol) ištirpinamas acetone (10 ml) ir suberiamas chloracetamidas (0,373 g, 3,47 mmol). Į reakciją suberiamas K₂CO₃ (0,599 g, 4,33 mmol) ir reakcija vykdoma 12 valandų 60 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 17:8), reakcijos mišinys atvėsinaamas ir ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis tirpiklis išdžiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistiliuojamas, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – metanolis:THF:heksanas, 2:5:18). Gauta 0,524 g (99 %) baltos spalvos kristalų (T_{lyd.}=106 – 107 °C).

Elementinė analizė (%) medžiagai C₉H₁₀BrNO₂ (244,09 g/mol): apskaičiuota C 44,79; H 4,13; Br 32,74; N 5,74; O 13,11; rasta C 44,92; H 4,40; N 5,54.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 8,04 (s, 1H, NH); 7,46 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar); 6,93 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar); 4,46 (s, 2H, O-CH₂-C=O); 2,65 (d, *J* = 4,7 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 188,41 (C=O); 167,69; 157,02; 132,14; 117,04; 112,62; 67,16 (CH₂); 25,33 (CH₃).



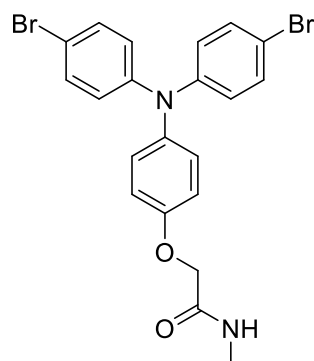
2-[4-(difenilamino)fenoksi]-*N*-metilacetamidas (8)

8: Apvaliadugnėje kolboje inertinėje argono atmosferoje toluene (15 ml) ištirpinama 2-(4-bromfenoksi)-*N*-metil- acetamidas (1 g; 4,10 mmol) ir difenilamino (0,832 g; 4,92 mmol), suberiamas Pd(OAc)₂ (0,138 g; 0,57 mmol), tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroboratas (0,393 g; 1,35 mmol) ir natrio tertbutoksidai (1,182 g; 12,3 mmol). Reakcija vykdoma 110 °C temperatūroje 4 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 17:8), mišinys filtruojamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu, nudistiliuojama. Ekstrahuojama eteriu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistiliavus tirpiklį, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 18:7). Gauta 0,545 g (40 %) baltų kristalų (T_{lyd.}=183 – 184 °C).

Elementinė analizė (%) medžiagai C₂₁H₂₀N₂O₂ (332,40 g/mol): apskaičiuota C 75,88; H 6,06; N 8,43; O 9,63; rasta C 75,52; H 6,40; N 8,54.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 8,03 (s, 1H, NH); 7,32 – 7,17 (m, 4H, Ar); 7,06 – 6,85 (m, 10H, Ar); 4,44 (s, 2H, CH₂); 2,66 (s, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 167,99 (C=O); 154,38 (Ar); 147,59 (Ar); 140,56 (Ar), 129,34 (Ar); 127,06 (Ar); 122,41 (Ar); 122,02 (Ar); 115,93 (Ar); 67,28 (CH₂); 25,35 (CH₃).



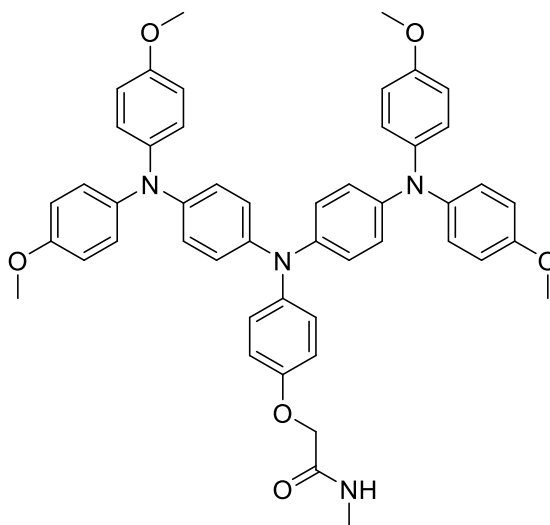
2-[4-[bis(4-bromfenil)amino]fenoksi]-*N*-metilacetamidas (9)

9: Ledų vonelėje 0 °C temperatūroje apvaliadugnėje kolboje DCM (3 ml) ištirpinamas 2-[4-(difenilamino)fenoksi]-*N*-metilacetamidas (0,200 g; 0,60 mmol) ir maišant dalimis suberiamas 1-brom-2,5-pirolidinodionas (0,219 g; 1,23 mmol). Po 20 min kolbutė iškeliamą iš ledų ir toliau reakcija vykdoma kambario temperatūroje 24 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 17:8), į reakcijos mišinį pilamas vanduo ir ekstrahuojama DCM. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 17:8). Gauta 0,199 g (67 %) baltų amorfinių miltelių.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₂₁H₁₈Br₂N₂O₂ (490,19 g/mol): apskaičiuota C 51,46; H 3,70; Br 32,60, N 5,71; O 6,53; rasta C 51,23; H 3,42; N 5,48.

^1H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,31 (d, J = 8,8 Hz, 4H, Ar); 7,04 (d, J = 8,9 Hz, 2H, Ar); 6,86 (dd, J = 14,5; 8,9 Hz, 6H, Ar); 6,60 (s, 1H, NH); 4,47 (s, 2H, CH₂); 2,93 (d, J = 5.0 Hz, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 168,72 (C=O); 154,10 (Ar); 146,73 (Ar); 141,35 (Ar); 132,43 (Ar); 127,20 (Ar); 124,76 (Ar); 115,95 (Ar); 115,16 (Ar); 67,82 (CH₂); 25,91 (CH₃).



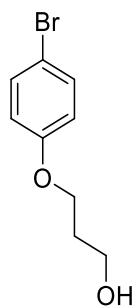
2-[4-(bis{4-[bis(4-metoksifenil)amino]fenil}amino)fenoksi]-*N*-metilacetamidas (10)

10: Inertinėje argono atmosferoje toluene (4 ml) ištirpinami 2-{4-[bis(4-bromfenil)amino]fenoksi}-*N*-metilacetamidas (0,180 g; 0,37 mmol) ir dimetoksidifenilaminas (0,185 g; 0,81 mmol), suberiamas paladžio (II) acetatas (0,012 g; 0,06 mmol), tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroboratas (0,035 g; 0,12 mmol) ir natrio *tert*butoksidas (0,107 g; 1,11 mmol). Reakcija vykdoma 110 °C temperatūroje 3 valandas. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 18:7), mišinys filtruojamas per celitą, praplaunant tetrahidrofuranu, vėliau ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄. Nudistiliavus tirpiklį, produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 18:7). Gauta 0,153 g (53 %) amorfinių rausvų miltelių.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₄₉H₄₆N₄O₆ (786,93g/mol): apskaičiuota C 74,79; H 5,89; N 7,12; O 12,20; rasta C 74,55; H 6,01; N 7,03.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 8,00 (m, 1H, NH); 6,98 – 6,92 (m, 20H, Ar); 6,89 (d, *J* = 9,5 Hz, 2H, Ar); 6,86 (d, *J* = 9,0 Hz, 2H, Ar); 6,81 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar); 6,74 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar); 4,40 (s, 2H, CH₂); 3,71 (s, 12H, O-CH₃); 2,65 (d, *J* = 4,6 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 168,08 (C=O); 155,13 (Ar); 153,42 (Ar); 142,93 (Ar); 141,31 (Ar); 141,28 (Ar); 140,70 (Ar); 125,54 (Ar); 125,10 (Ar); 123,88 (Ar); 122,15 (Ar); 115,74 (Ar); 114,83 (Ar); 67,36 (CH₂); 55,21 (O-CH₃); 25,34 (CH₃).



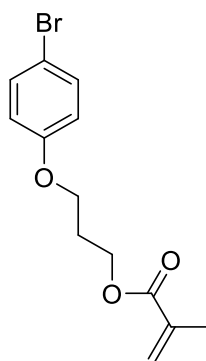
3-(4-bromfenoksi)propan-1-olis (11)

11: Apvaliadugnėje kolboje argono atmosferoje DMF (20 ml) ištirpinamas 4-bromfenolis (1,5 g, 8,6 mmol), sudedamas K₂CO₃ (1,797 g, 13,0 mmol) ir sulašinimas 3-brom-1-propanolis (1,205 g, 6,67 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 valandų. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas: heksanas:acetonas, 19:6), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas - heksanas:acetonas, 19:6). Gauta 1,331g (67 %) bespalvio skysčio.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₉H₁₁BrO₂ (231,09 g/mol): apskaičiuota C 46,78; H 4,80; Br 34,58; O 13,85; rasta C 46,55; H 4,21.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 7,42 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,89 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 4,55 (t, *J* = 5,1 Hz, 1H, OH), 4,01 (t, *J* = 6,4 Hz, 2H, CH₂-OH), 3,54 (dd, *J* = 11,6; 6,0 Hz, 2H, O-CH₂), 1,84 (p, *J* = 6,3 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 157,98 (Ar); 132,08 (Ar); 116,70 (Ar); 111,70 (Ar); 64,86 (O-CH₂); 57,19 (O-CH₂); 31,98 (CH₂-CH₂-CH₂).



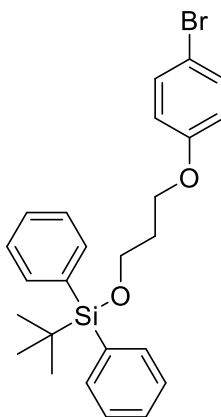
3-(4-bromfenoksi)propil 2-metilprop-2-enoatas (12)

12: Į 3-(4-bromfenoksi)propan-1-olį (0,5 g, 2,16 mmol) supilamas metil 2-metilpropenoatas (0,093 g, 1,08 mmol) ir *p*-toluensulfoninė rūgštis (0,021 g, 0,108 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 12 valandų. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas: heksanas:acetonas, 4:1), mišinys ekstrahuojamas DCM. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistiliuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas - heksanas:acetonas, 4:1). Gauta 0,212 g (33 %) baltų kristalų (T_{lyd.}=42 – 43°C).

Elementinė analizė (%) medžiagai C₁₅H₁₃BrO₃ (299,16 g/mol): apskaičiuota C 52,19; H 5,05; Br 26,71; O 14,04; rasta C 52,53; H 4,98.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,36 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,77 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar), 6,10 (s, 1H, =CH₂), 5,56 (s, 1H, =CH₂), 4,33 (t, *J* = 6,3 Hz, 2H, O-CH₂), 4,03 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, O-CH₂), 2,16 (p, *J* = 6,2 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂), 1,94 (s, 3H, CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 167,45 (C=O); 158,00 (Ar); 136,39 (Ar); 132,39 (Ar); 125,69 (C=CH₂); 116,39 (Ar); 113,08 (Ar); 64,80 (O-CH₂); 61,51 (O-CH₂); 61,51 (O-CH₂); 28,71 (CH₂-CH₂-CH₂); 18,44 (CH₃).



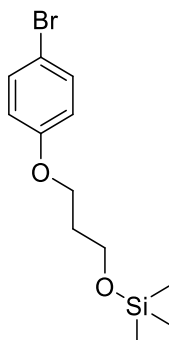
[3-(4-bromfenoksi)propoksi](*tert*-butil)difenilsilanas (13)

13: 3-(4-bromfenoksi)propan-1-olis (1,085 g, 4,70 mmol) ištirpinamas DCM (10 ml), suberiami *tert*-butil(chlor)difenilsilanas (1,938 g, 7,05 mmol) ir imidazolas (0,960 g, 14,10 mmol) Reakcija vykdoma kambario temperatūroje 5 minutes. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 19:6), reakcijos mišinys ekstrahuojamas DCM. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistiliuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas, 24,7:0,3). Gauta 1,330 g (60 %) bespalvio skysčio.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₂₅H₂₉BrO₃Si (469,49 g/mol): apskaičiuota C 63,96; H 6,23; Br 17,02; O 6,82 Si 5,98; rasta C 63,73; H 6,48.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,64 (d, *J* = 7,3 Hz, 4H, Ar); 7,43 – 7,30 (m, 8H, Ar); 6,75 (d, *J* = 8,8 Hz, 2H, Ar); 4,07 (t, *J* = 6,2 Hz, 2H, CH₂); 3,84 (t, *J* = 5,8 Hz, 2H, CH₂); 2,00 (p, *J* = 6,0 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂); 1,04 (s, 9H, CH₃).

¹³C BMR (101 MHz, CDCl₃) δ 158,28 (Ar); 135,68 (Ar); 133,82 (Ar); 132,32 (Ar); 129,77 (Ar); 127,80 (Ar); 116,44 (Ar); 112,75 (Ar); 64,79 (O-CH₂), 60,27 (O-CH₂), 32,23 (CH₂-CH₂-CH₂), 26,99 (C-(CH₃)₃), 19,35 (C-(CH₃)₃).



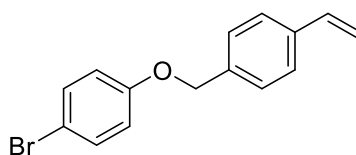
[3-(4-bromfenoksi)propoksi](trimetil)silanas (14)

14: Inertinėje argono atmosferoje į kolbą supilamas 3-(4-bromfenoksi)propan-1-olis (0,200 g, 0,87 mmol), sulašinamas trietilaminas (0,260 g, 2,57 mmol) ir trimetilsililbromidas (0,200 g, 1,31 mmol). Reakcija vykdoma 35 °C temperatūroje apie 1 minutę. Reakcijai pasibaigus (plonasluoknė chromatografija: eliuentas – heksanas:acetonas, 19:6), reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄ ir nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas, 24:1). Gauta 0,230 g (76 %) bespalvio skysčio.

Elementinė analizė (%) medžiagai C₁₂H₁₉BrO₂Si (303,03 g/mol): apskaičiuota C 47,53; H 6,32; Br 26,35; O 10,55 Si 9,26; rasta C 47,98; H 6,16.

¹H NMR (400 MHz, CDCl₃) δ 7,25 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar); 6,67 (d, *J* = 8,9 Hz, 2H, Ar); 3,91 (t, *J* = 6,1 Hz, 2H, O-CH₂); 3,66 (t, *J* = 6,0 Hz, 2H, O-CH₂); 1,87 (p, *J* = 6,1 Hz, 2H, CH₂-CH₂-CH₂); 0,11 (s, 9H, CH₃).

¹³C NMR (101 MHz, CDCl₃) δ 158,28 (Ar); 132,30 (Ar); 116,39 (Ar); 112,74 (Ar); 64,75 (O-CH₂); 58,90 (O-CH₂); 32,26 (CH₂-CH₂-CH₂); 0,44 (CH₃).



1-brom-4-[(4-etenilfenil)metoksi]benzenas (15)

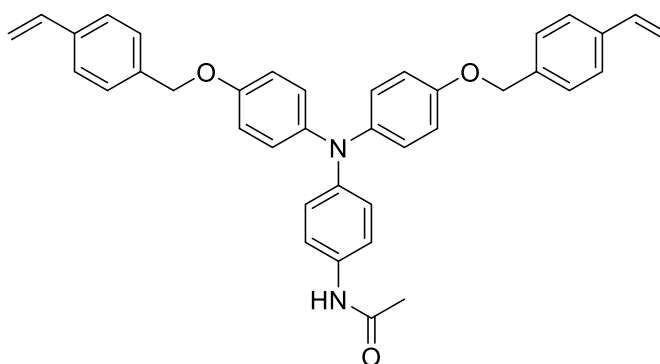
15: 4-bromfenolis (2,000 g, 11,56 mmol) ištirpinamas DMF (10 ml) ir suberiamas 1-(chlorometil)-4-vinilbenzenas (2,172 g, 13,87 mmol). Į mišinį dalimis suberiamas K₂CO₃ (2,397 g, 17,34 mmol) ir reakcija vykdoma 40 °C temperatūroje 3 paras. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija – eliuentas: heksanas:acetonas, 24:1), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis

džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 , tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 24:1). Gauta 1,979 g (59 %) baltų kristalų. ($T_{\text{lyd.}}=117 - 118\text{ }^\circ\text{C}$)

Elementinė analizė (%) medžiagai $\text{C}_{15}\text{H}_{13}\text{BrO}$ (289,17 g/mol): apskaičiuota C 62,30; H 4,53; Br 27,63; O 5,53; rasta C 63,00; H 4,18.

^1H BMR (400 MHz, Acetonas – d_6 , m. d.) δ 7,49 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, Ar); 7,43 (d, $J = 9,0$ Hz, 4H, Ar); 6,98 (d, $J = 9,0$ Hz, 2H, Ar); 6,77 (dd, $J = 17,7, 10,9$ Hz, 1H, =CH); 5,83 (d, $J = 17,6$ Hz, 1H, =CH₂); 5,25 (d, $J = 11,0$ Hz, 1H, =CH₂); 5,12 (s, 2H, O-CH₂).

^{13}C BMR (101 MHz, Acetonas – d_6 , m. d.) δ 159,18; 138,33; 137,72; 137,56; 133,22; 128,85; 127,28; 118,00; 114,54; 113,41 (=CH), 70,58 (CH₂).



