

KAUNO TECHNOLOGIJOS UNIVERSITETAS

TITAS BRAUKYLA

TRIOGERIO BAZĖS FRAGMENTĄ TURINČIŲ
FUNKCINIŲ MOLEKULIŲ
OPTOELEKTRONIKAI SINTEZĖ IR TYRIMAS

Daktaro disertacijos santrauka
Gamtos mokslai, chemija (N 003)

2019, Kaunas

Disertacija rengta 2013–2019 metais Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedroje. Moksliniai tyrimai buvo remiami Lietuvos mokslo tarybos, Europos Sąjungos 7-osios bendrosios programos FP7 projekto „Superstruktūros hibridiniai saulės elementai (MESO)“ ir Europos Komisijos finansuojamo mokslo projekto „Perovskitiniai plonasluoksniai fotovoltiniai elementai (PerTPV)“ lėšomis.

Disertacija ginama eskternu.

Mokslinis konsultantas:

Prof. dr. Vytautas GETAUTIS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003), 2013-2018 m. – mokslinis vadovas.

Redagavo: Brigita Brasienė ir Inga Nanartonytė (leidykla „Technologija“).

Chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo taryba:

Prof. dr. Saulius GRIGALEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003) – **pirmininkas**;

Prof. dr. Linas LABANAUSKAS (Fizinių ir technologijos mokslų centras, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. dr. Vytas MARTYNAITIS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. habil. dr. Vytautas MICKEVIČIUS (Kauno technologijos universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003);

Prof. dr. Edvinas ORENTAS (Vilniaus universitetas, gamtos mokslai, chemija, N 003).

Disertacija bus ginama viešame chemijos mokslo krypties disertacijos gynimo tarybos posėdyje 2019 m. rugsėjo 20 d. 11 val. KTU Disertacijų gynimo salėje.

Adresas: K. Donelaičio g. 73-403, 44249 Kaunas, Lietuva.

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

Disertacija išsiųsta 2019 m. rugpjūčio 20 d.

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

ĮVADAS

Dėl technologinės pažangos įvairūs įrenginiai tampa neatsiejama mūsų kasdienio gyvenimo dalimi, todėl kyla naujų jiems gaminti skirtų medžiagų poreikis. Pastaraisiais metais vis daugiau dėmesio skiriama organinėms medžiagoms, skirtoms naudoti elektronikos ir optoelektronikos srityse. Organinių junginių naudojimas prietaisuose turi nemažai privalumų: tokie prietaisai ar jų dalys gali būti pigesni, lengvesni, reikalauja mažiau energijos gamybai, taip pat leidžia spręsti brangiųjų cheminių elementų naudojimo problemą – šiuos junginius dažniausiai sudaro lengvai prieinami cheminiai elementai: anglis, vandenilis, azotas, deguonis ir kt. Šie organiniai junginiai naudojami įvairiose srityse, tokiose kaip organiniai šviesos diodai (OLED technologija), fotovoltiniai elementai, elektrofotografija, lauko tranzistoriai ir kt. [1].

Efektyvūs optoelektroniniai prietaisai taip pat gali padėti spręsti didėjančio energijos poreikio problemą, kylančią dėl augančio žmonių skaičiaus ir intensyvesnio įvairių technologijų naudojimo. Prognozuojama, kad iki 2040 m. energijos suvartojimas padidės 56 % [2]. Šią problemą galima spręsti užtikrinant pigią ir patogią prieigą prie atsinaujinančiosios energijos šaltinių, tokių kaip saulės energija, ir mažinant neefektyvių prietaisų išekvojamą energiją. Saulės energijos naudojimas ypač patrauklus, nes tai yra pirminis ir tiesioginis energijos šaltinis, iš kurio kyla dauguma kitų naudojamų atsinaujinančiųjų šaltinių. O saulės elementai tiesiogiai paverčia saulės šviesos energiją elektra – forma, kuria ją patogiu perduoti, kaupti ir naudoti. Saulės elementų rinkoje vis dar dominuoja išvystyta neorganinių junginių (dažniausiai silicio) pagrindu veikiančių prietaisų technologija, tačiau organiniai ir hibridiniai saulės elementai išsikovoja vis didesnę jos dalį dėl siūlomų alternatyvų, pasižyminčių mažesne kaina, lankstumu, lengvumu ir gamybos technologija, nereikalaujančia brangiųjų cheminių elementų ir tiek daug energijos [3]. Populiariausi iš šių prietaisų yra dažikliais įjautrinti saulės elementai bei perovskitiniai saulės elementai – sparčiai besivystanti technologija, jau pasiekusi 23,2 % energijos konversijos efektyvumo rodiklį [4].

Sprendžiant didėjančio energijos poreikio problemą, svariai prisidėtų energiją taupančių technologijų kūrimas ir diegimas. Labai svarbi niša tokioms inovacijoms yra apšvietimas, nes dirbtinis apšvietimas – pagrindinė elektros energijos suvartojimo priežastis visame pasaulyje (energija, sunaudojama apšvietimui, sudaro 15 proc. visos sunaudojamos energijos) [5, 6]. Šviesos diodai (LED) ir jų organiniai analogai (OLED) pasižymi aukštu energijos konversijos į šviesą koeficientu, leidžiančiu kelis kartus sumažinti energijos poreikį tokio paties apšvietimo stipriui gauti. OLED taip pat pasižymi organinės elektronikos teikiamais privalumais, tokiais kaip lengvumas ir lankstumas, leidžiančiais gaminti plonus, didelio ploto įrenginius, lakštus ir skydus. Pagrindinės organinių junginių funkcijos visuose šiuose optoelektroniniuose įrenginiuose yra krūvio pernaša, šviesos emisija ir krūvio generavimas. Dėl to dideliu efektyvumu ir pageidaujamomis savybėmis pasižyminčių naujų medžiagų kūrimas yra neatsiejamas nuo didelio efektyvumo įrenginių kūrimo ir gamybos.

Triogerio bazė (TB) yra V formos C₂ simetrija pasižyminti chiralinė molekulė, sudaryta iš biciklinio alifatinio metandiazocino fragmento, sujungiančio du

aromatinius žiedus, kurių plokštumos orientuojamos beveik statmenai viena kitai. Tokia standi V formos molekulinė struktūra leidžia šią molekulę naudoti kaip struktūrinį karkasą ir orientuoti prie jo prijungtus pakaitus (pvz., konjuguotąsias π -sistemas) kampu vienas kito atžvilgiu. Buvo pastebėta, kad Triogerio bazės alifatinis fragmentas suteikia ir elektroninę sąveiką tarp juo sujungtų trifenilamino fragmentų ir tokiu būdu pagerina skylių pernašą, nors π -ryšiai tarp šių fragmentų ir nesusidaro [7]. Dėl šių priežasčių Triogerio bazė yra patraukli kaip unikalus nanometrinių matmenų karkasas neįprastam molekuliniam dizainui, leidžiantis junginiui suteikti norimų, bet nedažnai pasitaikančių savybių. Nors Triogerio bazė jau yra palyginti nemenkai ištirta ir buvo pritaikyta įvairiose srityse, tokiose kaip supramolekulinė chemija, molekulinis atpažinimas, biologiniai žymekliai, ligandų sintezė (ypač asimetrinei katalizei), sąveika su DNR ar net potencialios vaistinės medžiagos, – šios molekulės taikymas optoelektronikai nebuvo plačiai tirtas ar aprašytas – ši niša vis dar atvira tolesniems tyrimams ir atradimams. Dėl išvardytų priežasčių šiame darbe pristatoma naujų funkcinų Triogerio bazės junginių, skirtų optoelektroniniams prietaisams – krūvių generuojančių dažiklių saulės celėms, kietosios būsenos spinduolių organiniams šviesos diodams ir skyles pernešančių puslaidininkų perovskitiniams saulės elementams, – sintezė ir tyrimas.

Šio darbo tikslas – susintetinti ir ištirti V formos Triogerio bazės darinius, skirtus krūviui generuoti, krūvininkų pernašai ir šviesos emisijai.

Disertacijos tikslui pasiekti išsikelti šie **uždaviniai**:

1. Susintetinti ir ištirti mažamolekulius skyles pernešančius puslaidininkius, turinčius trifenilamino fragmentus, sujungtus Triogerio bazės karkasu.
2. Susintetinti ir ištirti puslaidininkius, sudarytus iš fotolaidžių TPD (*N,N'*-di(3-metilfenil)-*N,N'*-difenilbenzidinas) tipo grupių, sujungtų Triogerio bazės fragmentu.
3. Susintetinti ir ištirti skyles pernešančius puslaidininkius, turinčius Triogerio bazės fragmentą ir per enamino grupes prijungtus šoninius pakaitus.
4. Susintetinti ir ištirti dažiklius, turinčius Triogerio bazės molekulinį karkasą.
5. Susintetinti ir ištirti spinduolius, turinčius tetrafeniletano pakaitų ir Triogerio bazės fragmentą.

Darbo mokslinis naujumas

Susintetinta serija naujų skyles pernešančių puslaidininkų, turinčių Triogerio bazės fragmentą, ir ištirta šoninių pakaitų įtaka šių junginių terminėms ir fotoelektrinėms savybėms. Nustatyta, kad susintetinti Triogerio bazės junginiai, turintys trifenilamino fragmentų su metil- ir metoksipakaitais, yra puslaidininkiai, pasižymintys skylių pernaša, palankiomis fizikinėmis savybėmis, stabilumu, dauguma jų amorfiniai ir lengvai tirpūs, todėl gali būti naudojami optoelektronikoje. Be to, šių junginių sintezė ir tyrimas suteikė naudingos informacijos ir leido padaryti įžvalgas, reikalingas Triogerio bazės junginių molekuliniam dizainui tobulinti.

Susintetinti ir ištirti nauji V formos skyles pernešantys junginiai, turintys Triogerio bazės fragmentą ir trifenilamino grupių su feniletanilo pakaitais. TB karkasas gerokai padidina skyles pernešančių medžiagų stiklėjimo temperatūrą (tai

ypač pastebima lyginant su Triogerio bazės struktūros neturinčiais analogais), o feniletieno fragmentai suteikia struktūrinį tūrį, mažina kristališkumą ir svariai prisideda prie konjuguotosios molekulių π -sistemos dydžio. Šie puslaidininkiai buvo ištirti ir išbandyti perovskitiniuose saulės elementuose. Patvirtinta, kad juos perspektyvu naudoti organiniams ir hibridiniams optoelektroniniams įrenginiams, nes su jais gali būti dirbama atmosferos sąlygomis, jie yra termiškai stabilūs, nereikalauja atkaitinimo aukštoje temperatūroje ir turi palyginti didelį krūvininkų judrį (iki $0,011 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Susintetinti ir ištirti nauji skyles pernešantys junginiai, turintys TPD tipo grupių, sujungtų Triogerio bazės fragmentu. Šis molekulinis karkasas kampu orientuoja TPD fragmentus vieną kito atžvilgiu ir trukdo kristalizacijos procesams. Dėl to susintetinti junginiai yra visiškai amorfiniai, o TPD fragmentų *para*-padėtyse esantys pakaitai užtikrina didelį krūvininkų judrį. Šiuos puslaidininkius perspektyvu naudoti organiniuose ir hibridiniuose optoelektroniniuose įrenginiuose dėl jų stabilumo, amorfiškumo, aukštos stiklėjimo temperatūros, gero tirpumo ir palyginti didelio krūvininkų judrio (iki $0,036 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), kuris Triogerio bazės karkasu nesujungtų TPD analogų su metil- ir metoksigrupėmis judrį viršija daugiau nei šimtą kartų. Susintetintas medžiagas testuojant perovskitiniuose saulės elementuose įrodyta, kad ši junginių klasė gali būti veiksmingai naudojama kaip skyles pernešantys puslaidininkiai.