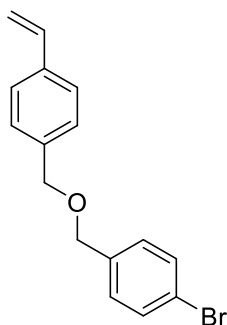
***N*-[4-(bis{4-[(4-etenilfenil)metoksi]fenil}amino)fenil]acetamidas (16)**

16: Argono aplinkoje 4-aminoacetanilidas (1 g, 6,64 mmol) ištirpinamas toluene (50 ml), suberiamas 1-brom-4-[(4-etenilfenil)metoksi]benzenas (4,224 g, 14,61 mmol), paladžio (II) acetatas (0,447 g, 1,99 mmol), tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroboratas (1,156 g, 3,98 mmol) ir natrio *tert*butoksidas (1,915 g, 19,98 mmol). Reakcija vykdoma 12 valandų 121 °C temperatūroje. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija: eliuentas heksanas:acetonas, 19:6), gautas reakcijos mišinys atvėsinaamas ir filtruojamas per celitą, praplaunant THF. Nudistilijavus tirpiklį, mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 , tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas, 4:1). Gauta 0,600 g (16 %) baltos amorfinės medžiagos.

Elementinė analizė (%) medžiagai $\text{C}_{38}\text{H}_{34}\text{N}_2\text{O}_3$ (566,70 g/mol): apskaičiuota C 80,54; H 6,05; N 4,94; O 8,47; rasta C 80,21; H 6,14; N 5,01.

^1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 9,81 (s, 1H, NH), 7,49 (d, $J = 8,1$ Hz, 4H, Ar), 7,42 (d, $J = 8,0$ Hz, 6H, Ar), 6,92 (d, $J = 6,4$ Hz, 8H, Ar), 6,81 (d, $J = 8,9$ Hz, 2H, Ar), 6,74 (dd, $J = 17,7, 11,0$ Hz, 2H, =CH), 5,84 (d, $J = 17,7$ Hz, 2H, =CH₂), 5,27 (d, $J = 11,0$ Hz, 2H, =CH₂), 5,04 (s, 4H, O-CH₂), 2,00 (s, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 167,78 (C=O); 154,09; 143,43; 141,05; 136,85; 136,67; 136,30; 133,44; 127,95; 126,19; 125,17; 122,12; 120,29; 115,71; 114,43 (=CH); 69,19 (CH₂); 23,82 (CH₃).



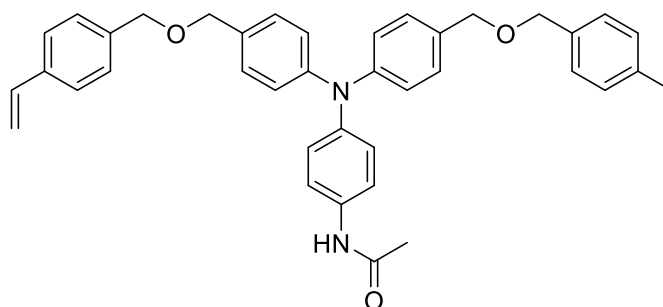
1-bromo-4-[[4-etenilfenil]metoksi]metil]benzenas (17)

17: 4-bromofenil metanolis (0,2 g, 1,07 mmol) ištirpinamas DMF (1,5 ml) ir suberiamas 1-(chlorometil)-4-vinilbenzenas (0,151 g, 0,96 mmol). Į mišinį dalimis suberiamas NaH (0,063 g, 2,63 mmol) ir reakcija vykdoma 30 °C temperatūroje 1 valadą. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksne chromatografija – eliuentas: heksanas:acetonas, 24:1), mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas 49:1). Gauta 0,240 g (68 %) gelsvų kristalų. (T_{lyd.}=48 – 49 °C)

Elementinė analizė (%) medžiagai C₁H₁₅BrO (303,20 g/mol): apskaičiuota C 63,38; H 4,99; Br 26,35; O 5,28; rasta C 63,82; H 4,46.

¹H BMR (400 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 7,55 (d, *J* = 8,4 Hz, 2H, Ar), 7,46 (d, *J* = 8,1 Hz, 2H, Ar), 7,32 (dd, *J* = 8,1, 4,2 Hz, 4H, Ar), 6,73 (dd, *J* = 17,7, 10,9 Hz, 1H, =CH), 5,82 (d, *J* = 18,3 Hz, 1H, =CH₂), 5,25 (d, *J* = 11,0 Hz, 1H, =CH₂), 4,51 (d, *J* = 7,9 Hz, 4H, CH₂).

¹³C BMR (101 MHz, DMSO – d₆, m. d.) δ 172,84 (Ar), 137,92 (Ar), 137,85 (Ar), 136,36 (=CHr), 131,19 (Ar), 129,61 (Ar), 127,81 (Ar), 126,09 (Ar), 120,48, 114,18 (=CH), 71,22 (CH₂), 70,53 (CH₂).



N-{4-[bis(4-[[4-etenilfenil]metoksi]metil]fenil)amino]fenil}acetamidas (18)

18: Argono aplinkoje 4-aminoacetanilidas (0,5 g, 3,33 mmol) ištirpinamas dioksane (9 ml), suberiamas 1-bromo-4-[[4-etenilfenil]metoksi]metil]benzenas (2,218 g, 7,32 mmol), XPhos Pd G2 (0,131 g, 0,17 mmol) ir natrio *tert*butoksidas (0,960 g, 9,99 mmol). Reakcija vykdoma 12 valandų 80 °C temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksne chromatografija: eliuentas heksanas:acetonas, 19:6), gautas reakcijos mišinys atvėsinaamas ir filtruojamas per celitą, praplaunant THF. Nudistilivus tirpiklį, mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis išdžiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, tirpiklis nudistilijuojamas. Produktas gryninamas chromatografiškai (eliuentas – heksanas:acetonas, 4:1). Gauta 0,535 g (27 %) rudos spalvos dervos.

Elementinė analizė (%) medžiagai $C_{40}H_{38}N_2O_3$ (594,75 g/mol): apskaičiuota C 80,78; H 6,44; N 4,71; O 8,07; rasta C 80,99; H 6,15, N 4,69.

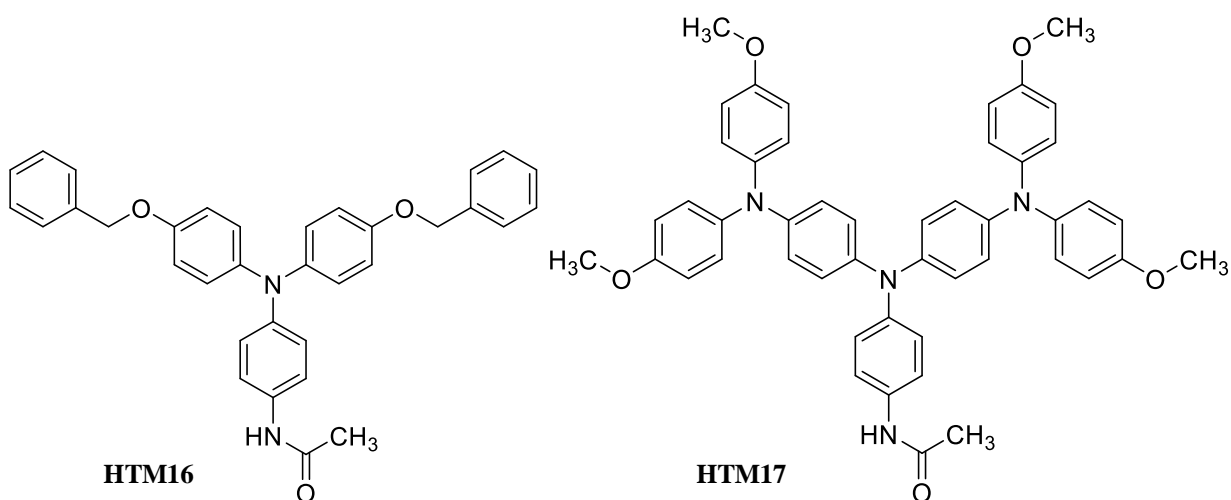
1H BMR (400 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 9,92 (s, 1H, NH); 7,52 (d, $J = 8;8$ Hz, 2H, Ar); 7,45 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, Ar), 7,32 (d, $J = 8,0$ Hz, 4H, Ar); 7,24 (d, $J = 8,3$ Hz, 4H, Ar); 6,95 (dd, $J = 15,5; 8;6$ Hz, 6H, Ar), 6,73 (dd, $J = 17,7; 10,9$ Hz, 2H, =CH); 5,82 (d, $J = 17,7$ Hz, 2H, =CH₂); 5,24 (d, $J = 10,9$ Hz, 2H, =CH₂); 4,51 (s, 4H, O-CH₂); 4,44 (s, 4H, O-CH₂); 2,02 (s, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (101 MHz, DMSO – d_6 , m. d.) δ 168,00 (C=O); 146,75; 142,03; 138,17; 136,39; 136,30; 135,30; 132,15; 128,99; 127,80; 126,05; 125,29; 122,60; 120,35; 114,11 (=CH); 71,17 (CH₂); 71,12; 23,89 (CH₃).

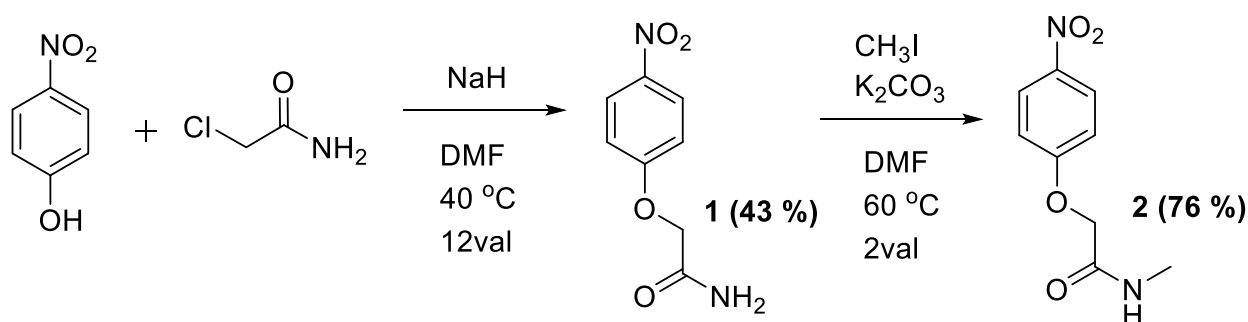
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant sukurti tokius perovskitinius saulės elementus, kurie galėtų pakeisti komercinius silicio saulės elementus, reikia užtikrinti, kad PSC pasižymėtų ne tik dideliu našumu, bet ir puikiu stabilumu. Kaip minima literatūros apžvalgoje, didelę įtaką šioms savybėms daro teigiamus krūvininkus transportuojančios medžiagos, kurios naudojamos PSC konstrukcijoje. Šiuo metu geriausius rezultatus demonstruojantys įrenginiai yra sukonstruoti su spiro-MeOTAD junginiu, kuriam reikalingi įvairūs priedai. Priedai išsprendžia našumo problemą, tačiau deja kenkia stabilumui. Todėl reikia ieškoti alternatyvių būdų, kaip užtikrinti gerą PSC našumą be papildomų priedų.

Šiame skyriuje apžvelgiama naujų trifenilamino centrinių fragmentų turinčių skyles transportuojančių medžiagų, kurios dėl savo struktūros gali suformuoti nekovalentinius tarpmolekulinius ryšius ir pasižymėti savitvarka, sintezė ir terminų, optinių bei fotofizikinių tyrimų rezultatai. Naujų junginių tyrimų rezultatai buvo palyginti su literatūroje žinomais junginiais, turinčiais panašią molekulinę struktūrą, **HTM16** ir **HTM17** [24, 33].

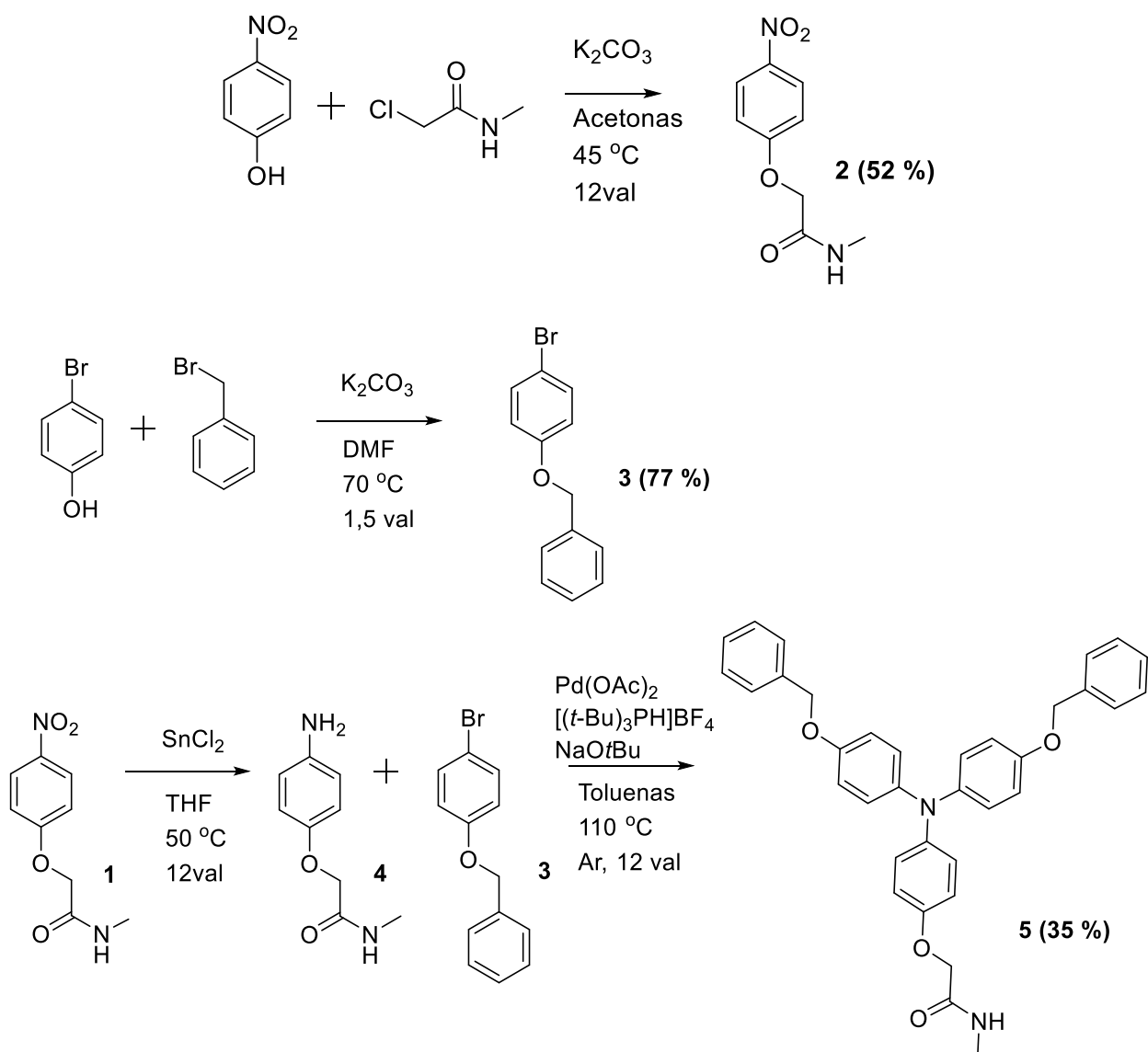


3.1. HTM, turinčių trifenilamino centrinių fragmentų, ir acetamido funkcinių grupių, sintezė



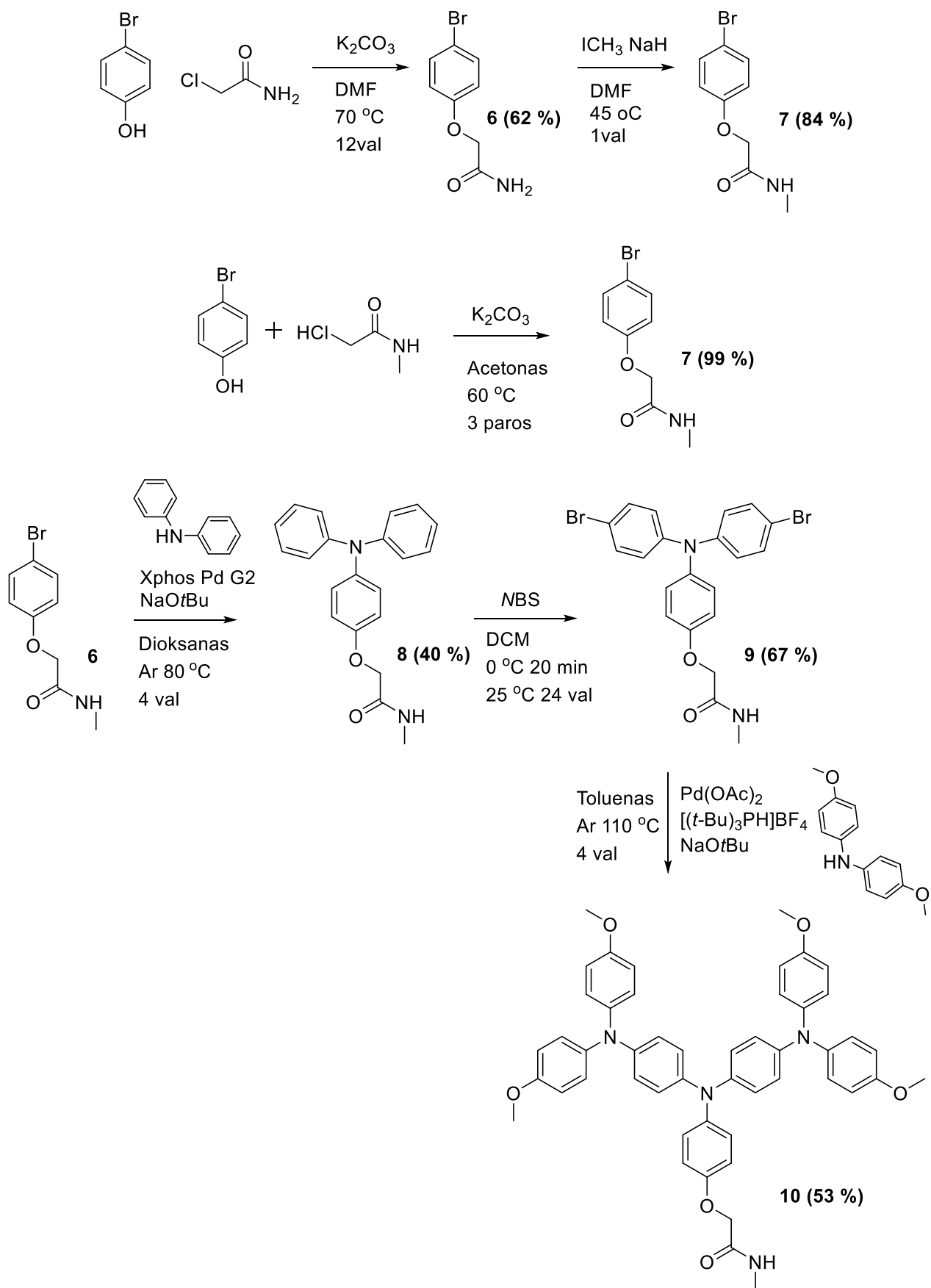
Siekiant susintetinti trifenilaminą **5**, turintį amidinę funkcinę grupę ir benziloksi šonines grupes (**3.1 schema**), pirmiausia junginys **2** gautas vykdant dviejų žingsnių sintezę: pirmoje reakcijoje prie 4-nitrofenolio, alkilavimo reakcijos su NaH 40 °C temperatūroje metu, prijungiamas 2-chloroacetamidas (gaunamas nitro junginys **1**), o sekančiame žingsnyje, naudojant metiljodidą, vienas vandenilis, esantis amino grupėje, pakeičiamas metil grupe ir gaunamas acetamidas **2**. Taip pat junginį **2** galima gauti 4-nitrofenolį alkilinant, naudojant K₂CO₃ ir reakciją vykdant 12 val, gaunamas junginys **2**. Junginio **2** nitro grupė redukuojama jį ištirpinus TFH, naudojant SnCl₂ ir

reakciją vykdant 12 val, gaunamas aminas **4**. Junginys **3**, gautas prie 4-bromofenolio alkilavimo reakcijos metu prijungiant benzilbromidą, jungiamas prie amino **4** ir suformuojamas galutinis trifenilaminas **5**, reakcijoje kaip katalizatorių naudojant paladžio (II) acetatą, o kaip ligandą tri-*tert*-butilfosfonio tetrafluoroboratą, reakciją vykdant 110 °C temperatūroje 12 valandų. (**3.2 schema**).



3.2 schema. Junginio **5**, turinčio benziloksi grupes, sintezė

Siekiant susitrinti trifenilaminą **10**, turintį amidinę ir dvi dimetoksidifenilamino funkcines grupes, pirmiausia keliais metodais buvo bandoma gauti junginį **7**: pirmuoju būdu buvo išbandyta dviejų pakopų sintezė 4-bromfenolį alkilinant 2-chloroacetamidu K_2CO_3 DMF tirpiklyje 70 °C reakciją vykdant 12 valandų ir gaunamas junginys **6**, kuris toliau alkilinamas su metiljodidu arba vienos pakopos sintezės metu, kai prie 4-bromofenolio iškarto jungiamas 2-chlor-*N*-metilacetamidas **7**, naudojant K_2CO_3 kaip katalizatorių bei reakciją vykdant 12 valandų 70 °C temperatūroje. Siekiant suformuoti trifenilamido centrinę fragmentą ir gauti junginį **8**, buvo vykdoma Buchwaldo-Hartwigo kopuliavimo reakcija naudojant paladžio katalizatorių Xphos Pd 2G ir natrio *tert*-butoksidad. Gautas junginys **8** buvo brominamas su *N*-bromosukcinimidu, o bromido grupės buvo pakeistos dimetoksidifenilamino grupėmis paladžiu katalizuojamos reakcijos metu ir gautas galutinis junginys **10** (**3.3 schema**).

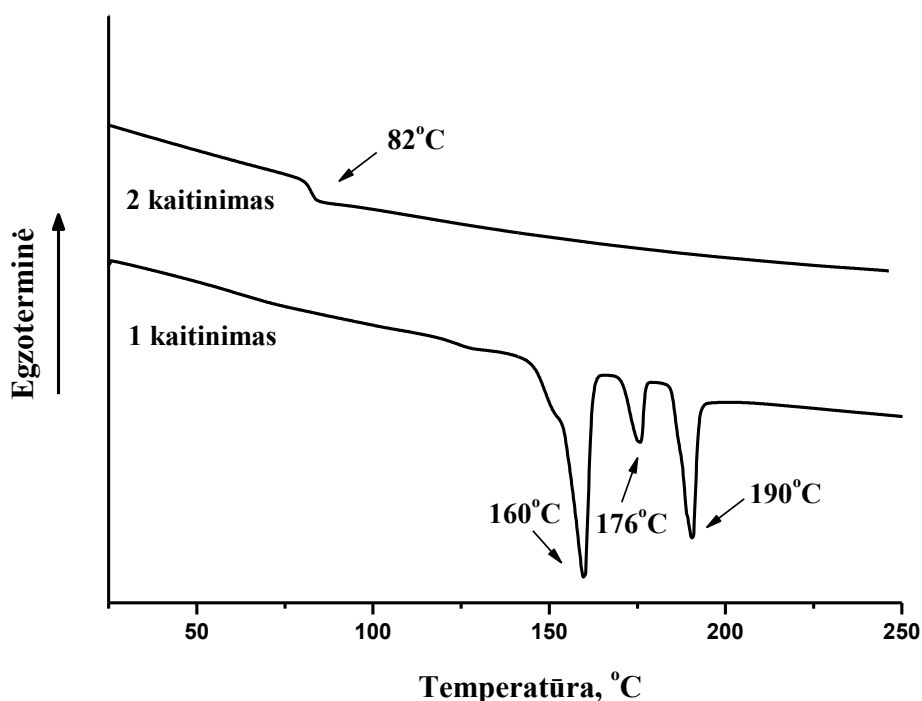


3.3 schema. Junginio **10**, turinčio dimetoksidifenilamido grupės, sintezė

3.2. HTM, turinčių trifenilamino centrinių fragmentą, ir acetamido funkcines grupes, terminės savybės

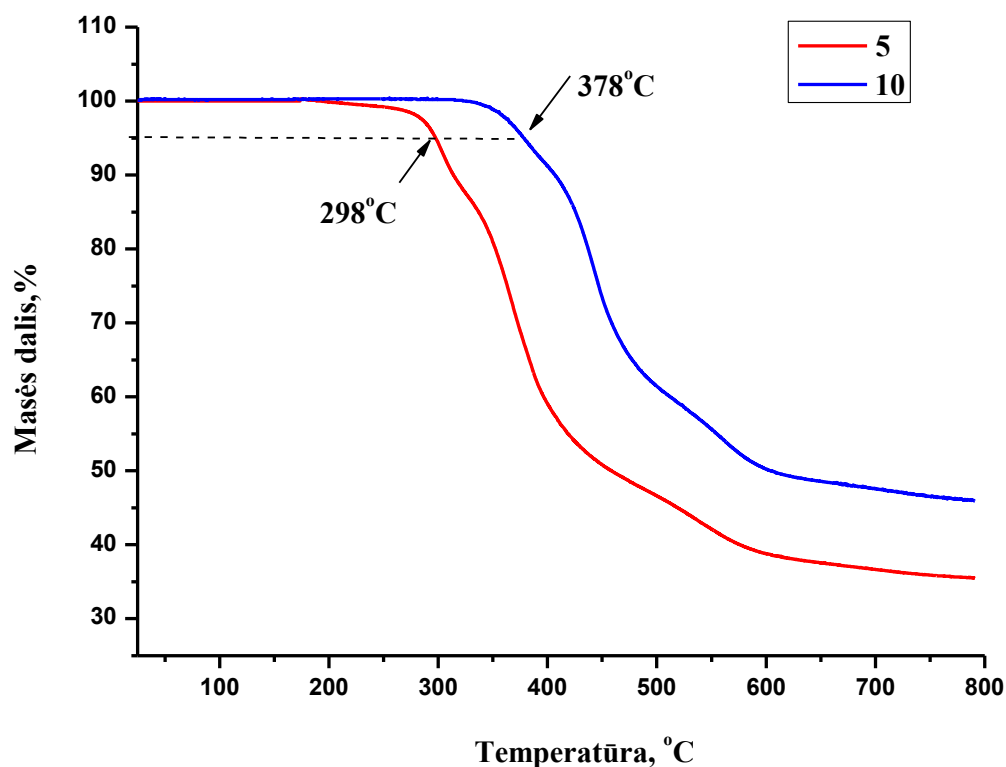
Saulės celės ilgaamžiškumas iš dalies priklauso nuo naudojamų medžiagų terminio stabilumo ir morfologinio stabilumo – tengiama naudoti tokius junginius, kurių būvis nekistų laikui bėgant arba įrenginiui šylant ar šalant. Kuo aukštesnė junginio stiklėjimo temperatūra, tuo didesnė tikimybė, kad junginys turės stabilų amorfinį būvį. Medžiagų lydymosi bei stiklėjimo temperatūros buvo nustatytos diferenciniu skenuojamosios kalorimetrijos metodu (DSK). Tyrimo metu visi junginiai kaitinami du kartus: pirmuoju kaitinimu nustatyta lydymosi (T_{lyd}), antrojo kaitinimo metu – stiklėjimo temperatūra (T_s).

Literatūroje žinomo junginio **HTM16**, turinčio benziloksi pakaitus, lydymosi temperatūra $T_{lyd}=165$ °C, o stiklėjimo $T_s=46$ °C. Amidinės grupės pakeitimas junginio struktūroje lėmė, jog trifenilamino **5** tiek lydymosi ($T_{lyd}=102$ °C), tiek stiklėjimo ($T_s=29$ °C) temperatūra sumažėjo. **HTM17** lydymosi temperatūra $T_{lyd}=172$ °C, o pakeistą amidinę grupę turintis junginys **10** pasižymi polimorfizmu – pirmojo kaitinimo metu stebimos trys lydymosi temperatūros ties 160 °C, 176 °C ir 190 °C (**17 pav.**) Šio trifenilamino, turinčio didesnius – dimetoksidifenilamino pakaitus, stiklėjimo temperatūra ($T_s=82$ °C) yra aukštesnė nei junginio, turinčio benziloksi pakaitus, tačiau žemesnė nei junginio **HTM17**, kurio stiklėjimo temperatūra $T_s=112$ °C.



17 pav. Trifenilamino **10**, turinčio dimetoksidifenilamino pakaitus, DSK kreivės

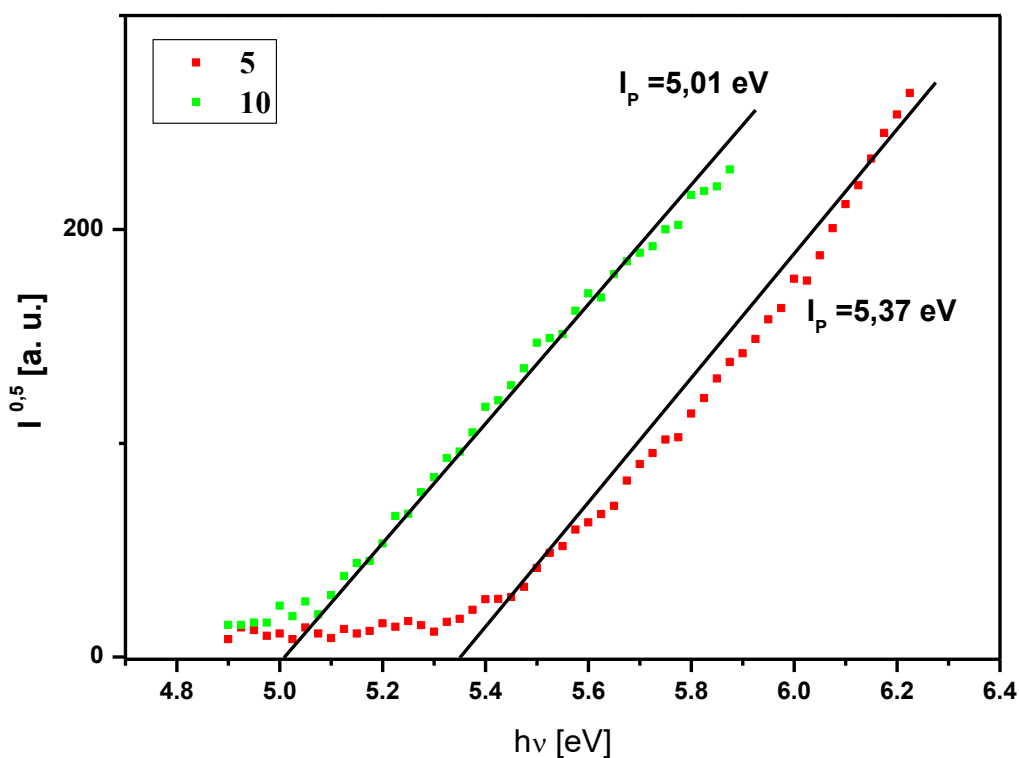
Norint panaudoti medžiagas saulės celių konstravime, medžiagos privalo pasižymėti geru terminiu stabilumu. Žemiausiu terminiu stabilumu pasižymėjo junginys **5**, turintis benziloksi pakaitus, – jis 5% savo masės neteko pasiekus 298 °C. Trifenilaminas **10**, turintis dimetoksidifenil pakaitus, pasižymėjo beveik 100 °C geresniu stabilumu – 378 °C (**18 pav.**) Naujų susintetintų junginių terminės destrukcijos temperatūros yra šiek tiek mažesnės lyginant su atitinkamais palyginamaisiais junginiais **HTM16** ($T_d=303$ °C) ir **HTM17** ($T_d=416$ °C).



18 pav. Trifenilaminų 5 ir 10 termogravimetrinės kreivės

3.3. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, ir acetamido funkcinės grupės, fotoelektrinės savybės

Siekiant sukonstruoti PSC būtina atsižvelgti į konstrukcijoje naudojamų medžiagų energetinius lygmenis ir juos derinti tarpusavyje. Organinių junginių HOMO lygmenį apibūdina jonizacijos potencialas (I_p). Susintetintų junginių I_p išmatuotas Vilniaus universiteto Kieto Kūno fizikos katedroje. Matavimai atlikti kietoje būsenoje – plėvelėse išlietose iš THF tirpalų.

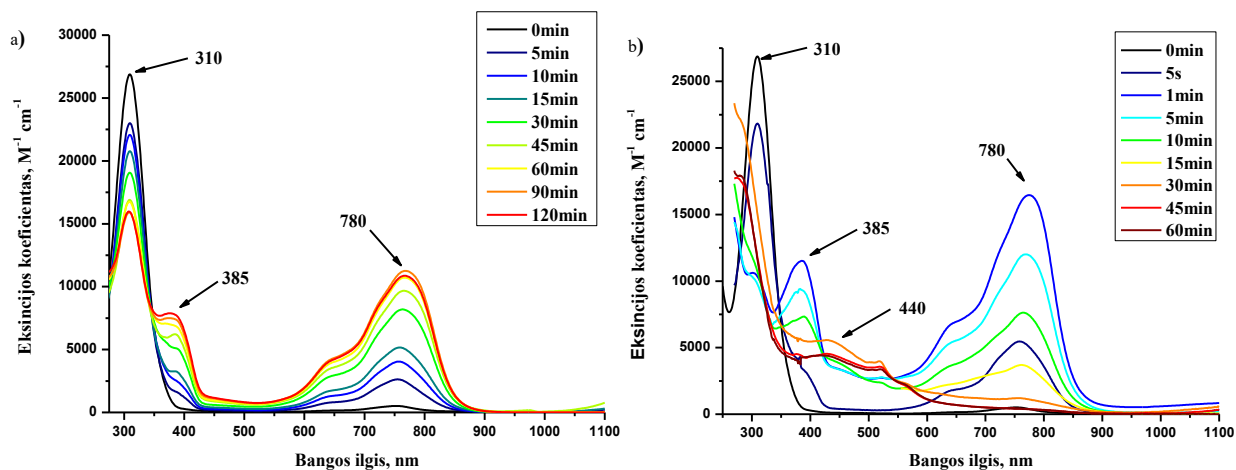


19 pav. Trifenilaminų 5 ir 10 jonizacijos potencialų kreivės

HTM, kurie yra naudojami PSC konstrukcijose, optimali I_p reikšmė yra 4,9 – 5,4 eV intervale. Į šį intervalą patenka abu susintetinti junginiai 5 ir 10 (19 pav.). Junginio 10 ir HTM17, turinčių azoto atomus pakaituose, I_p reikšmė yra mažesnės ($I_p = 5,01$ eV ir $I_p = 4,9$ eV) lyginant su junginiais turinčiais benziloksi grupes – junginio 5 I_p reikšmė yra 5,37 eV, o HTM16 $I_p = 5,37$ eV. Lyginant junginius, turinčius vienodus šoninius pakaitus, bet skirtingas amidines grupes, buvo pastebėta, jog amidinės grupės struktūra ir papildomo deguonies atomo įvedimas į molekulę didelio poveikio I_p reikšmei nedaro.