Taikant patogų ir efektyvų sintezės metodą susintetinti nauji V formos skyles pernešantys puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės fragmentą ir per enamino grupes prijungtus difenilo šoninius pakaitus. Šių medžiagų sintezė nereikalauja paladžio katalizatorių, atitinkamų ligandų ir inertinių dujų atmosferos, o paladžio liekanų reakcijos mišinyje nebuvimas leidžia lengvai išgryninti medžiagą, išvengiant chromatografinio gryninimo. Šios skyles pernešančios medžiagos yra termiškai stabilios, tirpios organiniuose tirpikliuose ir turi gana didelį krūvininkų judrį, todėl jos yra patrauklios naudoti optoelektronikoje. Išbandant šiuos junginius perovskitiniuose saulės elementuose, geriausia šios grupės medžiaga leido gauti labai didelį efektyvumą. Pagal jį šie junginiai konkuravo su efektyvumo standartu laikomu junginiu *spiro*-OMeTAD ir netgi jį viršijo 1,6 karto, matuojant saulės elementų, pagamintų nenaudojant priedų, efektyvumą.

Suprojektuota ir susintetinta serija naujų organinių dažiklių, turinčių Triogerio bazės karkasą su trifenilamino donorinėmis grupėmis, „inkaro“ funkciją atliekančių akceptorinių rodanino-3-acto rūgšties grupių ir šias grupes su karkasu jungiančių poli[n]eninių ($n = 0-2$) grandinėlių. Atliktas polietino grandinės ilgio ir inkarinių grupių skaičiaus įtakos šių dažiklių fotofizikinėms, elektrocheminėms ir fotovoltinėms savybėms tyrimas ir bandymai dažikliais įjautrintose saulės celėse parodė, kad ilgėjant grandinėms didėja jų lankstumas, o tai leidžia pasireikšti tarpusavio sąveikai tarp dviejų prie jų prijungtų chromoforų, tokiu būdu susidaro agregatai ir mažėja dažiklių bei juos naudojant pagamintų įrenginių efektyvumas. Šie atradimai paskatino polimetino grandinės pakeisti standžiais erdvinės struktūros jungiamaisiais fragmentais, kurie galėtų užkirsti kelią agregatų susidarymui tarp inkarinių grupių šiuose Triogerio bazės dažikliuose. Buvo suprojektuoti ir gauti nauji dažikliai su tiofeno bei fenilhidrazono jungiamaisiais fragmentais, atlikti jų savybių

tyrimai. Nustatyta, kad, fenilhidrazono jungiamasis fragmentas užkerta kelią inkarinių grupių sąveikai, t. y. minėti agregatai nesusidaro. Šiuos dažiklius būtų galima taikyti saulės celėse.

Susintetinti ir ištirti nauji tetrafeniletano pakaitų turintys Triogerio bazės junginiai. Šie junginiai yra termiškai stabilūs, tirpūs ir pasižymi agregacijos indukuota emisija, leidžiančia naudoti kietosios būsenos grynosios medžiagos sluoksnius šviesą spinduliuojančiuose įrenginiuose. Nors šių junginių kvantinio efektyvumo vertės nebuvo tokios didelės, kaip tikėtasi, tyrimas atskleidė kai kuriuos struktūros ir savybių santykių dėsninumus, leidžiančius toliau tobulinti Triogerio bazės spindulių molekulinį dizainą.

Pagrindiniai ginamieji disertacijos teiginiai:

1. Susintetintos naujos mažamolekulės skyles pernešančios medžiagos, turinčios trifenilamino fragmentų, sujungtų Triogerio bazės karkasu, ir skirtingų pakaitų prie išorinių fenilo grupių, yra termiškai stabilios, tirpios ir turi palyginti didelį krūvininkų judrį ($1,2 \cdot 10^{-5}$ – $3,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs), todėl jas perspektyvu naudoti optoelektroniniuose įrenginiuose.
2. Puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės karkasą ir feniletanilo šonines šakas, yra termiškai stabilūs, tirpūs ir pasižymi dideliu teigiamu krūvininkų judriu (iki 0,011 cm²/Vs). Dėl šių priežasčių šie puslaidininkiai yra tinkami naudoti perovskitinėse saulės celėse.
3. TB fragmentas suteikia juo sujungtiems *para*-padėtyje pakaitą turintiems TPD fragmentams orientaciją beveik statmenai vienas kitam. Taip gaunamos stabilios, visiškai amorfinės medžiagos, turinčios palyginti didelį krūvininkų judrį (iki 0,036 cm²/Vs). Ši Triogerio bazės junginių grupė gali efektyviai funkcionuoti kaip skylių pernašos medžiaga perovskitiniuose saulės elementuose.
4. Triogerio bazės molekulinio karkaso sintezė ir modifikavimas leidžia lengvai ir nenaudojant brangių paladžio katalizatorių gauti efektyvias skyles pernešančias medžiagas su TB fragmentu ir enamino šoniniais pakaitais, kurios savo efektyvumu saulės celėse gali aplenkti efektyvumo standartu laikomą junginį *spiro*-OMeTAD.
5. Triogerio bazę galima naudoti kaip karkasą naujiems kietosios būsenos spinduliams, turintiems agregacijos indukuotos šviesos emisijos savybes, ir dažikliams, skirtiems saulės elementams, projektuoti.

REZULTATAI IR JŲ APTARIMAS

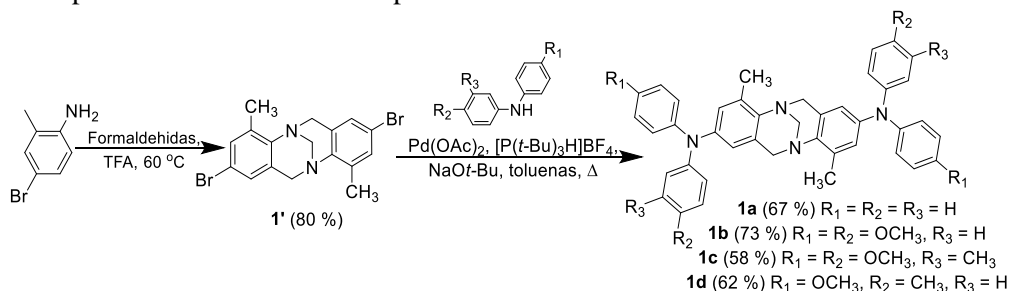
1. Skyles pernešantys organiniai puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės fragmentą

Elektroniniai ir optoelektroniniai prietaisai, naudojantys organinius junginius, tokie kaip organiniai šviesos diodai, fotovoltiniai įrenginiai ir lauko tranzistoriai, veikia juose vykstant krūvio pernašai, todėl krūvininkus pernešantys junginiai yra neatsiejama jų dalis [8]. Dėl šios priežasties didelio našumo krūvininkų pernašą atliekančių medžiagų kūrimas yra labai svarbus efektyvių prietaisų gamybai [9, 10]. Organinės elektronikos, kaip pigesnės technologijos, potencialui išnaudoti taip pat svarbu pasitelkti paprastus apdorojimo būdus, pvz., įrenginio sluoksnių liejimo iš tirpalų metodą, pageidautina, naudojant paprastas, pigias, lengvai išgryninamas medžiagas [11, 12]. Mažamolekulės skyles gabenančios medžiagos turi daug išskirtinių privalumų, palyginti su polimerais, tokių kaip struktūrinis įvairiapusiškumas, tiksliai nusakoma molekulinė masė ir santykinai lengvas valymas chromatografijos, kristalizacijos arba vakuuminio sublimavimo būdu [13, 14]. Deja, nemažai šių puslaidininkių turi žemą stiklėjimo temperatūrą (T_g) [11, 12, 15], todėl gali pereiti iš stikliškosios būsenos į kristalinę ar skystąją. Dėl šios priežasties gali susilpnėti prietaiso savybės [16, 17].

V formos Triogerio bazės struktūra leidžia ją naudoti kaip karkasą ir suteikti prie jos prijungtomis konjuguotosioms π -sistemoms kampo orientaciją. Naujausi tyrimai taip pat atskleidė, kad TB karkaso standumas ir dėl jo dvigubo funkcionalizavimo gaunama didesnė molekulinė masė sumažina kristalizaciją, todėl Triogerio bazės dariniai pasižymi amorfiškumu ir kur kas aukštesne stiklėjimo temperatūra [18–20]. Šie rezultatai skatina sintetinti ir tirti naujus organinius puslaidininkius, turinčius TB fragmentą.

1.1. Mažamolekulių skyles pernešančių medžiagų, turinčių Triogerio bazės karkasu susietų trifenilamino grupių, sintezė

Nauji Triogerio bazės junginiai **1a–1d** buvo susintetinti (1) vykdant paladžiu katalizuojamą C–N prijungimo reakciją, kurioje dalyvavo iš 4-brom-2-metilanilino [21] gautas bromintas Triogerio bazės analogas (**1'**) ir atitinkamas difenilaminas (difenilaminas, di(4-metoksifenil)aminas [22], 4-metoksi-*N*-(4-metoksifenil)-3-metilanilinas [16], 4-metoksi-*N*-(*p*-tolil)anilinas [23]). TB darinių **1a–1d** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrais ir elementinės analizės metodu.



1 schema. Naujų junginių **1a–1d**, turinčių Triogerio bazės fragmentą, sintezė

1.2. Terminės ir optinės savybės

Kad skyles pernešančios medžiagos būtų sėkmingai naudojamos įrenginiuose, reikia suformuoti homogeniškus ir termiškai stabilius sluoksnius. Terminės susintetintų junginių savybės, leidžiančios nusakyti jų kristališkumą ir stiklėjimo temperatūrą, buvo ištirtos diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSC) būdu (1 lent.). Visiškai kristalinis yra tik junginys **1a**, visi kiti junginiai turi amorfinę būseną ir antrojo jų kaitinimo ar aušinimo ciklo metu fiksuojama tik stiklėjimo temperatūra, o kristalai nesusidaro.

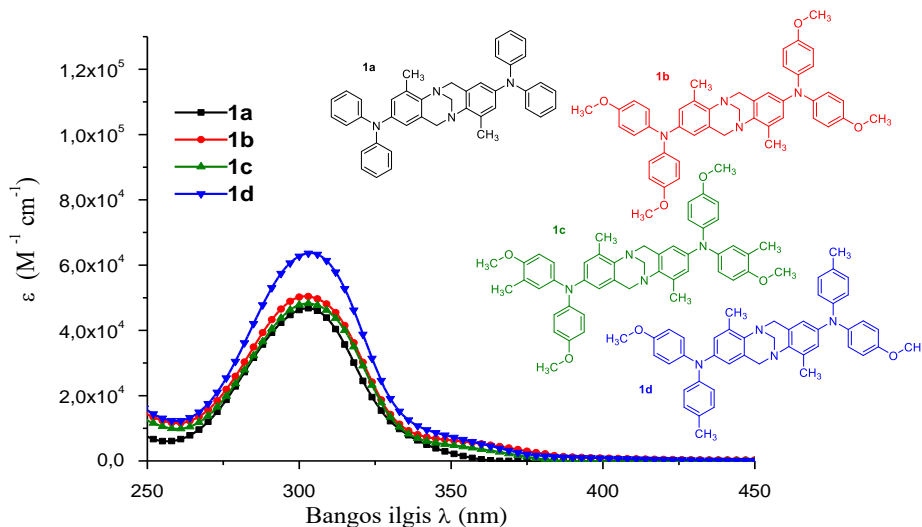
1 lentelė. Triogerio bazės darinių **1a–1d** terminės savybės

Junginys	T_m [°C] ^[a]	T_g [°C] ^[b]	T_{dec} [°C] ^[c]
1a	158	–	371
1b	–	115	378
1c	162	114	370
1d	–	123	387

[a] Lydimosi temperatūra užfiksuota tik pirmojo kaitinimo metu, 10 K/min. [b] Nustatyta taikant DSC: kaitinimo greitis 10 K/min; N₂ atmosfera; antrasis kaitinimas. [c] Skilimo pradžia nustatyta TGA metodu: kaitinimo greitis 10 K/min; N₂ atmosfera.

Termogravimetrinė analizė atskleidė aukštą skilimo temperatūrą (1 lent.), rodančią labai gerą tiriamų junginių terminį stabilumą.

Junginių **1a–1d** UV-VIS absorbcijos spektrai, išmatuoti iš tetrahidrofurano tirpalų ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ mm) (1 pav.), rodo absorbciją artimoje UV zonoje (210 nm), kuri atitinka $n-\sigma^*$ elektronų judėjimą prie centrinių azoto atomų, o didesnio bangos ilgio (300 nm) absorbcija atitinka konjuguotosios sistemos $\pi-\pi^*$ elektronų perėjimus. Jokio absorbcijos maksimumo (303 nm) batochrominio poslinkio nepastebima, nes konjuguotosios π -sistemos dydis yra toks pats, tačiau šiek tiek skiriasi absorbcijos intensyvumas, priklausomai nuo prijungtų pakaitų.



1 pav. Junginių **1a–1d** $1 \cdot 10^{-4}$ M THF tirpaluose absorbcijos spektrai

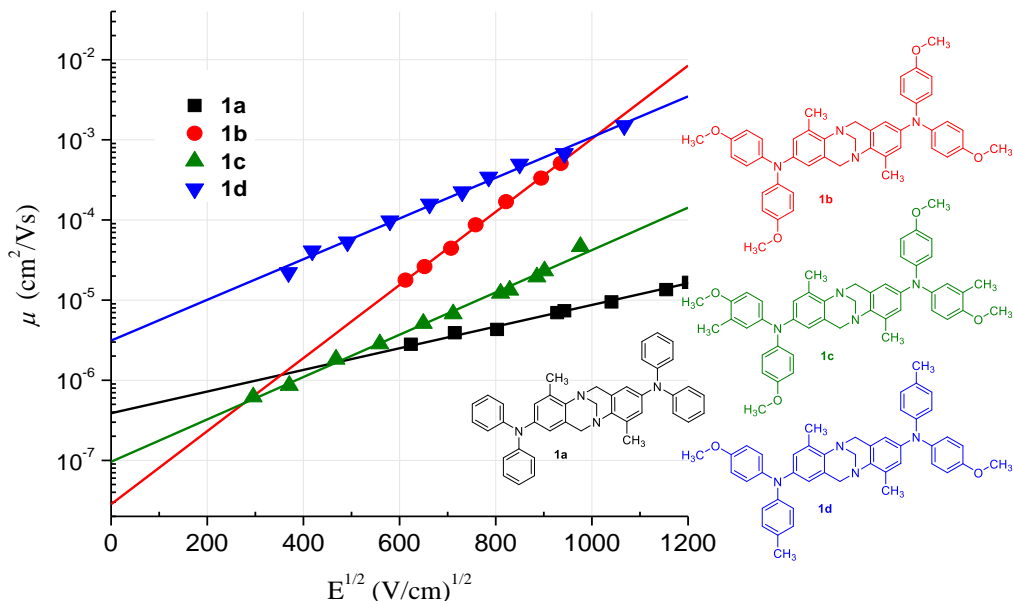
1.3. Fotoelektrinės savybės

Junginių jonizacijos potencialas (I_p) esant kietai būsenai yra svarbus parametras, nulemiantis organinių skyles pernešančių medžiagų panaudojimą. Šis veiksnys gali padėti parinkti optoelektroniniame įrenginyje kartu naudoti tinkamus organinius puslaidininkius ir neorganines elektrodams naudojamas medžiagas. Susintetintų molekulių jonizacijos potencialai buvo išmatuoti fotoelektronų spektroskopijos ore (PESA) metodu. Rezultatai pateikti 2 lent. Matavimo paklaida vertinama kaip 0,03 eV.

2 lentelė. Junginių **1a–1d** energijos lygmenų ir krūvininkų judrio duomenys

Junginys	I_p [eV] ^[a]	μ_0 [cm ² /Vs] ^[b]	μ ($6,4 \cdot 10^5$ V/cm) [cm ² /Vs] ^[c]
1a	5,60	$3,8 \cdot 10^{-7}$ ^[d]	$4,5 \cdot 10^{-6}$ ^[d]
1b	5,30	$3 \cdot 10^{-8}$	$1,3 \cdot 10^{-4}$
1c	5,25	$1 \cdot 10^{-7}$	$1,2 \cdot 10^{-5}$
1d	5,34	$3 \cdot 10^{-6}$	$3,3 \cdot 10^{-4}$

[a] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. [b] Krūvininkų judrio vertė esant nuliniam lauko stipriui. [c] Krūvininkų judrio vertė, kai lauko stipris yra $6,4 \cdot 10^5$ V. [d] Junginio **1a** judrio vertės išmatuotos iš jo ir PC-Z mišinio (1:1).



2 pav. Junginių **1a–1d** krūvininkų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko. Junginio **1a** duomenys gauti matuojant iš jo ir PC-Z mišinio (1:1)

Vienas iš pagrindinių parametru, rodančių, ar medžiaga tinka skylių pernašai, yra krūvininkų judris. Susintetintų Triogerio bazės darinių krūvininkų pernašos

savybės buvo tiriamos kserografiniu lėkio trukmės metodu (XTOF) (2 pav.). Junginių **1a–1d** krūvininkų judrio vertes apibrėžiantys parametrai – dreifinis judris nuliniame elektriniame lauke (μ_0) ir dreifinis judris esant $6,4 \cdot 10^5$ V/cm elektriniam laukui – pateikiami 2 lentelėje. Naudojant junginį **1a** gautos prastos kokybės plėvelės, todėl, siekiant gauti vienodus sluoksnius, buvo panaudotas junginio **1a** ir polikarbonato (PC-Z) mišinys masių santykiu 1:1. Absoliutus junginio **1a** judrio rezultatas buvo mažesnis (apytiksliai viena skaičių eile) dėl nelaidaus polimero.

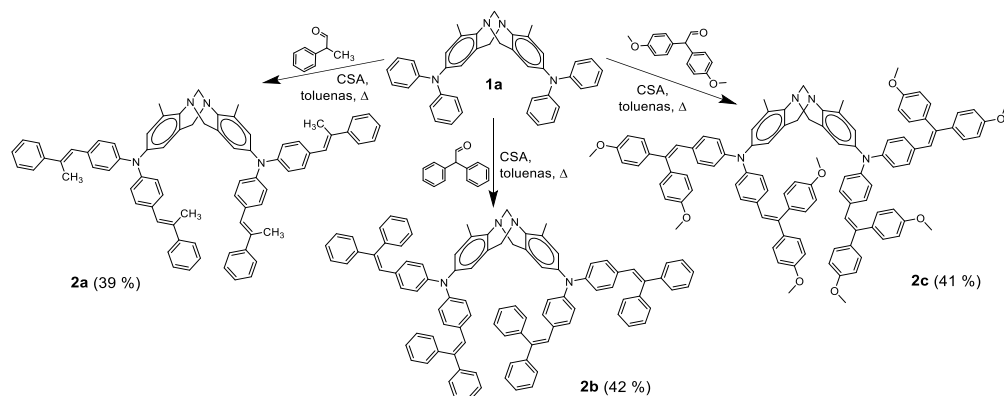
Junginio **1d** skylių dreifinis judris stipriuose elektriniuose laukuose, matuojant kambario temperatūroje, buvo $3,3 \cdot 10^{-4}$ cm² V⁻¹ s⁻¹, ir tai yra geriausias rezultatas iš visų trijų grynujų medžiagų (**1b–1d**). Jis artimas kai kurių literatūroje aprašomų pramoninių puslaidininkų krūvininkų judriui. Junginys **1c** turi mažiausią krūvininkų judrį iš tirtų grynujų medžiagų. Galima to priežastis – papildomas metilpakaitas *meta*-padėtyje trukdo palankiam molekulių išsidėstymui sluoksnyje.

Apibendrinant šį skyrių galima teigti, kad susintetinti Triogerio bazės junginiai su metil- ir metoksipakaitais turi skyles pernešantiems puslaidininkiams reikalingas savybes, gana palankias fizikines savybes, yra stabilūs, dauguma jų amorfiniai ir lengvai tirpūs. Nors šių junginių krūvininkų judris nuliniame elektriniame lauke (μ_0) nėra pakankamas saulės elementams ir jie negali konkuruoti su tokiais medžiagomis kaip *spiro*-OMeTAD ($\mu_0 = 4,1 \cdot 10^{-5}$ cm²/Vs), tačiau yra kitų sričių (pvz., elektrofotografija), kur šie junginiai gali būti sėkmingai naudojami.

2. Skyles pernešančios medžiagos, turinčios Triogerio bazės karkasą ir feniletetilpakaitus

Šis skyrius skirtas toliau tobulinti organinių puslaidininkų molekuliniam dizainui sintetinant ir tyrinėjant V formos krūvį pernešančias molekules, sudarytas iš Triogerio bazės fragmento ir feniletieno fragmentų turinčių pakaitų.