3.4. Susintetintų junginių optinės savybės

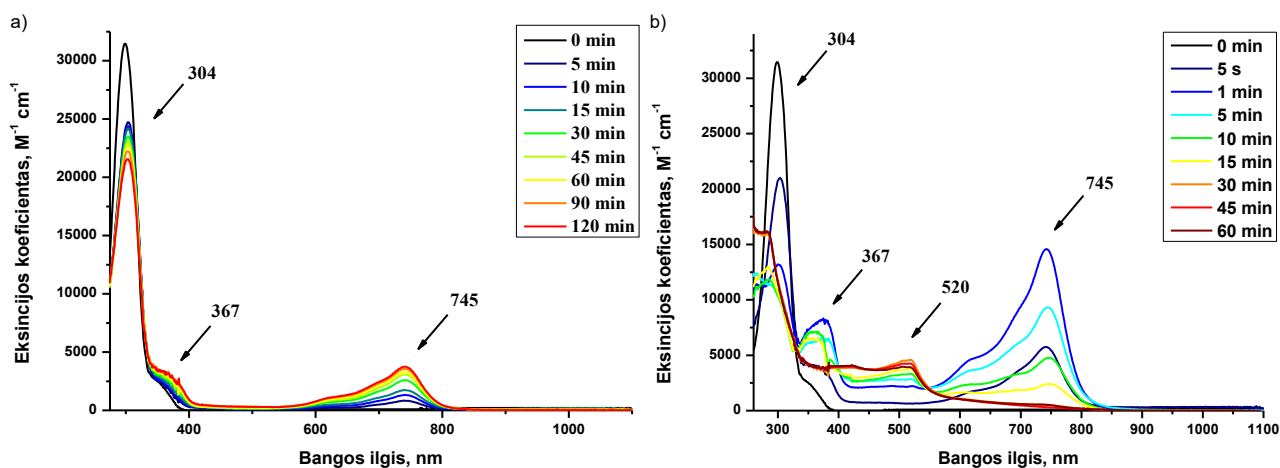
Kaip buvo aprašyta literatūros apžvalgoje, apie galimą tvarkingų struktūrų susidarymą galima spręsti iš šviesos sugerties spektro pokyčio medžiagų tirpalus chlorintame tirpiklyje veikiant regimajai šviesa (RŠ) arba UV spinduliuote. Šviesos absorbcijos spektrai užrašyti naudojant medžiagų 5 ir 10 tirpalus 1,1',2,2'-tetrachloretane (TCE).



20 pav. Junginio HTM16 elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai a) tirpalą veikiant 120 min RŠ, b) tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

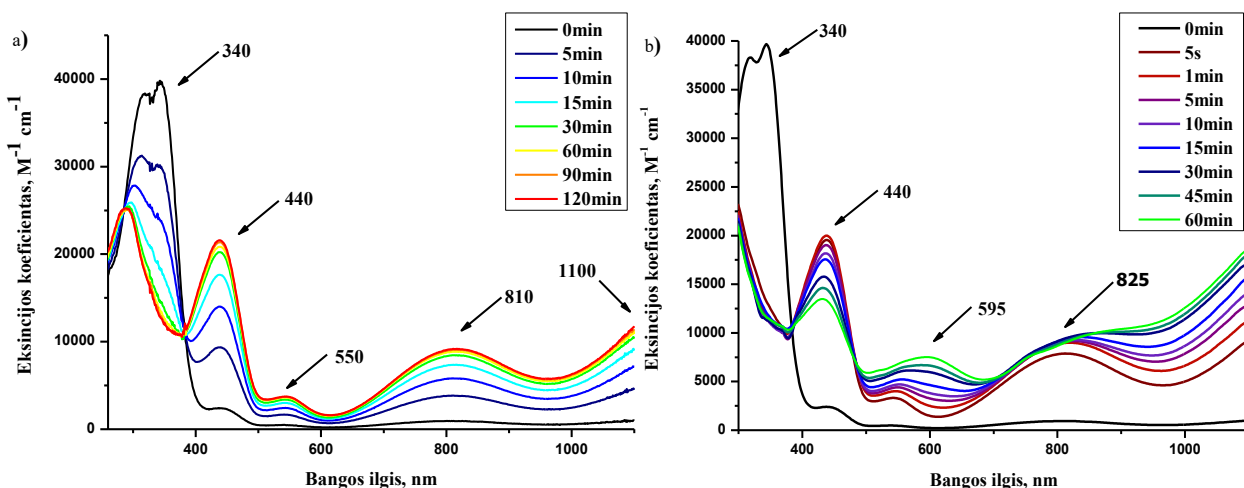
Trifenilamino HTM16 TCE tirpalas buvo veikiamas UV spinduliuote ir iš absorbcijos spektro galima matyti, jog UV spektro dalyje (310 nm) šviesos sugertis mažėja (20b pav.), o regimosios šviesos spektro dalyje matomas hiperchrominis efektas ties 385 nm ir 780 nm, kur absorbcijos maksimumas pasiekiamas po 1 min. Tirpalą veikiant UV spinduliuote ilgiau, absorbcija mažėja, o vėliau atsiradęs signalas ties 440 nm, leidžia spręsti, jog medžiaga pereina į aukštesnę oksidacijos laipsnį. Veikiant tokį patį tirpalą regimajai šviesa, matomas nuoseklus absorbcijos mažėjimas ties 310 nm ir absorbcijos didėjimas ties 385 nm ir 780 nm (20a pav.).

Veikiant junginio 5 TCE tirpalą RŠ spektro dinamika laike parodė (21a pav.), kad UV spektro dalyje absorbcija mažėja (304 nm), o regimosios šviesos spektro dalyje (367 nm ir 745 nm) absorbcija po truputį didėja ir maksimumą pasiekia po 120 min. Tokį patį tirpalą paveikus UV spinduliuote, UV spektro dalyje (304 nm) absorbcija mažėja greitai, o regimosios šviesos spektro dalyje (367 nm ir 745 nm) absorbcijos maksimumas pasiekiamas po 1 min, vėliau tose srityse absorbcija vėl mažėja. Regimosios šviesos spektro dalyje ties 520 nm šviesos sugerties maksimumas pasiekiamas po 30 min ir ilgiau veikiant UV spinduliuote mažai kinta (21b pav.).



21 pav. Junginio **5** elektromagnetinės spinduliuotės absorbcijos spektrai **a)** tirpalą veikiant 120 min RŠ, **b)** tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

Palyginus junginio **HTM16** ir **5** TCE tirpalų elektromagnetinės spinduliuotės absorbcijos spektrų dinamikas tiek veikiant UV spinduliuote, tiek RŠ, galima matyti, jog abi medžiagos elgiasi gana panašiai: veikiant UV spinduliuote regimosios šviesos spektro dalyse maksimumai pasiekiami po 1 min, o veikiant RŠ – po 120 min, tačiau **5** pasižymi mažesniu absorbcijos pokyčiu RŠ spektro dalyje.

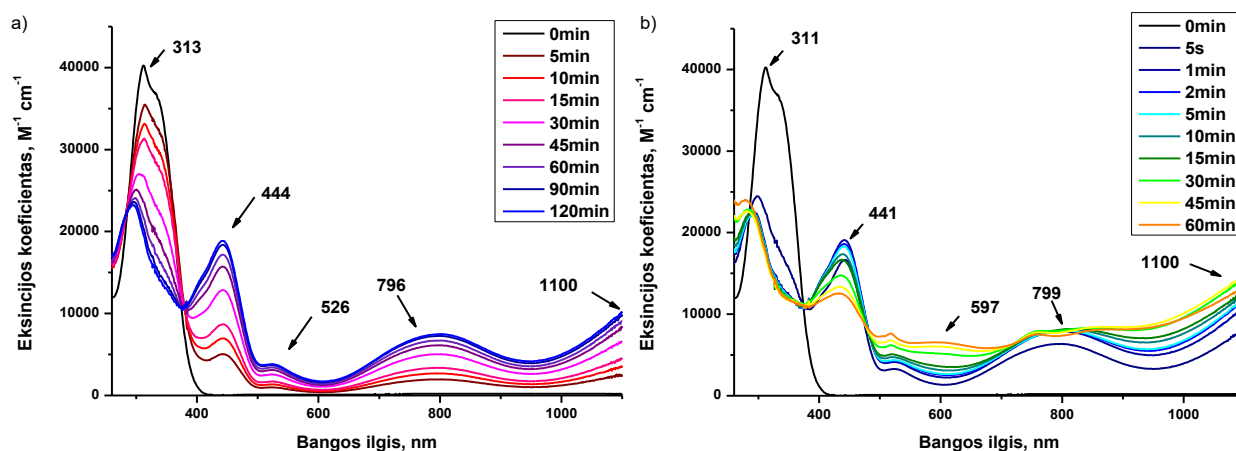


22 pav. Junginio **HTM17** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai **a)** tirpalą veikiant 120 min RŠ, **b)** tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

Trifenilamino **HTM17** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektre matomas absorbcijos maksimumas ties 340 nm ir nedidelė sugertis ties 440 nm. Veikiant UV spinduliuote ryškus pokytis matomas jau po 5 sekundžių UV spektro dalyje (340 nm) (**22b pav.**). Ties 440 nm matomas ryškus hiperchrominis efektas, o vėliau šioje vietoje absorbcija po truputi mažėja. Veikiant UV spinduliuote atsiranda absorbcija regimosios šviesos (595 nm ir 825 nm) bei NIR spektro dalyse. Apšvietus tirpalą RŠ gaunama kitokia spektro dinamika: pokyčiai vyksta lėčiau (**22a pav.**) – UV spektro dalyje (340 nm) matomas hipochrominis efektas, regimosios šviesos (440 nm, 595 nm ir 825 nm) ir NIR spektro dalyse absorbcija didėja, kol maksimumą pasiekia po 120 min.

Junginio **10** TCE tirpalą paveikus RŠ UV srityje ties 313 nm matomas hipochrominis efektas, o regimosios šviesos srityje ties 444 nm, 526 nm, 796nm ir artimojoje IR spektro dalyje ties 1100 nm matomas absorbcijos atsiradimas ir didėjimas, kol po 120 min pasiekiamas absorbcijos maksimumas (**23a pav.**). Tokį patį tirpalą veikiant UV spinduliuote pokyčiai šviesos absorbcijos spektre matomi

greičiau: UV spektro dalyje (313 nm) absorbcija mažėja, regimosios šviesos dalyje (444 nm, 796nm) absorbcija didėja ir maksimumą pasiekia po 1 min, vėliau absorbcija pradeda mažėti, o ties 526 nm absorbcija po truputi didėja ir maksimumą pasiekia po 60 min, o NIR spektro dalyje absorbcijos maksimumas pasiekiamas po 45 min, o po to mažėja (**23b pav.**).



23 pav. Junginio **10** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai **a)** tirpalą veikiant 120 min RŠ, **b)** tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

Palyginus **HTM17** ir **10** TCE tirpalų absorbcijos dinamikas pastebėta, jog abu junginiai elgiasi panašiai: veikiant UV spinduliuote pokytis įvyksta greitai, tačiau regimosios šviesos spektro dalyje (**HTM17** ties 440 nm, **10** ties 444 nm) atsirandusi absorbcija leidžia manyti, jog medžiagos molekulės pereina į aukštesnę oksidacijos laipsnį, veikiant jas UV spinduliuote ilgesnį laiką. Veikiant junginių tirpalus RŠ, matome, jog abiejų medžiagų spektruose pokytis vyksta lėčiau nei veikiant UV spinduliuote.

3.5. Saulės elementų charakteristikos

Siekiant išsiaiškinti, kaip veiktų PSC, kurios konstrukcijoje yra naujas junginys **10**, turintis dimetoksifenilamino funkcines grupes, buvo sukonstruotos saulės celės ir atlikti standartiniai tyrimai. Taip pat palyginimui sukonstruotos saulės celės su šiuo metu geriausius rezultatus demonstruojančiu Spiro-MeOTAD ir tokias pačias šonines grupes kaip ir junginys **10** turinčiu **HTM17**. Šie įrenginiai sukonstruoti Lozanos politechnikos institute.

4 lentelė. PSC, sukonstruotų su junginiais **10** ir **HTM16** (palyginimui Spiro-MeOTAD), charakteristikos

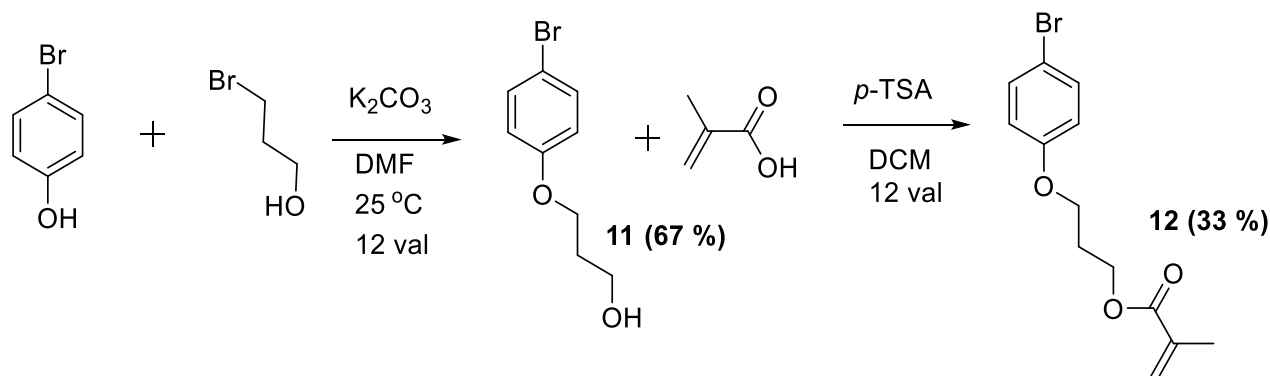
HTM	J_{sc} [mA/cm ²]	V_{oc} [V]	FF [%]	PCE [%]
HTM17 be priedų	23,00	938	52,5	11,34
HTM17 su priedais	23,54	985	73,6	17,06
Junginys 10 be priedų	23,20	990	55,3	12,61
Junginys 10 su priedais	23,75	1011	72,3	17,35
Spiro-MeOTAD su priedais	23,37	1045	78,7	19,22

Perovskito struktūra: $[(\text{FAPbI}_3)_{0,87}(\text{MAPbBr}_3)_{0,13}](\text{CsPbI}_3)_{0,08}$
PSC struktūra: FTO/b-TiO₂/meso-TiO₂/SnO₂/perovskitas/HTM/Au

Iš gautų rezultatų matome (4 lentelė), jog tiek literatūroje žinomas junginys **HTM17**, tiek atitrauktą amidinę grupę turintis junginys **10** be priedų veikia prasčiau nei su priedais. Tai galima paaiškinti tuo, jog elektromagnetinės spinduliuotės poveikyje tirpale susidariusios struktūros, kurios turėtų pagerinti laidumą, judrį ir našumą, išsiardo išliejus plėveles. Taip pat galima pastebėti, jog PSC, kurio konstrukcijoje yra junginys **10**, turintis per deguonies atomą atitrauktą amidinę grupę, demonstruoja šiek tiek geresnį PCE nei su junginiu **HTM17**.