2.1. Naujų Triogerio bazės fragmentą turinčių junginių sintezė



2 schema. Junginių **2a–2c**, turinčių Triogerio bazės fragmentą ir feniletieno šoninius pakaitus, sintezė

Nauji TB junginiai **2a–2c** buvo susintetinti iš junginio **1a**, vykstant jo kondensacijai su atitinkamu aldehidu (metilfenil-, difenil- arba di(4-metoksi)fenil-

acetaldehidu) tolueno virimo temperatūroje, katalizuojant kamparo-10-sulfonine rūgštimi (CSA) (2 schema). TB darinių **2a–2c** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrais ir elementine analize.

2.2. Terminės ir optinės savybės

DSC matavimai atskleidė, kad molekulėse atsiradęs struktūrinis tūris ir didelis konformerų skaičius trukdo kristalizacijos procesams tiriamuosiuose junginiuose ir tik vienintelis junginys **2a** dar būna ir kristalinės, o ne tik amorfinės būsenos (3 lent.). Tai ypač pastebima lyginant su stipriomis kristalinėmis savybėmis pasižyminčiu junginiu **1a**. Visi trys junginiai antrojo kaitinimo ir aušinimo ciklo metu pasižymi tik amorfiškumu. Palyginti su analogiškais puslaidininkiais, neturinčiais TB karkaso [24], T_g padidėja nuo $1\text{ }^\circ\text{C}$ iki $132\text{ }^\circ\text{C}$ junginio **2a** atveju ir padvigubėja junginiuose **2b** ir **2c**.

Termogravimetrinė analizė atskleidė aukštą skilimo temperatūrą (3 lent.). Tai rodo labai gerą tiriamųjų junginių terminį stabilumą.

3 lentelė. Junginių **2a–2c** optinės ir terminės savybės

Jung.	T_g [$^\circ\text{C}$] ^[a]	T_m [$^\circ\text{C}$] ^[b]	T_{dec} [$^\circ\text{C}$] ^[c]	λ_{max}^{abs} [nm] ^[d]	ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	λ_{max}^{FL} [nm] ^[e]	Φ_F [%]
2a	132	204	378	353	$8,49 \cdot 10^4$	432	37
2b	152	–	413	393	$9,56 \cdot 10^4$	479	9
2c	146	–	321	377	$7,25 \cdot 10^4$	471	20

[a] Nustatyta pagal DSC: kaitinimo greitis 10 K/min ; N_2 atmosfera; antrasis ciklas.

[b] Lydymosi temperatūra užfiksuota tik per pirmąjį kaitinimą; junginys sustiklėjo vėsdamas iki kambario temperatūros 10 K/min greičiu. [c] Skilimo temperatūra nustatyta pagal TGA: kaitinimo greitis 10 K/min ; N_2 atmosfera. [d] UV-Vis spektrai išmatuoti 10^{-4} M THF tirpale. [e] Fluorescencijos spektrai užrašyti iš 10^{-5} M tolueno tirpalų.

Junginių **2a–2c** UV-Vis absorbcijos spektrai buvo išmatuoti 10^{-4} M tetrahydrofurano tirpaluose ir apibendrinti 3 lentelėje. Junginių **2a–2c** absorbcijos maksimumų batochrominis poslinkis, palyginti su tarpinio junginio **1a** (pvz., **2a** – 49 nm , o **2b** – apie 90 nm), gali būti priskiriamas konjuguotosios π -sistemos išplėtimui feniletieno fragmentais. Verta paminėti, kad grynuosiuose sluoksniuose be priedų **2a–2c** absorbuoja daugiausia UV srityje, trumpesnių nei 450 nm bangų intervale, todėl šie skyles pernešantys puslaidininkiai tinkami kietosios būsenos dažikliais įjautrintiems ir perovskitiniais saulės elementams, nes jie beveik nekonkuruoja su dažiklio sugertimi.

2.3. Fotoelektrinės savybės

Junginių **2a–2c** jonizacijos potencialas buvo išmatuotas fotoelektronų spektroskopijos ore metodu ir rezultatai pateikti 4 lentelėje. Metil- ir fenilpakaitus turinčių junginių **2a** ir **2b** I_p reikšmės labai panašios, o metoksigrupių prijungimas prie junginio **2c** sumažina $I_p \sim 0,2\text{ eV}$.

Junginių energijos virsmai ir elektronų pernaša tirpaluose, siekiant apskaičiuoti junginių E_{LUMO} ir E_{HOMO} , buvo matuojama taikant ciklinės voltamperometrijos (CV) metodą. Šios vertės neatspindi absoliučios kietosios būsenos arba dujų fazės

jonizacijos energijų, tačiau gali būti naudojamos panašioms junginiams palyginti tarpusavyje.

4 lentelė. Junginių **2a–2c** energijos lygmenų^[a] ir skylių judrio duomenys

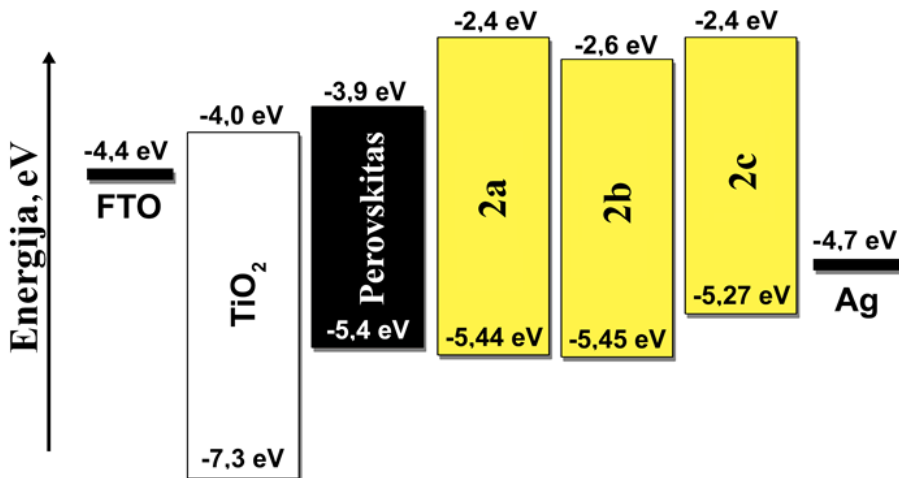
Junginys	E_g^{opt} [eV] ^[b]	E_{HOMO} [eV] ^[c]	E_{LUMO} [eV] ^[d]	I_p [eV] ^[e]	EA [eV] ^[f]	μ_0 [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] ^[g]	μ [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹] ^[h]
2a	3,05	5,38	2,33	5,44	2,39	$1,5 \cdot 10^{-3}$	0,011
2b	2,82	5,35	2,53	5,45	2,63	$1,3 \cdot 10^{-4}$	0,005
2c	2,87	5,29	2,42	5,27	2,40	$3,9 \cdot 10^{-5}$	0,002

[a] CV matavimai atlikti su stiklo elektrodu dichlormetano tirpaluose, naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorfosfatą kaip elektrolitą ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamąjį elektrodą. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas naudojant ferocena (Fc). Potencialai apskaičiuoti plg. su Fc⁺/Fc. [b] Optinės draustinės juostos E_g^{opt} apskaičiuotos iš tirpalų absorbcijos spektrų. [c] Konversijos koeficientai: ferocenas DCM-SCE: 0,46 [25], SCE-SHE: 0,244 [26], SHE-vakuumas: 4,43 [27]. [d] E_{LUMO} apskaičiuota pagal lygtį $E_{LUMO} = I_p - E_g^{opt}$. [e] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. [f] Elektronų giminingumas (EA) apskaičiuotas pagal lygtį $EA = E_{HOMO} - E_g^{opt}$. [g] Dreifinio judrio vertė esant nuliniam lauko stipriui. [h] Judrio vertė, kai lauko stipris yra $6,4 \cdot 10^5$ V cm⁻¹.

Susintetintų Triogerio bazės darinių krūvininkų pernašos savybės buvo iširtos kserografiniu lėkio trukmės metodu. Junginio **2a** skylių judris stipriuose elektriniuose laukuose buvo 0,011 cm² V⁻¹ s⁻¹, ir tai yra geras rezultatas skyles pernešančiam puslaidininkii.

2.4. Perovskitiniai saulės elementai

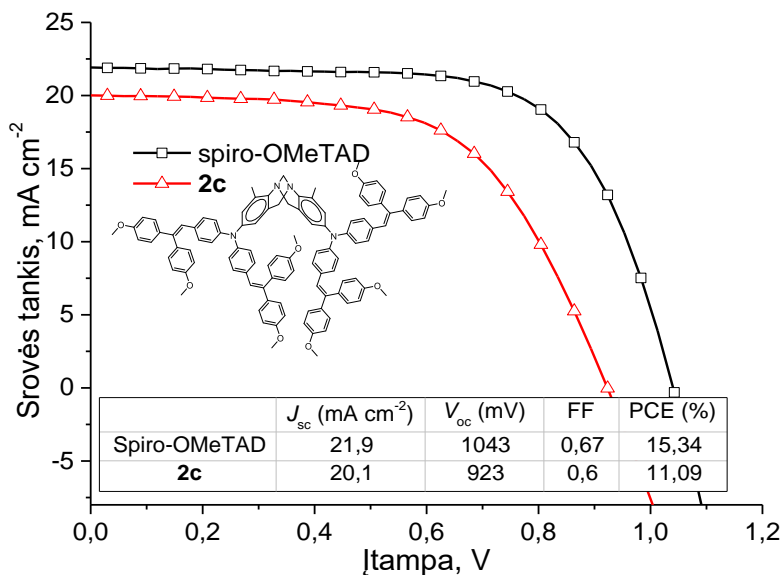
Siekiant iširti pritaikymo prietaisams galimybes, susintetinti TB junginiai **2a–2c** išbandyti kaip *p*-tipo puslaidininkiai perovskitiniuose saulės elementuose (PSC).



3 pav. Naudojant junginius **2a–2c** pagamintų PSC įrenginių energijos lygmenų diagrama

Eksperimentai buvo atlikti naudojant įrenginius, kurių struktūrą sudaro fluorintas alavo oksidas (FTO), kompaktinis TiO₂, perovskitas, HTM ir Ag (3 pav.).

Šiuose įrenginiuose HTM funkciją atliko junginiai **2a–2c**. Taip pat palyginimui naudotas standartu laikomas *spiro-OMeTAD* (2,2',7,7'-tetra(N,N-di-p-metoksifenilamino)-9-9'-spirobifluorenas).



4 pav. Geriausiai veikiančių perovskitinių saulės elementų, kuriuose junginiai **2c** ir *spiro-OMeTAD* naudojami kaip skylių pernašos medžiagos, charakteristikos

Didžiausias energijos konversijos efektyvumas, siekiantis 11,09 %, naudojant standartinį AM 1,5 G apšvietimą buvo užregistruotas įrenginyje, kuriame skylių pernašai naudojamas junginys **2c**. Išmatuotas užpildos faktorius (*FF*) buvo 0,6, srovės tankis (J_{sc}) – 20,1 mA cm⁻² ir atvirosios grandinės įtampa (V_{oc}) – 923 mV (4 pav.). Kita vertus, junginiai **2a** ir **2b** neveikė efektyviai bandomojoje saulės elementų sistemoje dėl perovskito ir HTM energijos lygmenų neatitikimo (3 pav.). Šių medžiagų I_p (siekiantis apie -5,45 eV) viršija suderinamumo su MAPbI_xCl_{3-x} (-5,40 eV) ribą [9].

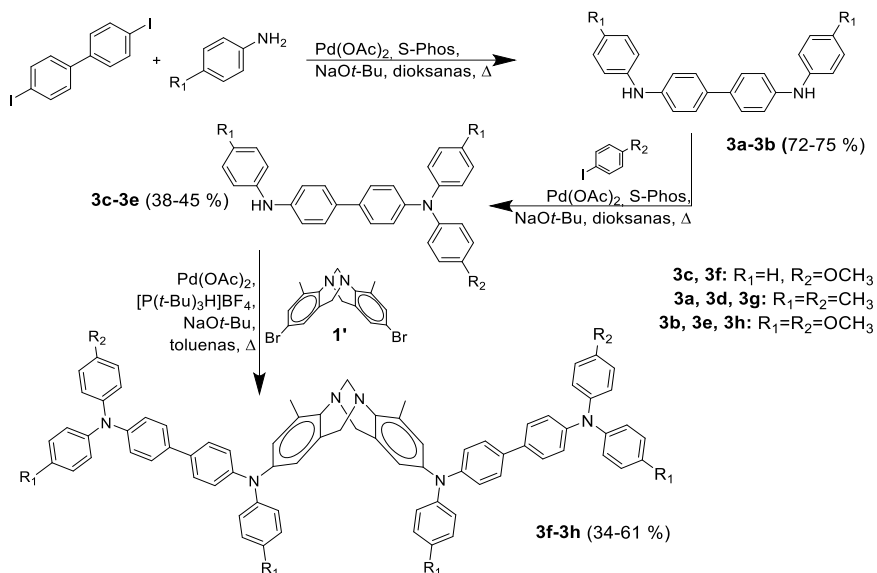
3. Skyles pernešantys TPD tipo junginiai, sujungti Triogerio bazės fragmentu

3.1. Naujų Triogerio bazės fragmentą turinčių junginių sintezė

Nauji Triogerio bazės fragmentą turintys TPD junginiai **3f–3h** buvo susintetinti naudojant tarpinius bifenilo junginius **3a–3e** (3 schema) ir vykdant Buchwaldo ir Hartwigo prijungimo reakciją.

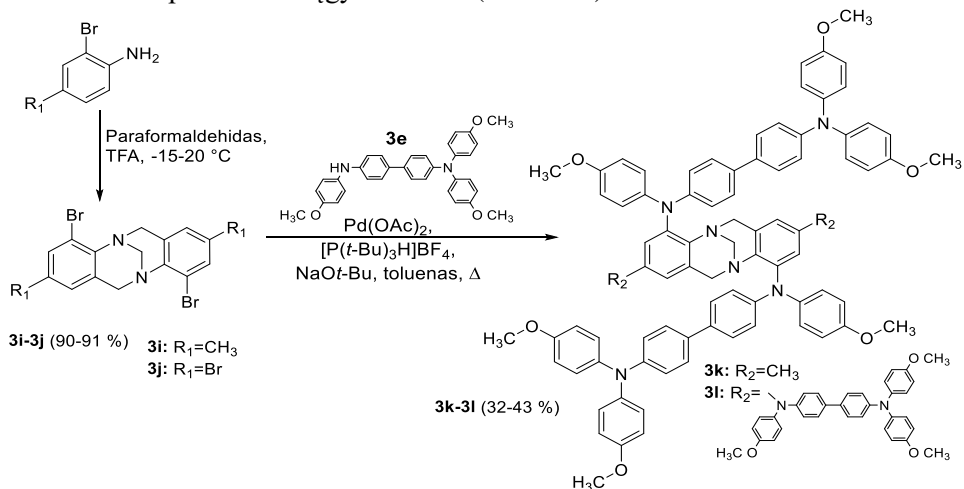
Iš pradžių bifenilo junginiai **3a–3b** buvo gauti iš 4,4'-dibromobifenilo ir atitinkamo anilino, taikant Buchwaldo ir Hartwigo prijungimo reakciją. **3a**, **3b** ir jų komerciškai prieinamas analogas *N,N*-difenilbenzidinas buvo naudojami paladžiu katalizuojamoje prijungimo reakcijoje su atitinkamais arilhalogenidais, siekiant gauti junginius **3c–3e**. Šie junginiai savo ruožtu reagavo su brominta Triogerio baze **1'**, taip

gauti tiksliniai junginiai **3f–3h**, turintys TPD fragmentų, sujungtų Triogerio bazės molekulinio karkasu.



3 schema. Junginių **3a–3h**, turinčių TPD tipo fragmentų, sintezė

Atlikus junginių **3f–3h** tyrimus, paaiškėjo, kad perspektyviausias yra darinys **3h**. Tyrimo rezultatai leido daryti prielaidą, jog metoksigrupės, esančios TPD fragmentų galuose, suteikia junginiui palankiausias savybes. Todėl buvo pasiūlytas planas, kaip susintetinti molekules, turinčias du arba keturis metoksigrupių turinčius TPD fragmentus (per reakciją su tarpiniu junginiu **3e**), sujungtus per TB fragmentą kita tvarka. Šis planas buvo įgyvendintas (4 schema).



4 schema. Junginių **3i–3l** sintezė

Visų TB junginių struktūra buvo neginčijamai patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrais ir elementinės analizės metodu.

3.2. Terminės ir optinės savybės

Neplokščia TB struktūra ir atitinkamai orientuoti TPD tipo fragmentai, nukreipti vienas į kitą kampų, sudaro nesusiglaudžiantį erdvinį tūrį, kuris trukdo kristalizacijos procesams tiriamuose puslaidininkiuose. DSC matavimai parodė, kad visi tiriami Triogerio bazės junginiai **3f–3h** ir **3k–3l** gali būti tik amorfinės būsenos (5 lent.).

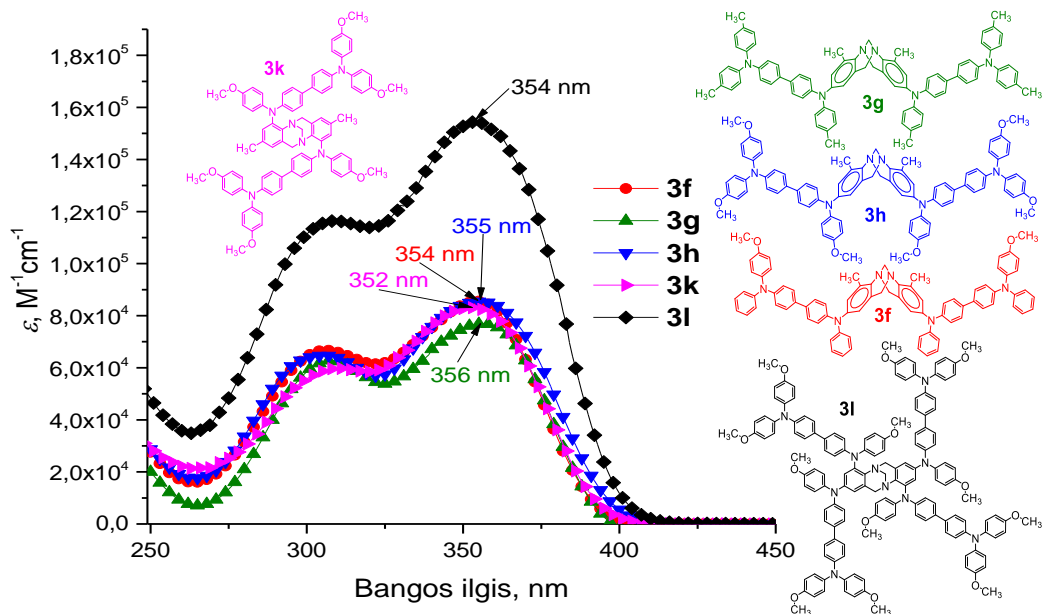
Šių junginių termogravimetrinės analizės duomenys atskleidžia aukštą skilimo temperatūrą (5 lent.). Visi serijos junginiai pasižymi puikiu terminiu stabilumu, visų jų skilimo temperatūra (atitinkanti 5 % svorio sumažėjimą) viršija 400 °C. Tai leidžia patvirtinti, kad šie TB dariniai yra termiškai labai stabilūs ir tinkami naudoti praktiškai.

Triogerio bazės darinių **3f–3h** ir **3k–3l** UV-Vis absorbcijos spektrai 10^{-4} M THF tirpale ir emisijos spektrai, išmatuoti iš 10^{-6} M THF tirpalų, yra apibendrinti 5 lentelėje. TB junginys **3l** turi dvigubą skaičių TPD fragmentų, palyginti su kitomis pamatuotomis molekulėmis, ir tai suteikia jam beveik dvigubai didesnę nei kitų junginių sugerties intensyvumą. Vis dėlto nepastebimas joks reikšmingas batochrominis poslinkis – tai rodo, kad dvi gretimos TPD grupės kiekvienoje Triogerio bazės fragmento pusėje nesukuria vientisos konjuguotosios sistemos. Greičiausiai tai lemia nepalankus fragmentų išsidėstymas, pažeidžiantis konjugaciją.

5 lentelė. Triogerio bazės junginių, turinčių TPD fragmentų, terminės ir optinės savybės

Junginys	T_g (°C)	T_{dec} (°C)	λ_{abs} (nm) ^[a]	ϵ (1 mol ⁻¹ cm ⁻¹) ^[b]	λ_F (nm) ^[c]	Φ_F (%) ^[d]
3f	167	454	304	66 391	413	44,5
			354	86 250		
3g	177	451	305	63 454	419	46,8
			356	77 413		
3h	161	419	303	65 804	424	52,1
			355	86 485		
3k	153	409	310	59 758	410	39,33
			352	83 109		
3l	166	420	310	11 647	435	37,26
			354	15 466		

[a] Absorbcijos maksimumai THF tirpale. [b] THF tirpalo absorbcijos molinis ekstinkcijos koeficientas kreivės maksimumo padėtyje. [c] Fluorescencijos maksimumas THF tirpale. [d] Fluorescencijos kvantinis našumas THF tirpale.



5 pav. Junginių **3f–3h** ir **3k–3l** absorbcijos spektrai $1 \cdot 10^{-4}$ M THF tirpaluose

3.3. Fotelektrinės savybės

Junginių **3f–3h** ir **3k–3l** jonizacijos potencialas buvo išmatuotas fotoelektronų spektroskopijos ore metodu. Rezultatai pateikti 6 lentelėje. Darinys **3f** turi keturias nepakeistas fenilgrupes ir didžiausią I_p reikšmę (5,31 eV), o metil- arba metoksigrupių pakaitų prijungimas prie galinių fenilų mažina šią vertę: nė vieno iš visiškai pakeistų junginių I_p neviršija 5,25 eV. Tokia jonizacijos potencialo vertė yra palanki junginių naudojimui saulės elementuose.