3.6. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, amidinę ir reakingšias grupes, sintezė

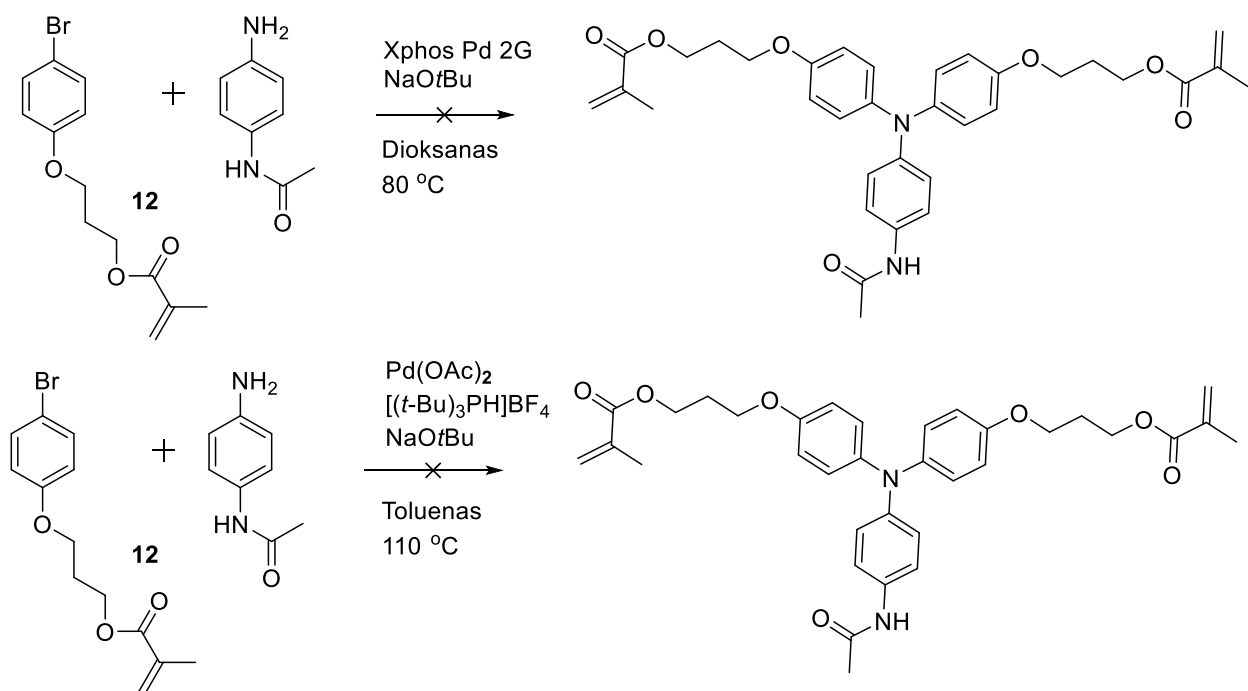
Iš literatūros žinoma, jog metakrilato grupės yra tinkamos fotopolimerizacijai, todėl siekiant gauti medžiagas galinčias fotopolimerizuotis, buvo bandoma sintetinti junginius su metakrilato funkcinėmis grupėmis. Trifenilaminas su amidinėmis ir metakrilato grupėmis, buvo bandytas susintetinti daugiapakopės sintezės pagalba. Alkilynant 4-bromofenolį 3-bromo-1-propanoliu, reakciją dalyvaujant bazei K₂CO₃ ir kaip tirpiklį naudojant DMF, gautas 3-(4-bromfenoksi)-1-propanolis (**11**). Vykdamt pastarojo esterifikaciją metakriline rūgštimi, kaip katalizatorių naudojant *p*-toluensulfoninę rūgštį, reakciją vykdamt DCM, po 12 valandų buvo gautas esterinis junginys **12** (3.4 schema).



3.4 schema. Junginio **12**, sintezė

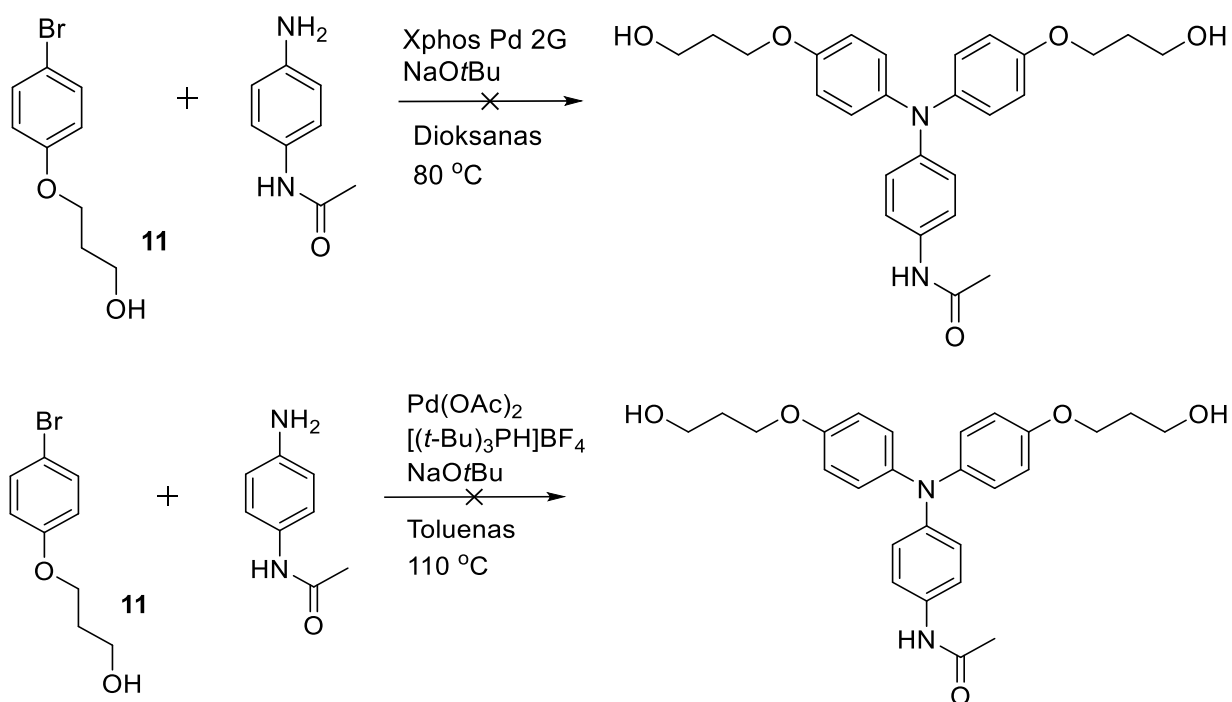
Deja, vykdamt paladžiu katalizuojamas reakcijas, naudojant skirtingus katalizatorius (Xphos Pd G2, Pd(OAc)₂), nepavyko esterio **12** prijungti prie 4-aminoacetanilido (3.5 schema).

Nepavykus susintetinti junginio, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą ir metakrilato funkcines grupes, pirmuoju bandymu, nutarta esterifikacijos reakciją atlikti po paladžio katalizuojamo kryžminio jungimo, tam išbandyta 3-(4-bromfenoksi)-1-propanolio (**11**) reakcija su aminoacetanilidu, pasitelkiant Buchwald-Hartwig reakciją, tačiau taip pat nesėkmingai (3.6 schema). Veikiausiai reakcijai sėkmingai vykti trukdo hidroksi grupės, todėl nutarta jas blokuoti *tert*-butildifenilsilil ir trimetilsilil grupėmis.

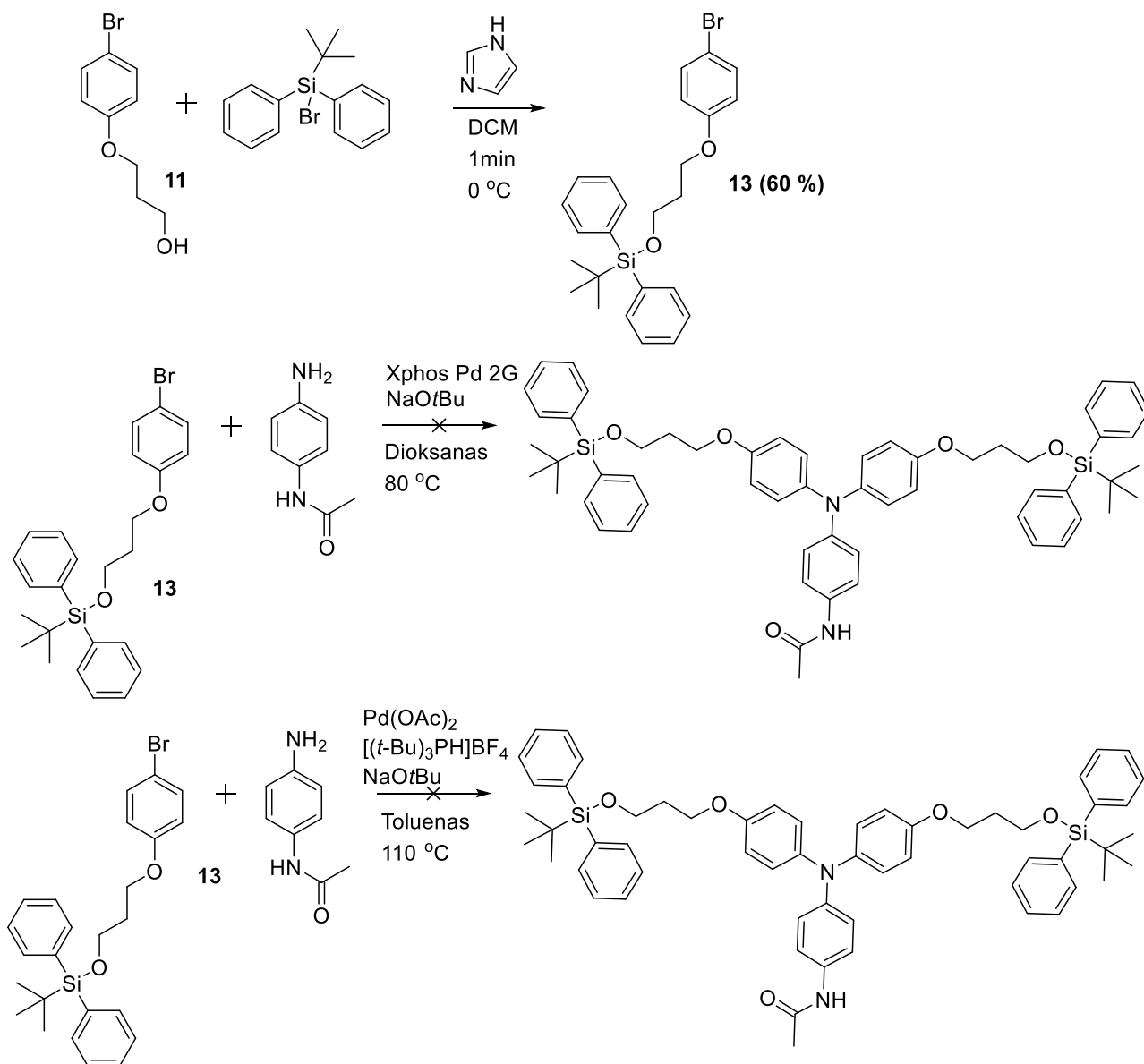


3.5 schema. Junginio, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupės ir metakrilato grupės, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį, sintezė

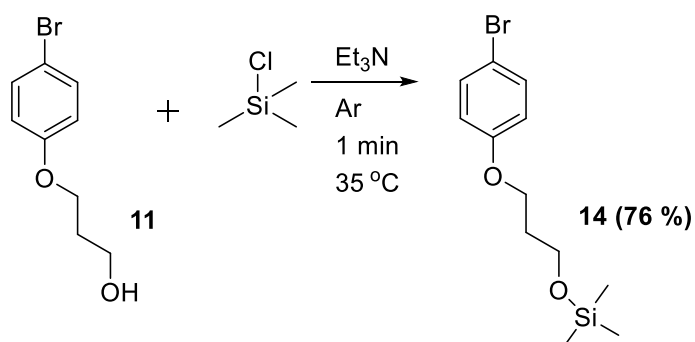
Blokuojančios *tert*-butildifenilsilil grupės prijungimui naudojamas imidazolas, reakcija vykdoma DCM tirpiklyje 1 min ir gaunamas junginys [3-(4-bromfenoksi)propoksi](*tret*-butil)difenilsilanas (13), o trimetilsilil grupės prijungimui naudojamas trietilaminas, šildant 35 °C po 1 min susidaro [3-(4-bromfenoksi)propoksi](trimetil)silanas (14) (**3.7, 3.8 ir 3.9 schemas**). Gautus junginius **13** ir **14**, turinčius blokuojančias hidroksi grupes, buvo bandoma jungti prie aminoacetanilido, naudojant Xphos Pd G2 dioksane arba Pd(OAc)₂ katalizatorių toluene, tačiau norimi trifenilamino junginiai nebuvo gauti, reakcijos metu vyksta apsauginės grupės pašalinimas.



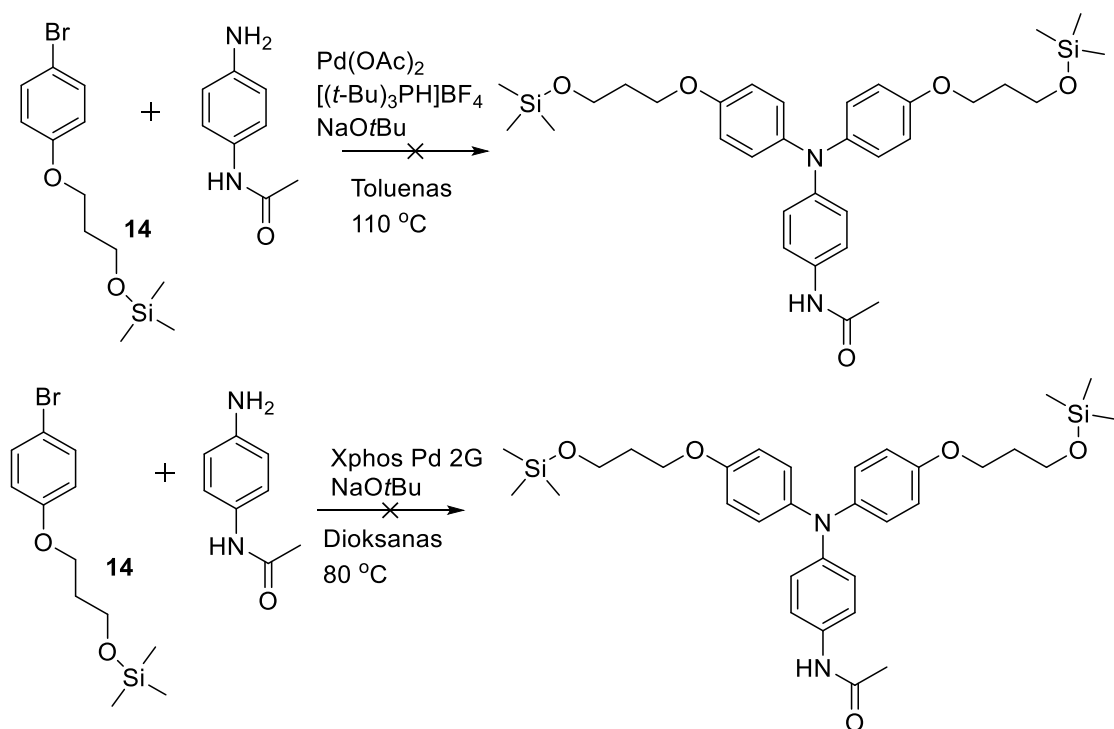
3.6 schema. Junginio, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupės ir metakrilato grupės, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį, sintezė



3.7 schema. Hidroksi grupės blokuojančių grupių prijungimas, siekiant susintetinti junginį, turintį trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupes ir metakrilato grupes, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį

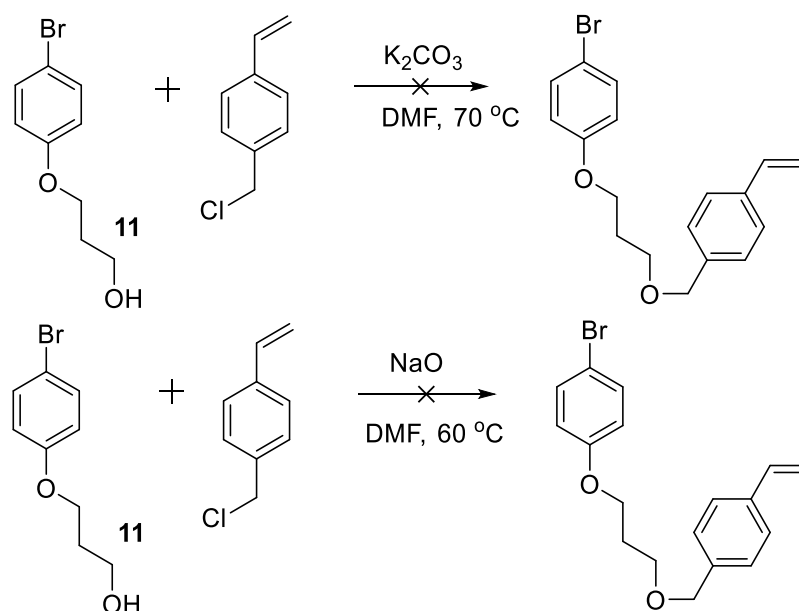


3.8 schema. Hidroksi grupės blokuojančių grupių prijungimas, siekiant susintetinti junginį, turintį trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupes ir metakrilato grupes, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį

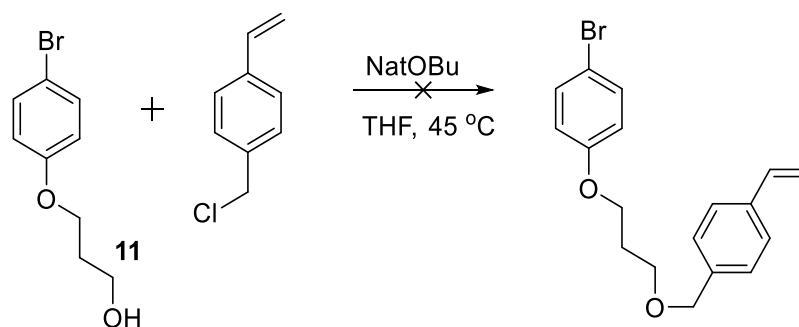


3.9 schema. Hidroksi grupes blokuojančių grupių prijungimas, siekiant susintetinti junginį, turintį trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupes ir metakrilato grupes, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį

Nepavykus susintetinti junginių su metakrilato aktyviosiomis grupėmis, buvo bandoma susintetinti medžiagas, turinčias vinil grupes. Siekiant susintetinti junginį, kuris turėtų trifenilamino centrinį fragmentą, amidinę funkcinę grupę ir vinilbenziloksi grupes prijungtas per alifatinę trijų anglies atomų grandinę, pirmiausia prie 3-(4-bromofenoksi)-1-propanolio (**11**) buvo jungiamas 4-vinilbenzil chloridas, tačiau reakcija nevyko nei su viena išbandyta baze (K_2CO_3 , NaH , NaOtBu) (**3.10** ir **3.11** schemas).

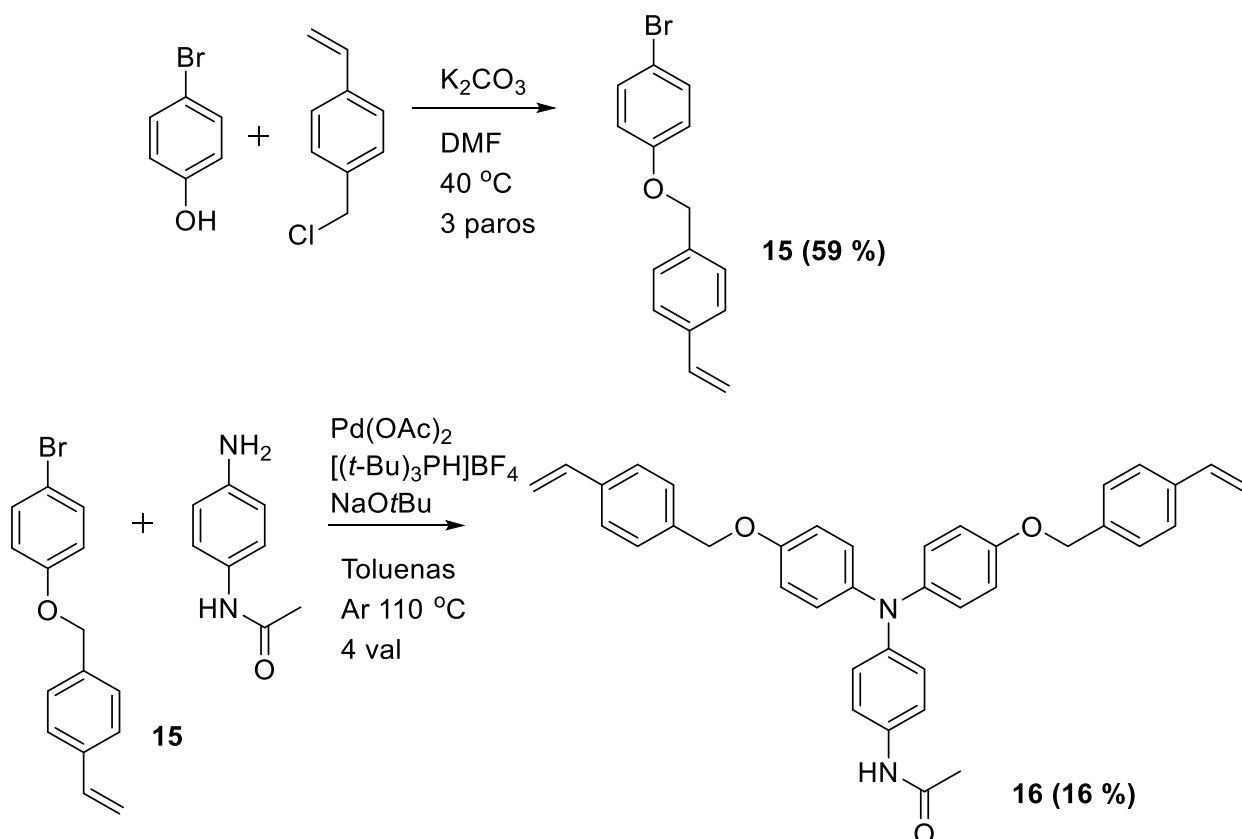


3.10 schema. Junginio, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupes ir metakrilato grupes, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį, sintezė



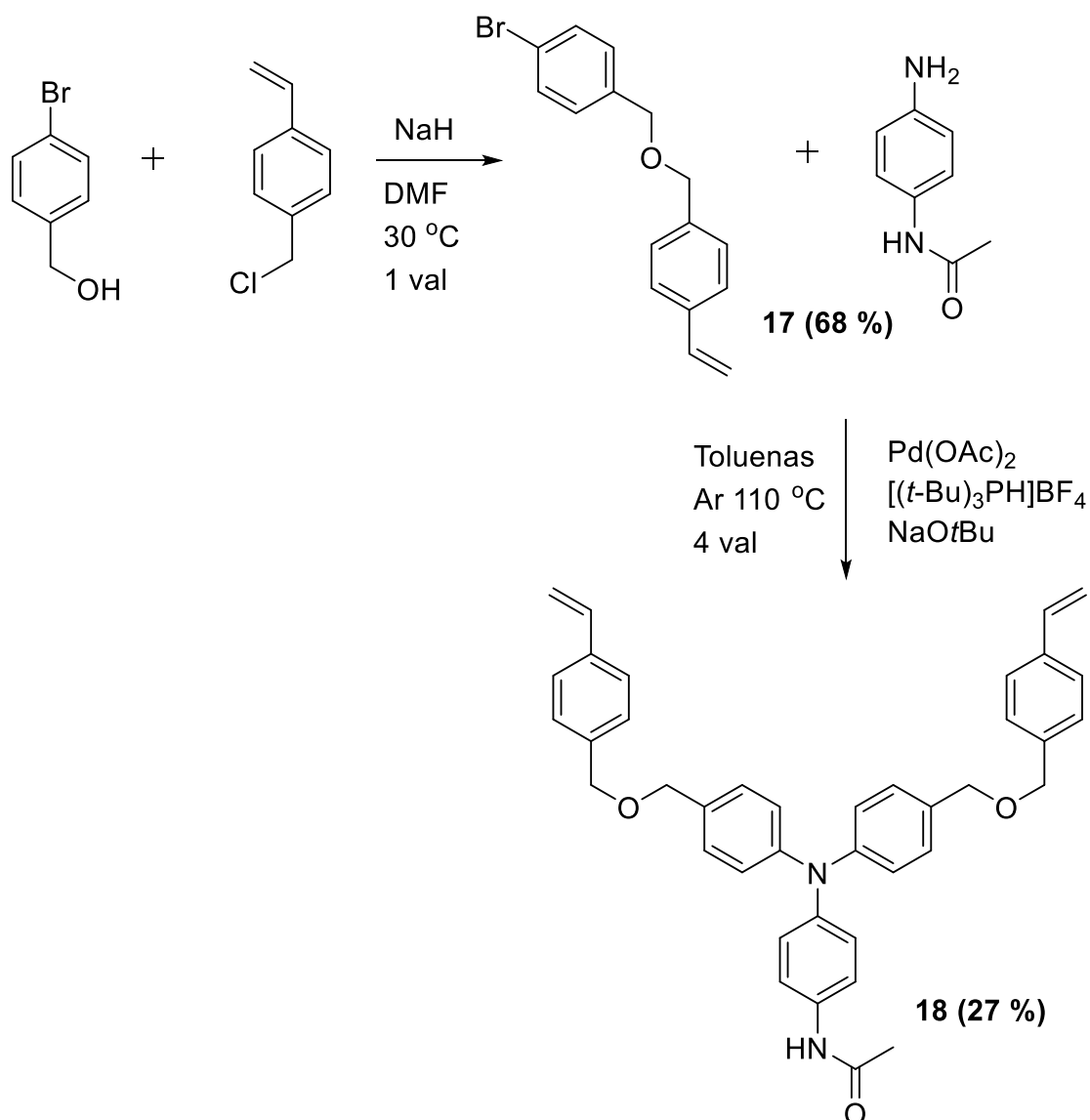
3.11 schema. Junginio, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidines grupes ir metakrilato grupes, kurios prijungtos per alifatinį tiltelį, sintezė

Junginio **16**, turinčio vilnilbenziloksi funkcines grupes ir amidinę grupę, sintezė prasidėjo nuo 4-bromfenolio alkilavimo reakcijos, kurios metu buvo prijungtas 4-vinilbenzil chloridas. Ši reakcija buvo vykdoma DMF tirpiklyje, 40 °C temperatūroje 3 paras, kaip bazę naudojant K_2CO_3 . Gautas junginys 1-brom-4-[(4-etenilfenil)metoksi]benzenas (**15**) buvo jungiamas su 4-aminoacetanilidu, Buchwald-Hartwig kopuliavimo reakcijos būdu, katalizatoriumi naudojant $\text{Pd}(\text{OAc})_2$ ir tri-*tret*-butilfosfoniumo tetrafluorboratą, reakcija vykdoma toluene, 110 °C temperatūroje 4 valandas ir gaunamas galutinis junginys **16** (**3.12 schema**).



3.12 schema. Junginio **16**, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidinę grupę ir vinilbenziloksi grupes, sintezė

Trifenilamino **18** sintezė susideda iš dviejų reakcijų: pirmoje – 4-brombenzil alkoholis jungiamas su 4-vinilbenzil chloridu kaip bazę naudojant NaH, reakciją vykdant DMF 30 °C, antroje – gautas junginys **17** prijungiamas prie 4-aminoacetanilido, Buchwald-Hartwig kopuliavimo reakcijos metodu, reakcija vykdoma toluene, 110 °C temperatūroje 4 valandas (**3.13 schema**).

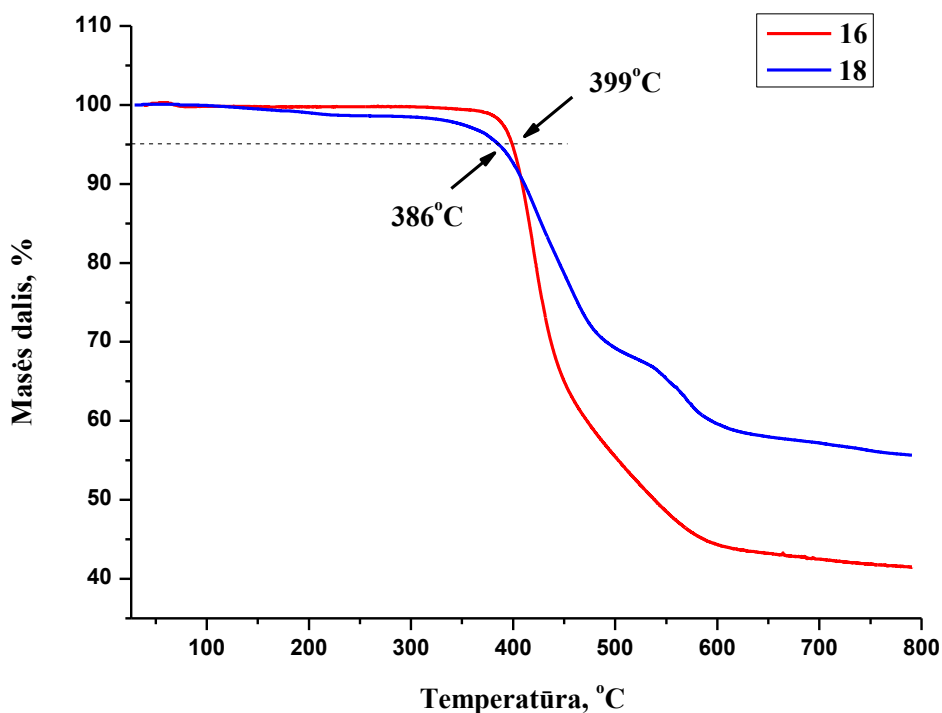


3.13 schema. Junginio **18**, turinčio trifenilamino centrinį fragmentą, amidinę grupę ir vinilbenziloksi grupes, sintezė

3.7. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingšias grupes, terminės savybės

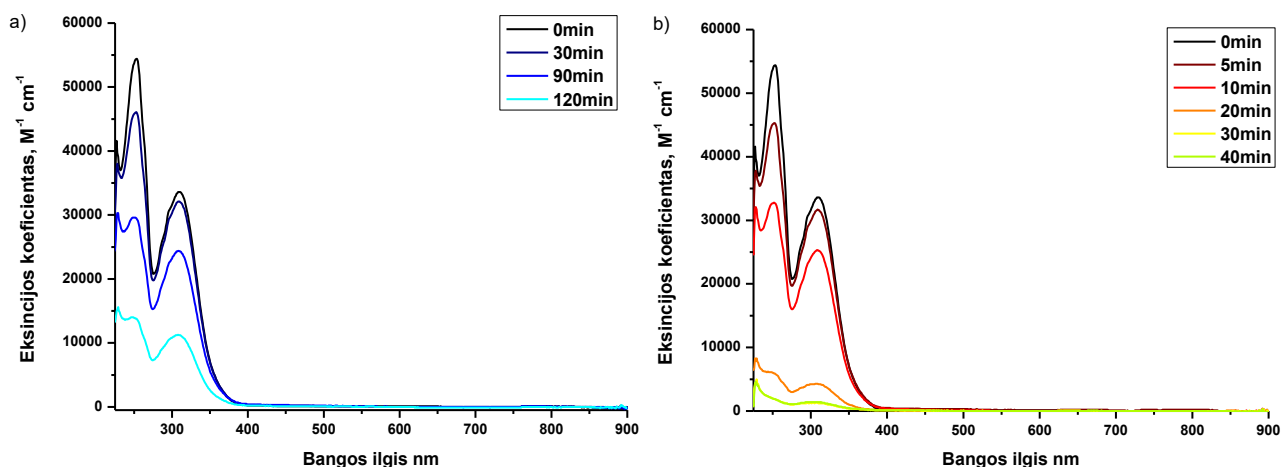
Tyrimo metu nustatyta, jog junginio **16** lydymosi temperatūra yra $T_{\text{lyd}} = 151\text{ }^\circ\text{C}$, o trifenilamino **18** ilgesni lankstūs alifatiniai tilteliai sumažina molekulės polinkį erdvėje išsidėstyti tvarkingai, todėl šis junginys yra visiškai amorfinis ir lydymosi temperatūros neturi. Antrojo kaitinimo metu nustatyta, kad trifenilamino **16** stiklėjimo temperatūra yra $T_s = 49\text{ }^\circ\text{C}$, o **18** mažesnė – $T_s = 16\text{ }^\circ\text{C}$. Taip pat buvo nustatytos ir junginių, turinčių reakingšias grupes, polimerizacijos temperatūros – **16** polimerizacijos temperatūra yra mažesnė $T_{\text{pol}} = 180\text{ }^\circ\text{C}$, o junginio **18** – $T_{\text{pol}} = 229\text{ }^\circ\text{C}$.

Iš termogravimetrinės kreivės matoma, jog trifenilaminų, turinčių aktyviasias vinil grupes, terminio skilimo temperatūros yra panašios – junginio **16** – $399\text{ }^\circ\text{C}$, o **18**, turinčio ilgesnius alkilinius tiltelius – $386\text{ }^\circ\text{C}$ (**24 pav.**).



24 pav. Trifenilaminų **16** ir **18**, turinčių aktyviasias vinil grupes, termogravimetrinės kreivės

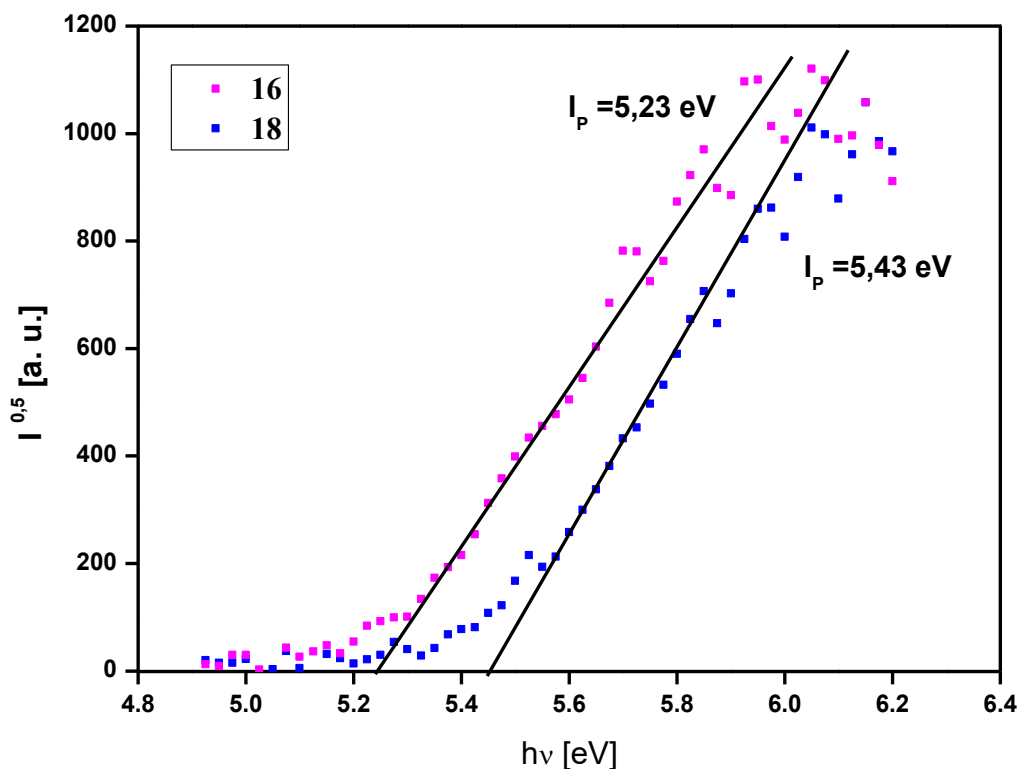
Iš DSK kreivių nustatius polimerizacijos temperatūrą, buvo atliktas tyrimas, siekiant išsiaiškinti, kaip greitai trifenilaminas **16** gali termiškai polimerizuotis polimerizacijos ir aukštesnėje temperatūrose. Tuo tikslu, buvo išlietos trifenilamino **16** plėvelės ir kaitinamos, po to plaunamos THF ir užrašomi gauto tirpalo elektromagnetinės spinduliuotės spektrai. Iš UV spektro dinamikų matome, jog pleveles kaitinant polimerizacijos temperatūroje (180 °C), net po 120 min dar yra likę daug monomero (**25a pav.**). O pakaitinus aukštesnėje temperatūroje (250 °C) jau po 30 min monomero beveik nebelieka (**25b pav.**). Galima daryti išvadą, kad terminė polimerizacija nėra tinkama šios medžiagos sluoksnio sutinklinimui, nes prie 180 °C reakcija vyksta per lėtai, o kaitinant virš 250 °C prasideda perovskito terminis skilimas.