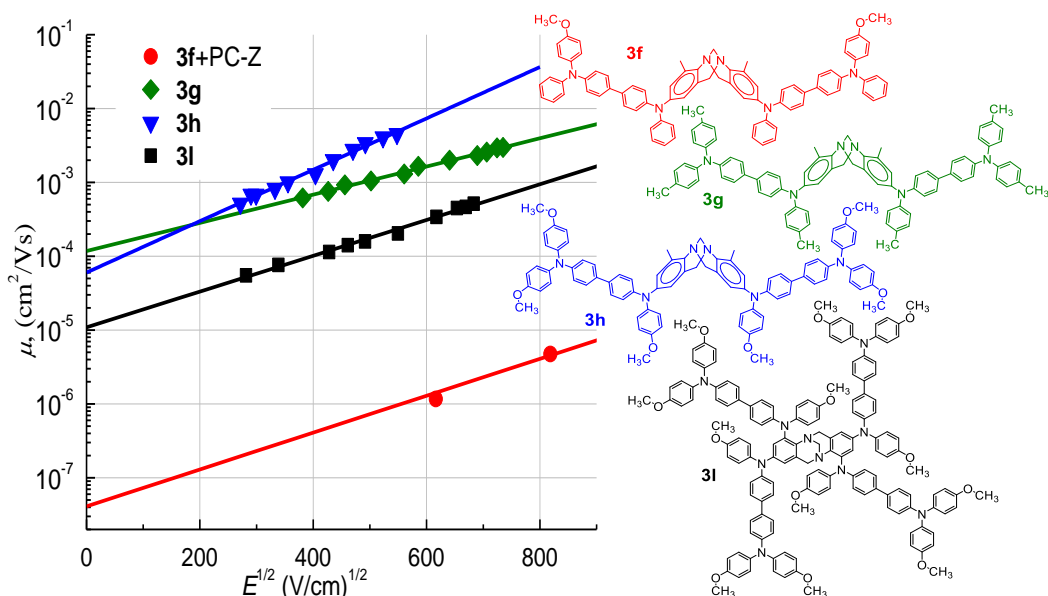
Junginių **3f–3h** ir **3k–3l** redukcijos ir oksidacijos potencialai buvo išmatuoti ciklinės voltamperometrijos metodu (6 lent.). Gauti rezultatai koreliuoja su jonizacijos potencialo matavimo duomenimis, gautais iš plėvelių. Tai leidžia spręsti apie ribotą molekulinę sąveiką esant kietajai būsenai.

Susintetintų junginių **3f–3h** ir **3k–3l** krūvininkų pernašos savybės buvo ištirtos kserografiniu lėkio trukmės metodu (6 lent.). Geriausias skylių dreifinis judris ($0,036 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ stipriuose elektriniuose laukuose) buvo išmatuotas plėvelėse iš metoksigrupių turinčio junginio **3h**. Palyginti su kitomis mažos molekulinės masės skyles pernešančiomis medžiagomis [15, 24, 28–30], susintetinti TB dariniai **3g** ir **3h** pasižymi gana dideliu skylių dreifiniu judriu, kuris atitinkamų metil- ir metoksigrupių turinčių TPD analogų, nesujungtų TB karkasu, rezultatus viršija daugiau nei šimtą kartų [12, 31]. Taip pat pastebėtas įdomus reiškinys – krūvininkų judris nesumažėja, nors įprastai tai įvyksta pakeitus metilgrupes metoksigrupėmis. Galima manyti, jog tai vyksta dėl naudingos tarpmolekulinės metoksigrupių sąveikos, taip pat pastebėtos kituose trifenilamino junginiuose [32–34].

6 lentelė. Junginių **3f–3h** energijos lygmenų^[a] ir skylių judrio duomenys (palyginti pateikiami ir *spiro*-OMeTAD duomenys)

Junginys	E_g^{opt} (eV) ^[b]	E_{HOMO} (eV) ^[c]	E_{LUMO} (eV) ^[d]	I_p (eV) ^[e]	μ_0 ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^[f]	μ_h ($\text{cm}^2 \text{V}^{-1} \text{s}^{-1}$) ^[g]
3f	3,16	5,24	2,08	5,31	$4 \cdot 10^{-8}$ [h]	$4 \cdot 10^{-6}$ [h]
3g	3,15	5,13	1,98	5,25	$1,2 \cdot 10^{-4}$	0,004
3h	3,13	5,11	1,98	5,23	$6 \cdot 10^{-5}$	0,036
3k	3,05	5,13	2,08	5,19	– ^[i]	– ^[i]
3l	3,01	5,19	2,18	5,24	$1,1 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$
<i>Spiro</i> - OMeTAD	–	–	–	5,00	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$

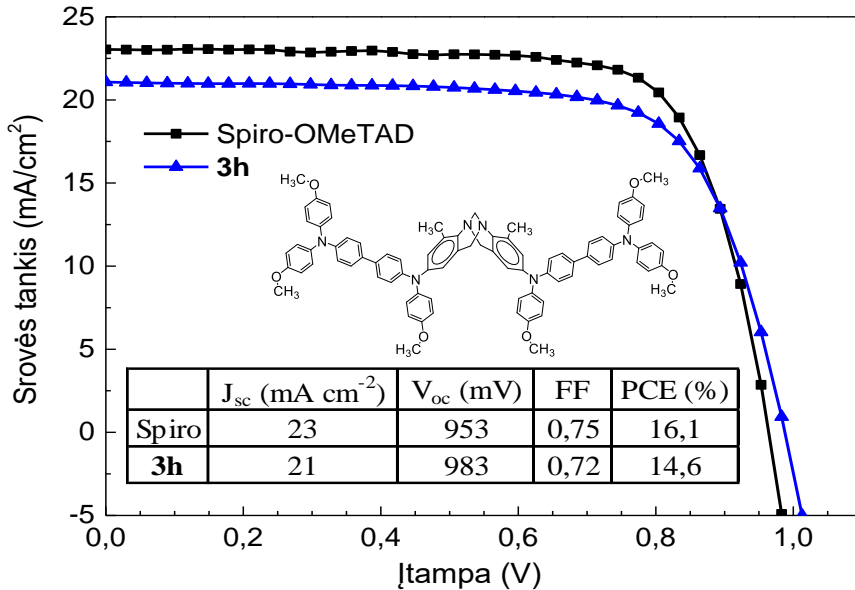
[a] CV matavimai atlikti su stiklo elektrodu dichlormetano tirpaluose, naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfatą kaip elektrolitą ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamąjį elektrodą. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas naudojant feroceną (Fc). Potencialai apskaičiuoti plg. su Fc⁺/Fc. [b] Optinės draustinės juostos E_g^{opt} apskaičiuotos iš tirpalų absorbcijos spektrų. [c] Konversijos koeficientai: ferocenas DCM-SCE: 0,46 [25], SCE-SHE: 0,244 [26], SHE-vakuumas: 4,43 [27]. [d] E_{LUMO} apskaičiuota pagal lygtį $E_{LUMO} = I_p - E_g^{opt}$. [e] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. [f] Dreifinio judrio vertė esant nuliniam lauko stipriui. [g] Judrio vertė, kai lauko stipris yra $6,4 \cdot 10^5 \text{ V cm}^{-1}$. [h] Junginio **3f** judrio vertės buvo išmatuotos iš jo ir PC-Z mišinio (1:1). [i] nepavyko gauti matavimams tinkamo sluoksnio.



6 pav. Junginių **3f–3h** ir **3l** krūvininkų judrio priklausomybė nuo elektrinio lauko. Junginio **3f** duomenys gauti matuojant iš jo ir PC-Z mišinio (1:1)

3.4. Perovskitinių saulės elementų konstravimas

Atsižvelgiant į savybes atrinkti daugiausia žadantys susintetinti TB junginiai **3g** ir **3h** buvo išbandyti perovskitiniuose saulės elementuose kaip organiniai puslaidininkiai. Eksperimentai buvo atlikti naudojant įrenginius, sudarytus iš fluorinto alavo oksido (FTO), kompaktinio SnO₂, C₆₀, perovskito, HTM ir Ag.

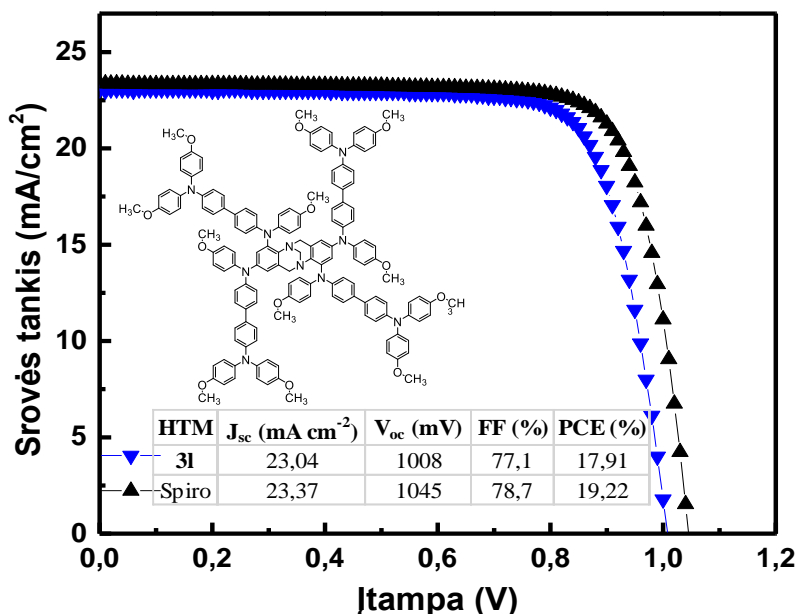


7 pav. Geriausiai veikiančių perovskitinių saulės elementų, kuriuose kaip skylių pernašos medžiagos naudojami junginiai **3h** ir *spiro*-OMeTAD, charakteristikos

Prietaisai su metoksigrupių neturinčiu junginiu **3g** pasižymėjo prastesnėmis savybėmis, jų efektyvumas buvo iki 10 %. Efektyviausiuose perovskitiniuose prietaisuose, kuriuose kaip skylių pernašos medžiaga naudotas junginys **3h**, buvo užfiksuotas 14,6 % rezultatas (7 pav.).

Junginys **3l** buvo išbandytas kaip HTM optimizuotos architektūros perovskito saulės elementuose, kuriuos sudaro FTO, TiO₂ blokuojantis sluoksnis, mezoporinis TiO₂, amorfinis SnO₂, perovskitas, HTM ir Au. Juose kaip šviesą sugeriantis sluoksnis buvo naudojamas mišrus perovskito [(FAPbI₃)_{0,87}(MAPbBr₃)_{0,13}]_{0,92}(CsPbI₃)_{0,08} sluoksnis (8 pav.).

Prietaisai, kuriuose naudojamas junginys **3l**, puikiai veikė, jų maksimalus galios konversijos efektyvumas pasiekė 17,91 %. Šis rezultatas yra gana artimas gautam tiriant prietaisus su *spiro*-OMeTAD (geriausio našumo įrenginyje pasiekė 19,22 % PCE).