25 pav. Trifenilamino **16** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai a) tirpalą kaitinant 180 °C, b) tirpalą kaitinant 250 °C temperatūroje.

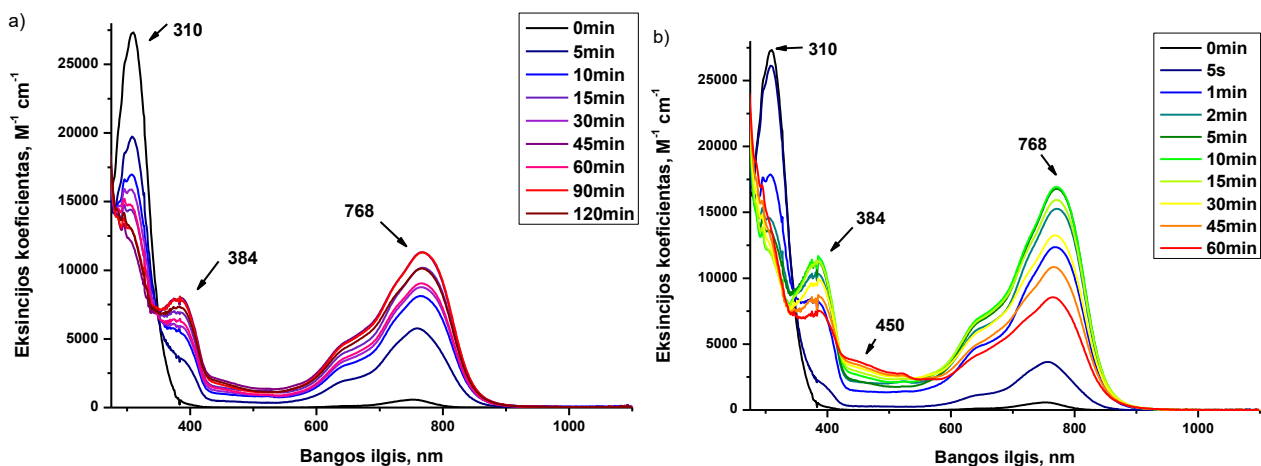
3.8. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingšias grupes, fotoelektrinės savybės

Lyginant junginių, turinčių vinilinius pakaitus, jonizacijos potencialo reikšmes pastebėta, jog junginio **18**, turinčio ilgesnį alifatinį tiltelį, jonizacijos potencialas išauga ir yra lygus 5,43 eV t.y. kiek didesnis nei optimali 5,4 eV reikšmė. Trifenilamino **16** jonizacijos potencialas $I_p = 5,23$ eV, jis patenka į optimalų I_p intervalą (4,9 – 5,4 eV) skyles pernešančioms medžiagoms, kurios naudojamos PSC konstrukcijose (**26 pav.**).



26 pav. Trifenilaminų **16** ir **18**, turinčių aktyviasias vinil grupes, jonizacijos potencialų kreivės

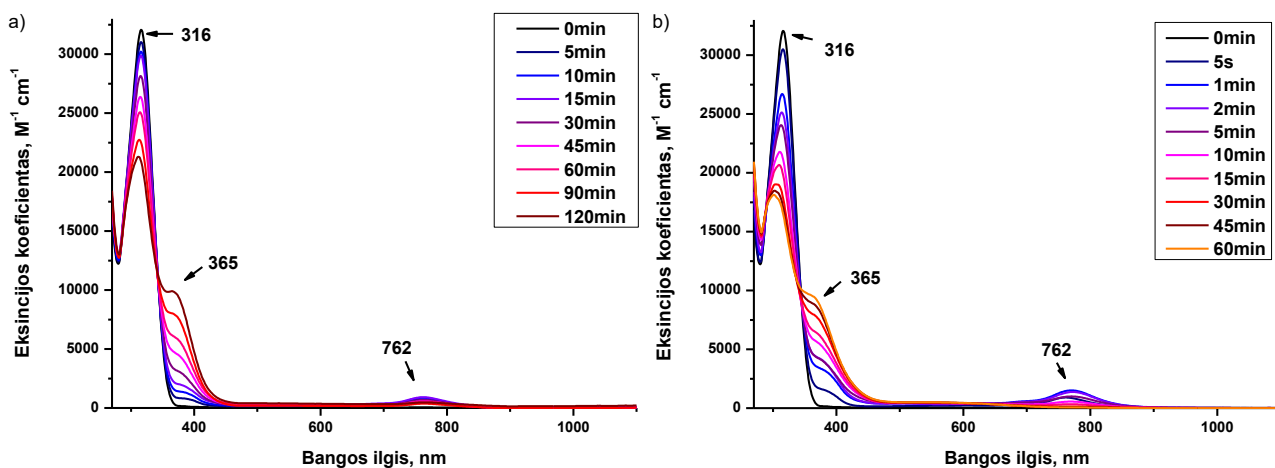
3.9. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingšias grupes, optinės savybės



27 pav. Junginio **16** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai **a)** tirpalą veikiant 120 min RŠ, **b)** tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

Junginio **16** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektre matomas absorbcijos maksimumas ties 310 nm (**27 pav.**). Veikiant šios medžiagos tirpalą RŠ 2 valandas, matomas absorbcijos mažėjimas UV spektro dalyje, ir hiperchrominis efektas RŠ spektro dalyje (384 nm ir 768 nm). Trifenilamino **16** tirpalą paveikus UV spinduliuote, matoma, jog pokytis įvyksta greičiau ir yra ryškesnis – absorbcijos maksimumas ties 768 nm pasiekiamas jau po 10 min, tačiau vėliau regimosios šviesos spektro dalyje absorbcija po truputi mažėja (384 nm ir 768 nm), o ties 450 nm toliau didėja.

Trifenilaminas **18** absorbuoja šviesą ties 316 nm, bet absorbcija mažėja jo TCE tirpalą veikiant RŠ arba UV spinduliuote (**28 pav.**). Veikiant RŠ UV spektro dalyje atsiranda absorbcija ties 365 nm ir regimosios šviesos spektro dalyje ties 762 nm. Veikiant RŠ šio junginio tirpalo absorbcijos spektras keisčiasi lėtai ir po 120 min pokytis yra labai nedidelis. Veikiant tokį patį tirpalą UV spinduliuote pokyčiai matomi tose pačiose spektro vietose (UV spektro dalyje ties 316 nm absorbcija mažėja, o ties 365 nm ir RŠ spektro dalyje ties 762 nm – didėja), tačiau pokytis vyksta greičiau – maksimumas ties 762 nm pasiekiamas jau po 2 min ir yra šiek tiek ryškesnis lyginant su spektru gautu tirpalą veikiant RŠ.



28 pav. Junginio **18** elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai **a)** tirpalą veikiant 120 min RŠ, **b)** tirpalą veikiant 60 min UV spinduliuote.

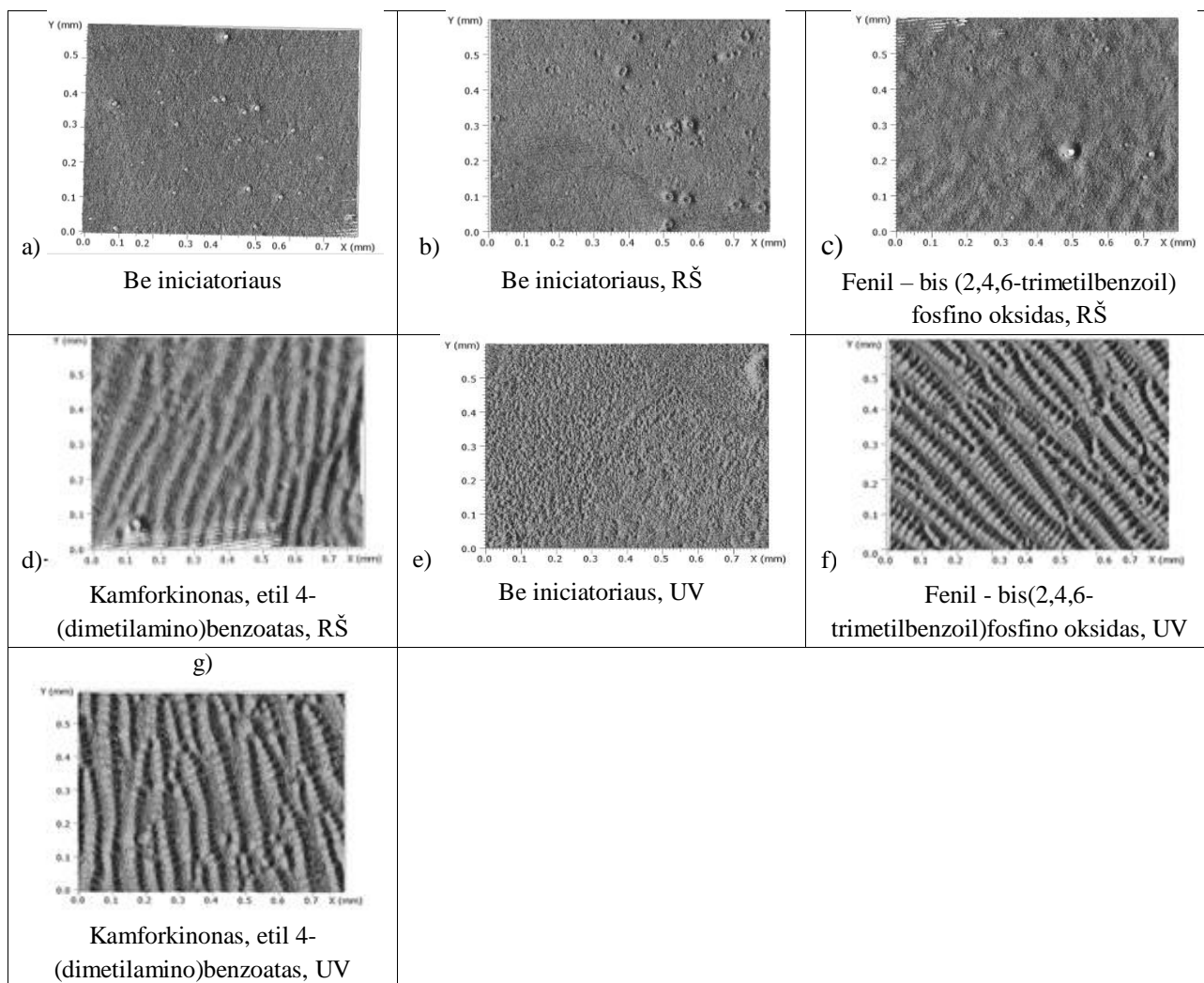
Išnagrinėjus junginių, turinčių reakingąsias funkcines grupes, elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrus, matome, jog didesni pokyčiai atsiranda trifenilamino **16**, turinčio trumpesnę alifatinę grandinę šoniniuose pakaituose, absorbcijos spektre, o junginio **18** pokyčiai vyksta lėtai. Iš to galime spręsti, jog junginys **16** yra labiau linkęs sudaryti kationradikalus nei trifenilaminas **18**, greičiausiai tam įtakos turėjo žemesnis junginio **16** jonizacijos potencialas.

3.10. HTM, turinčių trifenilamino centrinį fragmentą, acetamido ir reakingąsias grupes, fotopolimerizacija

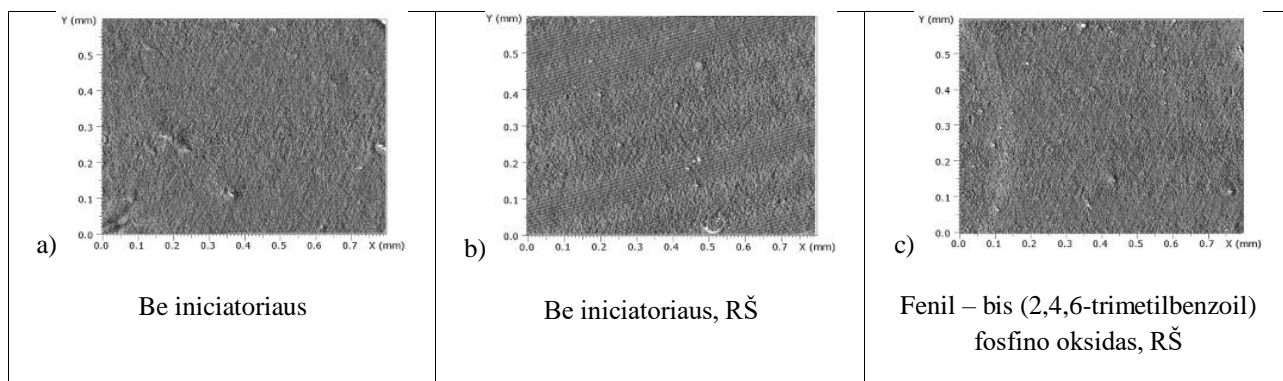
Siekiant išsiaiškinti, ar susintetinti junginys **16**, kurio elektromagnetinės spinduliuotės sugerties spektrai parodė didesnius pokyčius veikiant UV spinduliuote bei RŠ, gali fotopolimerizuotis, buvo išbandyti skirtingi fotoiniciatoriai ir koiniciatoriai bei skirtingi apšvietimo šaltiniai. Iš gautų medžiagos chloroformo tirpalų buvo išlietos plėvelės ir jų paviršiai ištirti topografijos metodu. Iš gautų nuotraukų galime pastebėti, jog plėvelės, išlietos iš naujai paruošto tirpalo, ir plėvelių, išlietų iš tirpalų, kurie buvo veikiami UV spinduliuote ir RŠ, paviršiai atrodo panašiai – nesimato pasikartojančių struktūrų, paviršiai atrodo lygūs (**29 pav. a), b) ir e)**). Į junginio **16** tirpalą įdėjus iniciatoriaus fenil – bis (2,4,6-trimetilbenzoi) fosfino oksido ir tirpalą veikus RŠ inertinėmis

sąlygomis (Ar), ir iš tokio tirpalo išliejus plėvelę, gautoje paviršiaus nuotraukoje matomos neaiškios struktūros, todėl galima daryti prielaidą, jog dalis monomero dalyvavo polimerizacijoje ir suformuoti kovalentiai ryšiai iš dalies apsaugojo savitvarkos metu susidariusias struktūras (**29 pav. c**)).

Aiškesnės struktūros matomos plėvelėse gautose naudojant fotoiniciatorių kamforčinoną ir koiniciatorių etil 4-(dimetilamino)benzoatą, veikiant tirpalą tiek regimajai šviesai, tiek UV spinduliuote (**29d, 29g**). Taip pat aiškiai matomi paviršiaus pokyčiai plėvelėje, kurios gavimui naudotas fenil-bis(2,4,6-trimetilbenzoi)fosfino oksidas, bei tirpalas buvo veikiamas UV spinduliuote (**29f pav.**).



29 pav. Trifenilamino **16** plėvelių topografijos tyrimas



30 pav. Trifenilamino **18** plėvelių topografijos tyrimas

Atlikus tyrimą su trifenilaminu **18**, buvo pastebėta, jog plėvelių paviršiaus nuotraukos tiek plėvelėse, išlietose iš tirpalų, kuriuose nebuvo iniciatoriaus, tiek plėvelėje, išlietoje iš tirpalo, kuriame buvo iniciatorius fenil-bis (2,4,6-trimetilbenzoil) fosfino oksidas, o pats tirpalas veikiamas RŠ, atrodo panašiai, iš to galima spręsti, jog junginio polimerizacija išbandytomis sąlygomis vyko nepakankamai gerai ir savitvarkai būdingų topografijos pakitimų nepastebėta.