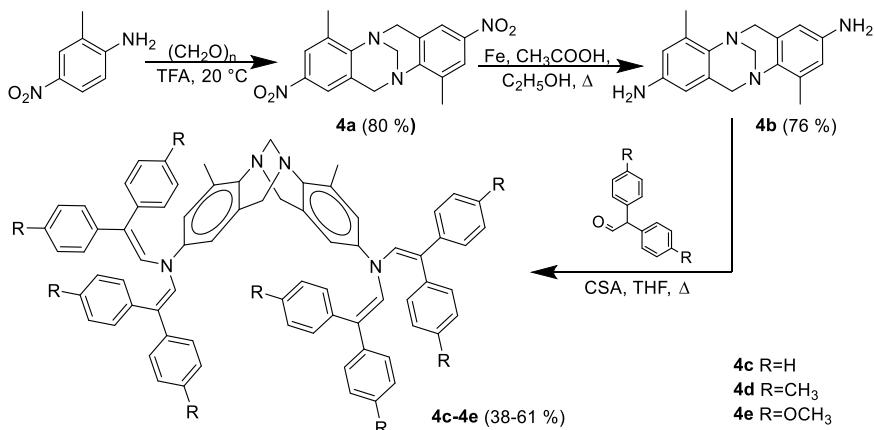


8 pav. Geriausiai veikiančių perovskitinių saulės elementų, kuriuose kaip skylių pernašos medžiagos naudojami junginiai **31** ir *spiro*-OMeTAD, charakteristikos

4. Skyles pernešantys puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės fragmentą ir šoninius enamino pakaitus

4.1. Naujų Triogerio bazės fragmentą turinčių junginių sintezė

Nauji enamino pakaitų turintys Triogerio bazės junginiai **4c–4e** buvo susintetinti per tarpinius junginius **4a–4b**, taikant trijų pakopų sintezės metodiką (5 schema).



5 schema. Triogerio bazės junginių **4a–4e** sintezė

Iš pradžių reakcijos su paraformaldehydu metu 2-metil-4-nitroanilinas ciklizavosi ir susidarė nitrogrupių turintis Triogerio bazės junginys **4a**. Šis junginys per kitą reakciją buvo redukuotas elementine geležimi. Gautas aminogrupių turintis

TB junginys **4b**. Junginiai **4c–4e** buvo susintetinti iš **4b**, vykstant jo kondensacijai su atitinkamu aldehidu (difenil-, di-*p*-tolil- arba di(4-metoksi)fenilacetaldehidu) THF virimo temperatūroje, katalizuojant kamparo-10-sulfonine rūgštimi (CSA) (5 schema). TB darinių **4c–4e** struktūra buvo patvirtinta ¹H ir ¹³C BMR spektrais ir elementine analize.

4.2. Terminės ir optinės savybės

DSC matavimai parodė, kad junginiai **4c** ir **4e** turi kristalinę ir amorfinę būsenas: šildant buvo pastebimas kristalų lydymasis (7 lent.). Tiriant medžiagą **4d**, kaip ir visas kitas medžiagas, antrojo kaitinimo ir vėsimo ciklo metu užfiksuota tik stiklėjimo temperatūra, o kristalinimasis nebuvo fiksuojamas.

Termogravimetrinės analizės metodu gauti duomenys rodo didelį junginių terminį stabilumą (7 lent.).

7 lentelė. Triogero bazės junginių **4c–4e**, turinčių enamino pakaitų, terminės ir optinės (palyginti pateikti darinio **4b** duomenys) savybės

Junginys	T_m [°C] ^[a]	T_g [°C] ^[b]	T_{dec} [°C] ^[c]	λ_{max}^{abs} [nm] ^[d]	ε [M ⁻¹ cm ⁻¹]
4b				220; 252	25 990; 13 834
4c	363	167	399	341	529 280
4d	–	135	315	342	54 850
4e	229	176	396	261; 343	69 145; 55 918

[a] Nustatyta pagal DSC: kaitinimo greitis 10 K/min; N₂ atmosfera; antrasis ciklas.

[b] Lydymosi temperatūra fiksuota tik per pirmąjį kaitinimą; junginys sustiklėjo vėsdamas iki kambario temperatūros 10 K/min greičiu. [c] Skilimo riba, nustatoma pagal TGA: kaitinimo greitis 10 K/min; N₂ atmosfera. [d] UV-Vis spektrai buvo išmatuoti iš 10⁻⁴ M THF tirpalų.

Junginių **4c–4e** UV-Vis absorbcijos spektrai, išmatuoti tetrahidrofurano tirpaluose ($c = 10^{-4}$ mol/l, $d = 1$ mm) (7 lent.), rodo didžiulius batochrominius ir hiperchrominius poslinkius, palyginti su pradiniu diamino junginiu **4b**. Absorbciją 240–290 nm intervale ir jos maksimumą esant 261 nm, matomus junginio **4e** spektre, galėjo lemti $n-\sigma^*$ elektronų perėjimais prie deguonies atomo metoksipakaituose.

4.3. Fotelektrinės savybės

Junginių **4c–4e** jonizacijos potencialas buvo išmatuotas fotoelektronų spektroskopijos ore metodu (8 lent.). Junginys **4e** turi mažiausią I_p (5,25 eV) ir todėl yra perspektyvus naudoti saulės elementuose: jonizacijos potencialas leidžia jį derinti su daugeliu šioje srityje naudojamų šviesą sugeriančių medžiagų.

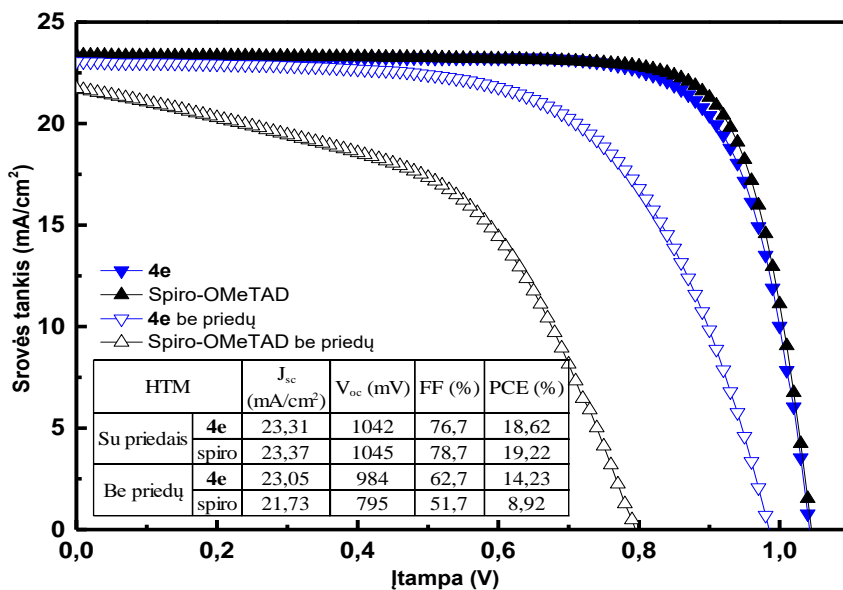
Junginių **4c–4e** krūvininkų pernašos savybės buvo tiriamos kserografiniu lėkio trukmės metodu. Judrio parametrų vertės pateiktos 8 lentelėje. Gautos prastos kokybės **4c** ir **4d** grynųjų medžiagų plėvelės, todėl, siekiant gauti tolygius sluoksnius, buvo naudojamas ir mišinys su polikarbonatu (PC-Z) masės santykiu 1:1. Nepaisant to, **4c** sluoksnio kokybė vis tiek buvo nepakankama krūvininkų judriui įvertinti.

8 lentelė. Junginių **4c–4e** energijos lygmenų^[a] ir krūvininkų judrio duomenys

Junginys	E_g^{opt} (eV) ^[b]	E_{HOMO} (eV) ^[c]	E_{LUMO} (eV) ^[d]	I_p (eV) ^[e]	μ_0 , cm ² /Vs ^[f]	μ ($6,4 \cdot 10^5$ V/cm), cm ² /Vs ^[g]
4c	2,80	4,98	2,18	5,54	— ^[h]	— ^[h]
4d	2,80	4,84	2,04	5,44	$4 \cdot 10^{-6}$ ^[i]	$1,5 \cdot 10^{-5}$ ^[i] , $\sim 10^{-3}$ ^[h] , [j]
4e	2,80	4,87	2,07	5,25	$2,1 \cdot 10^{-4}$	$3,35 \cdot 10^{-4}$

[a] CV matavimai atlikti su stiklo elektrodu dichlormetano tirpaluose, naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfatą kaip elektrolitą ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamąjį elektrodą. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas naudojant feroceną (Fc). Potencialai apskaičiuoti plg. su Fc⁺/Fc. [b] Optinės draustinės juostos E_g^{opt} apskaičiuotos iš tirpalų absorbcijos spektrų. [c] Konversijos koeficientai: ferocenas DCM-SCE: 0,46 [25], SCE-SHE: 0,244 [26], SHE-vakuumas: 4,43 [27]. [d] E_{LUMO} apskaičiuota pagal lygtį $E_{LUMO} = I_p - E_g^{opt}$. [e] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. [f] Dreifinio judrio vertė esant nuliniam lauko stipriui. [g] Judrio vertė, kai lauko stipris yra $6,4 \cdot 10^5$ V cm⁻¹. [h] Nepavyko gauti matavimų tinkamo slauksnio. [i] Junginio **4d** judrio vertės buvo išmatuotos iš jo ir PC-Z mišinio (1:1). [j] Rezultatai gauti taikant tik integravimo metodą.

4.4. Junginių išbandymas perovskitiniuose saulės elementuose



9 pav. Geriausiai veikiančių perovskitinių saulės elementų, kuriuose kaip skylių pernašos medžiagos naudojami junginiai **4e** ir *spiro*-OMeTAD, charakteristikos

Visi trys junginiai **4c–4e** buvo išbandyti kaip HTM optimizuotos architektūros perovskito saulės elementuose, kuriuos sudaro FTO, TiO₂ blokuojantis sluoksnis, mezoporinis TiO₂, amorfinis SnO₂, perovskitas, HTM, Au. Kaip šviesą sugeriantis sluoksnis buvo naudojamas mišrus [(FAPbI₃)_{0,87}(MAPbBr₃)_{0,13}]_{0,92}(CsPbI₃)_{0,08} perovskito sluoksnis (9 pav.). Kaip tikėtasi, įrenginiai su junginiu **4e** buvo geriausi iš

trijų, jų energijos konversijos efektyvumas siekė 18,62 %. Pažymėtina, kad, tiriant priedų neturinčios kompozicijos perovskitinius saulės elementus, įrenginių su junginiais **4c** ir **4e** rezultatai buvo geresni nei įrenginių su *spiro*-OMeTAD. Šie įrenginiai taip pat generavo didesnę trumpojo jungimo srovę (J_{sc}) ir užpildos faktorių (FF).