Gautos plėvelių paviršiaus nuotraukos leidžia daryti prielaidą, jog parinkus tinkamus iniciatorius (geresni rezultatai matomi su kamforkinonu) bei tinkamą apšvietimo šaltinį, trifenilaminą **16** galima fotopolimerizuoti užfiksuojant savitvarkos metu gautus darinius, tuo tarpu trifenilamino **18** polimerizacijai reikia parinkti kitas sąlygas.

Išvados

Darbo metu buvo susintetinti keturi nauji junginiai, turintys trifenilamino centrinį fragmentą. Du junginiai turi nuo centrinio fragmento atitrauktą amidinę grupę ir benziloksi (**5**) arba dimetoksidifenilamino (**10**) funkcinės grupės, o kiti du per skirtingo ilgio alifatinius tiltelius atitrauktas reakingąsias vinilbenziloksi (**16** ir **18**) grupės. Ištyrus šių junginių terminės, fotoelektrinės ir optinės savybės nustatyta:

1. Visi susintetinti junginiai turi amorfinę būseną, o trifenilaminas **10** pasižymi polimorfizmu – išanalizavus DSK pirmojo kaitinimo kreivę galima matyti tris lydymosi temperatūras;
2. Amidinės grupės atitraukimas turinčio per deguonies atomą ir alifatinę grandinę junginyje **5** lemia lėtesnius ir mažiau intensyviuos absorbcijos pokyčius regimosios šviesos spektro dalyje lyginant su literatūroje žinomu junginiu, turinčiu neatitrauktą amidinę grupę;
3. Pokyčiai visų junginių absorbcijos spektruose vyksta greičiau tirpalus veikiant UV spinduliuote nei regimajai šviesai;
4. trifenilamino **18** tirpalas didelių pokyčių regimosios šviesos spektro dalyje nedemonstruoja veikiant tiek regimajai šviesai, tiek UV spinduliuote, iš to galima spręsti, jog junginio oksidacija chlorintuose tirpikliuose, būtina tvarkingų struktūrų atsiradimui, vyksta sunkiai. Greičiausiai struktūriniai pokyčiai šoniniuose pakaituose apsunkina molekulės tvarkingą išsidėstymą erdvėje;
5. veikiant junginį **10** UV spinduliuote ties 444 nm atsiradusi absorbcija leidžia manyti, jog junginys sudaro aukštesnio oksidacijos laipsnio kationradikalą;
6. junginys **16** polimerizuojasi aukštesnėje temperatūroje (250 °C), o žemesnėje (180 °C) net po 2 valandų dar likę daug monomero, todėl terminė polimerizacija nėra tinkama šios medžiagos sluoksnio sutinklinimui, nes prie 180 °C reakcija vyksta per lėtai, o kaitinant virš 250 °C vyksta terminis perovskito skilimas;
7. fotopolimerizacija gali padėti sutvirtinti junginyje **16** savitvarkos metu susidariusias struktūras ir jos išsilaiko liejant plėveles.
8. susintetinti junginiai **5**, **10** ir **16** turi tinkamą jonizacijos potencialą naudojimui perovskitinių saulės celių konstrukcijoje;

Padėkos

Darbo vadovui **doc. dr. T. Malinauskui** už perduotas žinias ir įgūdžius dirbant laboratorijoje, visapusišką pagalbą, patarimus rašant ir kantrybę redaguojant šį darbą.

Prof. dr. V. Getaučiui už suteiktą galimybę dirbti mokslinėje grupėje, teorines ir praktines chemijos žinias.

Dokt. E. Kasparavičiui ir dokt. M. Steponaičiui už praktiškus patarimus ir pagalbą.

J. Simokaitienei už atliktus UV/RŠ/NIR spektrinius matavimus.

Prof. habil. dr. V. Gaideliui ir dr. V. Jankauskui už atliktus jonizacijos potencialo matavimus.

Dr. A. Bieliauskui ir dr. G. Ragaitei už atliktus branduolių magnetinio rezonanso matavimus.

Xia Rui iš Lozanos politechnikos instituto (EPFL) už sukonstruotas perovskitines saulės celes su mano susintetintai junginiais ir atliktus tyrimus.

Literatūros sąrašas

1. KOJIMA, A., K. TESHIMA, Y. SHIRAI, T. MIYASAKA. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *J. Am. Chem. Soc.* [interaktyvus], 2009, vol. **13**, 6050-6051 [žiūrėta 2019-03-20]. Prieiga per doi: 10.1021/ja809598r
2. EFFICIENCY CHARTS. Best Research-cell Efficiencies. [žiūrėta 2019-05-24]. Prieiga per nrel: <https://pvdpc.nrel.gov/>
3. SALHI, B., Y.S. WUDIL, M.K. HOSSAIN, A. AL-AHMED, F.A. AL-SULAIMAN. Review of recent developments and persistent challenges in stability of perovskite solar cells. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus], 2018, vol. **90**, 210-222 [žiūrėta 2019-03-20]. Prieiga per doi: 10.1016/j.rser.2018.03.058
4. KIM, H. S., C. R., LEE, J. H. IM, K. B. LEE, T. MOEHL, A. MARCHIORO, S. J. MOON, R. HUMPHRY-BAKER, J. H. YUM, J. E. MOSER, M. GRATZEL, N.G. PARK. Lead Iodide Perovskite Sensitized All-Solid-State Submicron Thin Film Mesoscopic Solar Cell with Efficiency Exceeding 9 %. *Nature* [interaktyvus], 2012, vol. **2** [žiūrėta 2019-03-20]. Prieiga per doi: 10.1038/srep00591
5. ANSARI, M. I. H., A. QURASHIB, M. K. NAZEERUDDIN. Frontiers, opportunities, and challenges in perovskite solar cells: A critical review. *Journal of Photochemistry and Photobiology C: Photochemistry Reviews* [interaktyvus], 2018, vol. **35**, 1-24 [žiūrėta 2019-03-20]. Prieiga per doi: 10.1016/j.jphotochemrev.2017.11.002
6. SCHLOEMER, T. H., J. A. CHRISTIANS, J. M. LUTHERC, Alan Sellinger. Doping strategies for small molecule organic hole-transport materials: impacts on perovskite solar cell performance and stability. *Chem. Sci.* [interaktyvus], 2019, vol. **10**, 1904-1935 [žiūrėta 2019-04-20]. Prieiga per doi: 10.1039/C8SC05284K.
7. XI, H., S. TANG, X. MA, J. CHANG, D. CHEN, Z. LIN, P. ZHONG, H. WANG, C. ZHANG. Performance Enhancement of Planar Heterojunction Perovskite Solar Cells through Tuning the Doping Properties of Hole-Transporting Materials. *ACS* [interaktyvus], 2017, vol. **1**, 326-336 [žiūrėta 2019-03-30]. Prieiga per doi: 10.1021/acsomega.6b00465
8. ZHOU W, Z. WEN, P. GAO. Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus], 2018, vol. **8**, 1-28 [žiūrėta 2019-03-13]. Prieiga per doi: 10.1002/aenm.201702512
9. KIM, G. W., G. KANG, J. KIM, G. Y. LEE, H. I. KIM, L. PYEON, J. LEEB, T. PARK. *Energy Environ. Sci.* [interaktyvus], 2016, vol. **9**, 2326-2333 [žiūrėta 2019-04-20]. Prieiga per doi: 10.1039/C6EE00709K.
10. MAGOMEDOV, A., E. KASPARAVICIUS, K. RAKSTYS, S. PAEK, N. GASILOVA, K. GENEVICIUS, G. JUSKA, T. MALINAUSKAS, M. K. NAZEERUDDIN, V. GETAUTIS. *J. Mater. Chem. C* [interaktyvus], 2018, vol. **6**, 8874-8878 [žiūrėta 2019-04-12]. Prieiga per doi: 10.1039/C8TC02242A.
11. YUE, Y., N. T. SALIM, Y. WU, X. YANG, A. ISLAM, W. CHEN, J. L. E. BI, F. XIE, M. CAI, L. HAN. Enhanced Stability of Perovskite Solar Cells through Corrosion-Free Pyridine Derivatives

in Hole-Transporting *Materials*. *Advanced Materials* [interaktyvus], 2016, vol. **28**, 10738-10743p. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201602822.

12. ZHAO, X, F. ZHANG, C. YI, D. BI, X. BI, P. WEI, J. LUO, X. LIU, S. WANG, X. LI, S. M. ZAKEERUDDIN, M. GRATZEL. A novel one-step synthesized and dopant-free hole transport material for efficient and stable perovskite solar cells. *J. Mater. Chem. A* [interaktyvus], 2016, vol. **4**, 16330-16334 [žiūrėta 2019-04-17]. Prieiga per doi: 10.1039/C6TA05254A.

13. ZHANGA, F., X. ZHAO, C. YI, D. BI, X. BI, P. WEIE, X. LI, S. WANG, X. LI, S. M. ZAKEERUDDIN, M. GRATZEL. Dopant-free star-shaped hole-transport materials for efficient and stable perovskite solar cells. *Dyes and Pigments* [interaktyvus], 2017, vol. **136**, 273-277 [žiūrėta 2019-04-19]. Prieiga per doi: 10.1016/j.dyepig.2016.08.002.

14. ZHANGA, F., X. ZHAO, C. YI, D. BI, X. BI, P. WEIE, X. LI, S. WANG, X. LI, S. M. ZAKEERUDDIN, M. GRATZEL. A Novel Dopant-Free Triphenylamine Based Molecular “Butterfly” Hole-Transport Material for Highly Efficient and Stable Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus], 2016, vol. **9**, 1-7 [žiūrėta 2019-05-14]. Prieiga per doi: 10.1002/aenm.201600401.

15. RAKSTYS, K., S. PAEK, P. GAO, P. GRATIA, T. MASZALEK, G. GRANCINI, K. T. CHE, K. GENEVICIUS, V. JANKAUSKAS, W. PISULA, M. K. NAZEERUDDIN. Molecular engineering of face-on oriented dopant-free hole transporting material for perovskite solar cells with 19% PCE. *J. Mater. Chem. A* [interaktyvus], 2017, vol. **5**, 7811-7815 [žiūrėta 2019-05-15]. Prieiga per doi: 10.1039/C7TA01718A.

16. LIU, Y., Z. HONG, Q. CHEN, H. CHEN, W. H. CHANG, Y. (M.) YANG, T. B. SONG, Y. YANG. Perovskite Solar Cells Employing Dopant-Free Organic Hole Transport Materials with Tunable Energy Levels. *Advanced Materials* [interaktyvus], 2015, vol. **28**, 440-446 [žiūrėta 2019-05-11]. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201504293.

17. ULFA, M., T. ZHU, F. GOUBARD, T. PAUPORTE. Molecular versus polymeric hole transporting materials for perovskite solar cell application. *J. Mater. Chem. A* [interaktyvus], 2018, vol. **6**, 13350-13358 [žiūrėta 2019-05-19]. Prieiga per doi: 10.1039/C8TA03875A.

18. KRANTHIRAJA, K., K. GUNASEKAR, H. KIM, A. CHO, N. PARK, S. KIM, B. KIM, R. NISHIKUBO, A. SAEKI, M. SONG, S. JIN. High-Performance Long-Term-Stable Dopant-Free Perovskite Solar Cells and Additive-Free Organic Solar Cells by Employing Newly Designed Multirole π -Conjugated Polymers. *Adv Mater.* [interaktyvus], 2017, vol. **23**, 1-8 [žiūrėta 2019-04-14]. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201700183.

19. LEE, J., M. M. BYRANVAND, G. KANG, S. Y. SON, S. SONG, G. W. KIM, T. PARK. Green-Solvent-Processable, Dopant-Free Hole-Transporting Materials for Robust and Efficient Perovskite Solar Cells. *J. Am. Chem. Soc.* [interaktyvus], 2017, vol. **139**, 12175-12181 [žiūrėta 2019-04-02]. Prieiga per doi: 10.1021/jacs.7b04949.

20. GAO, T., X. CAO, P. GE, J. DONG, S. YANG, H. XU, Y. WU, F. GAO, W. ZENG. A self-assembled fluorescent organic nanoprobe and its application for sulfite detection in food samples and living systems. *Org. Biomol. Chem.* [interaktyvus], 2017, vol. **15**, 4375 – 4375 [žiūrėta 2019-04-22]. Prieiga per doi: 10.1039/c7ob00580f.

21. DARABI, A., P. G. JESSOP, M. F. CUNNINGHAM. CO₂-responsive polymeric materials: synthesis, self-assembly, and functional applications. *Chem.Soc.Rev.* [interaktyvus], 2016, vol. **45**, 4391 – 4436 [žiūrėta 2019-03-03]. Prieiga per doi: 10.1039/c5cs00873e.
22. BALAKRISHNAN, K., A. DATAR, R. OITKER, H. CHEN, J. ZUO, L. ZANG. Nanobelt Self-Assembly from an Organic n-Type Semiconductor: Propoxyethyl-PTCDI. *Journal of American Chemical Society* [interaktyvus]. 2005, vol. **127**, 10496-10497 [žiūrėta 2019-04-02]. [žiūrėta 2019-04-29]. Prieiga per doi: 10.1021/ja052940v.
23. SUN, H., Y. HONG, Y. XI, Y. ZOU, J. GAO, J. DU. Synthesis, Self-Assembly and Biomedical Applications of Antimicrobial Peptide-Polymer Conjugates. *Biomacromolecules* [interaktyvus], 2018, vol. **19**, 1701 – 1720 [žiūrėta 2019-04-22]. Prieiga per doi: 10.1021/acs.biomac.8b00208.
24. MOULIN E., F. NIESS, M. MAALOU, E. BUHLER, I. NYRKOVA, N. GIUSEPPONE, The Hierarchical Self-Assembly of Charge Nanocarriers: A Highly Cooperative Process Promoted by Visible Light. *Angewandte Chemie International Edition* [interaktyvus]. 2010, vol. **49**, 6974 – 6978. [žiūrėta 2019-04-17]. Prieiga per doi: 10.1002/anie.201001833.
25. FARAMARZIL V., F. NIESS, E. MOULIN, M. MAALOU, D. J. B. BEAUFRAND, S. ZANETTINI, B. DOUDIN, N. GIUSEPPONE. Light-triggered self-construction of supramolecular organic nanowires as metallic interconnects. *Nature chemistry* [interaktyvus]. 2012, vol. **4**, [žiūrėta 2017-04-08]. Prieiga per doi: 10.1038/nchem.1332.
26. ROHAN, J., I. KUMAR, I. QUENTIN, I. CHURCHES, J. SUBBIAH, A. GUPTA, A. ALI, R. A. EVANS, A. B. HOLMES. Enhanced photovoltaic efficiency *via* light-triggered self-assembly. *Chem. Commun.* [interaktyvus], 2013, vol. **49**, 6552 – 6554 [žiūrėta 2019-04-02]. Prieiga per doi: 10.1039/c3cc43841d.
27. HAEDLER A. T., K. KREGER, A. ISSAC, B. WITTMANN, M. KIVALA, N. HAMMER, J. KOHLER, H. W. SCHMIDT, R. HILDNER. Long-range energy transport in single supramolecular nanofibres at room temperature. *Nature* [interaktyvus], 2015, vol. **523**, 196 – 199 [žiūrėta 2019-04-29]. Prieiga per doi: doi:10.1038/nature14570.
28. JUAREZ-PEREZ, J., Z. HAWASH, S. R. RAGA, L. K. ONO, Q. YABING. Thermal degradation of CH₃NH₃PbI₃ perovskite into NH₃ and CH₃I gases observed by coupled thermogravimetry–mass spectrometry analysis. *Energy Environ. Sci.* [interaktyvus], 2016, vol. **9**, 3406 – 3410 [žiūrėta 2019-04-30]. Prieiga per doi: 10.1039/c6ee02016j.
29. PEER, G., P. DORFINGER, T. KOCH, J. STAMPFL, C. GORSCHKE, R. LISKA. Photopolymerization of Cyclopolymerizable Monomers and Their Application in Hot Lithography. *Macromolecules* [interaktyvus], 2018, vol. **51**, 9344 – 9353 [žiūrėta 2019-04-23]. Prieiga per doi: 10.1021/acs.macromol.8b01991.
30. ZAREK, M., M. LAYANI, I. COOPERSTEIN, E. SACHYANI, D. COHN, S. MAGDASSI. 3D Printing of Shape Memory Polymers for Flexible Electronic Devices. *Adv. Mater.* [interaktyvus], 2016, vol. **28**, 4449–4454 [žiūrėta 2019-03-29]. Prieiga per doi: 10.1002/adma.201503132.
31. KIM, J., J. LEE, W. Y. KIM, H. KIM, S. LEE, H. C. LEE, Y. S. LEE, M. SEO, S. Y. KIM. Induction and control of supramolecular chirality by light in self-assembled helical nanostructures.

Nature Communications [interaktyvus], 2015, vol. **6**, 1 – 8 [žiūrėta 2019-03-27]. Prieiga per doi: 10.1038/ncomms7959.

34. PLANČIŪNAITĖ, G. Teigiamus krūvininkus pernešančių junginių su amidinėmis funkcinėmis grupėmis sintezė ir tyrimas. *Baigiamasis bakalauro darbas*. KTU, 2017, 1 – 52, Kaunas.