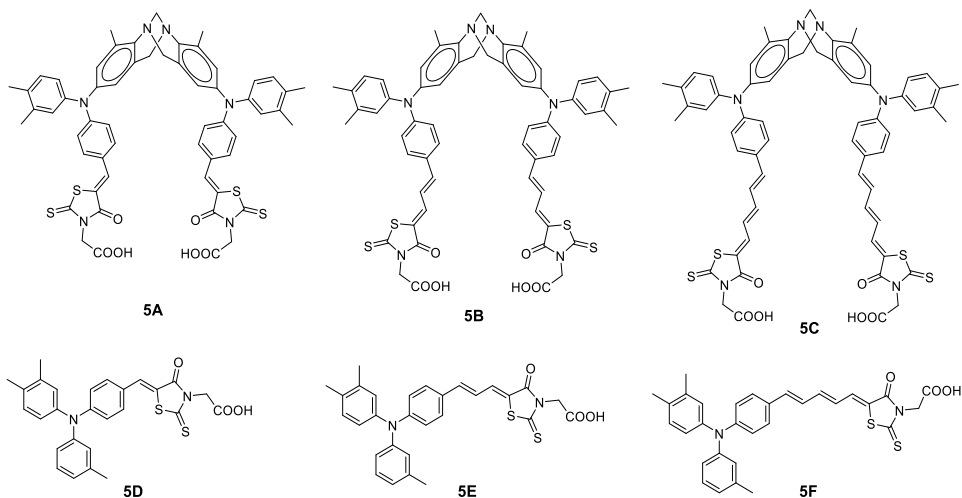
Efektyviausių PSC su **4e** ir *spiro*-OMeTAD stabilumo tyrimas parodė, kad įrenginiai su **4e** po 700 valandų išlaikė >90 % pradinio efektyvumo, o įrenginių su *spiro*-OMeTAD efektyvumas sumažėjo iki 65 %.

5. Triogerio bazės karkasą turintys dažikliai įjautrintiems saulės elementams

Tarp tobulėjančių fotovoltinių technologijų kaip vienos perspektyviausių energijos gavimo įrenginių minimos dažikliais įjautrintos saulės celės (DSSC), kurios sulaukia nemažai dėmesio dar nuo Ru pagrindu veikiančių fotojautriklių išradimo [35, 36]. Įspūdingas 12,5 % celių efektyvumas, pasiektas su nauju bemetaliu alkoksililkarbazolo dažikliu ADEKA-1, parodė, kad bemetaliai dažikliai gali būti perspektyvūs kaip celių jautrikliai norint pagaminti didelio našumo DSSC [37]. Įjautrinamųjų dažiklių kūrimas yra vienas iš svarbiausių būdų padidinti DSSC fotovoltinių prietaisų efektyvumą ir ilgaamžiškumą.

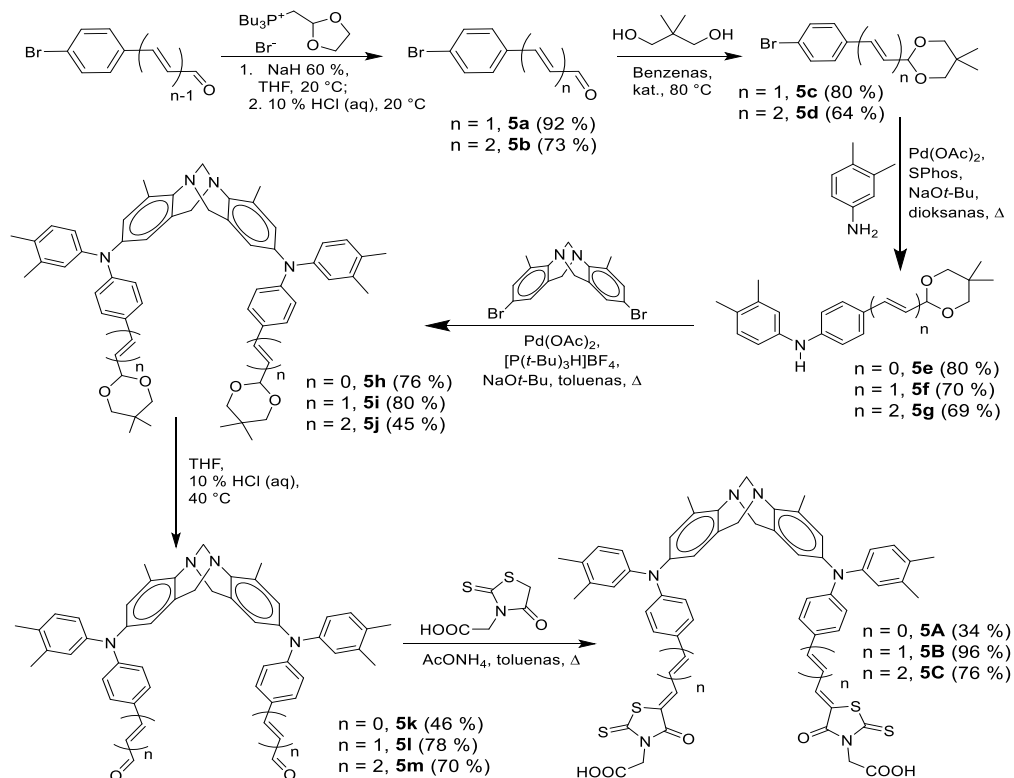
Pastebėta, kad dauguma jautriklių turi donoro- π -akceptorius (D- π -A) struktūras, kurios leidžia pasiekti efektyvų šviesos indukuojamą intramolekulinį krūvio perdavimą molekulėje [38–40]. Vis dėlto vienos 1D- π -1A sistemos dažiklis dažnai turi strypo formos struktūrą, kuri gali sukelti nepageidaujamą dažiklio agregaciją ir krūvio rekombinaciją [41]. Dažikliai, turintys dvi ar keletą inkarinių grupių, turi unikalų pranašumą, leidžiantį stipriau prisikabinti prie TiO₂ paviršiaus, taip pat pasižymi šviesos absorbcijos poslinkiu į raudonąją spektro pusę, efektyviu krūvininkų perdavimu [42, 43] ir fotosrovės generavimu [42, 44]. Vis dėlto buvo pastebėta, kad jei D-(π -A)₂ architektūros dažiklio molekulė yra strypo formos, tai gali sukelti nepageidaujamą dažiklių agregaciją, vykstančią dėl karboksirūgščių fragmentų, neprisitvirtinusių prie TiO₂ paviršiaus [45]. Šią problemą galima išspręsti suprojektavus molekulę su kampo formos molekulinio karkasu, neleidžiančiu įgauti nepageidaujamos formos.

Šis skyrius skirtas bemetalių dažiklių **5A–5C** (10 pav.), turinčių Triogerio bazės karkasą su trifenilamino donorinėmis grupėmis ir akceptorines „inkaro“ funkciją atliekančias rodanino-3-acto rūgšties grupes, sintezei ir jų savybių tyrimui. Siekta ištirti šių junginių dvigubojo prisikabinimo prie TiO₂ substrato galimybes. Palyginimui buvo susintetinti dažiklių analogai **5D–5F**, turintys vieną inkarinę grupę.



10 pav. Susintetintų ir ištirtų dažiklių 5A–5F molekulinės formulės

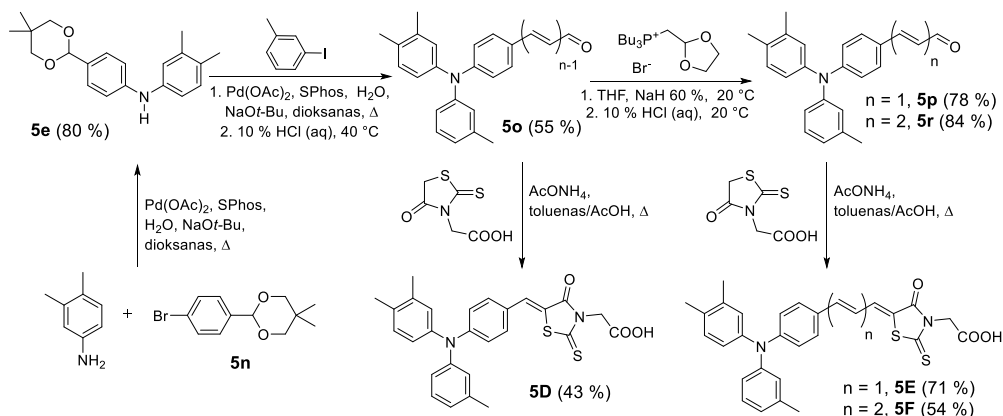
5.1. Naujų Triogerio bazės karkasų turinčių dažiklių sintezė



6 schema. Dvi inkarines grupes turinčių dažiklių su TB karkasu 5A–5C sintezė

Naujų bemetalių dažiklių **5A–5C**, turinčių Triogerio bazės karkasą, sintezė atlikta pagal šešių pakopų metodiką (6 schema). Iš pradžių buvo atlikta Hornerio ir Wittigo kondensacija ir taip padidinta polivinilo grandinė (nuo $n = 0$ iki $n = 2$). Atliekant paladžio katalizuojamą kryžminę reakciją tarp užblokuotų aldehidų **5c**, **5d** ir 3,4-dimetilanilino gauti produktai su 70–80 % išeiga. Gautieji difenilaminai **5e**, **5f** ir **5g** dalyvavo reakcijoje su bromintu Triogerio bazės dariniu **1'**, naudojant paladžio(II) acetatą, tri-tret-butilfosfonio tetrafluorboratą ir natrio tret-butoksidą. Taip gauti TB karkasą turintys tarpiniai produktai **5h**, **5i** ir **5j**. Pašalinus apsauginę grupę, gauti dialdehydai **5k–5m**. Juos kondensuojant su rodanino-3-acto rūgštimi gauti tiksliniai dažikliai **5A**, **5B** ir **5C**.

Palyginimui analogiškai buvo susintetinti dažikliai **5D**, **5E** ir **5F**, turintys vieną inkarinę grupę. Iš pradžių pagal žinomą metodiką buvo susintetintas pirmtakas **5n** [46]. Kitame etape buvo gautas difenilaminas, turintis apsaugotą aldehido grupę. Jis buvo sujungtas su 3-jodtoluenu, pasitelkiant paladžiu katalizuojamą Buchwaldo ir Hartwigo C–N prijungimo reakciją. Taip gautas aldehidas **5o**. Šis aldehidas kondensuotas Knoevenagelio metodu su rodanino-3-acto rūgštimi ledinėje acto rūgštyje ir gautas dažiklis **5D**. Atitinkamai iš aldehido **5o** Hornerio ir Wittigo kondensacijos su tributil(1,3-dioksolan-2-ilmetil)fosfonio bromidu metu pavyko gauti aldehidą **5d** su 78 % išeiga. Papildomas vinilinimas ir vėliau vykdyta Knoevenagelio kondensacija leido gauti dažiklius **5E** ir **5F** (7 schema).

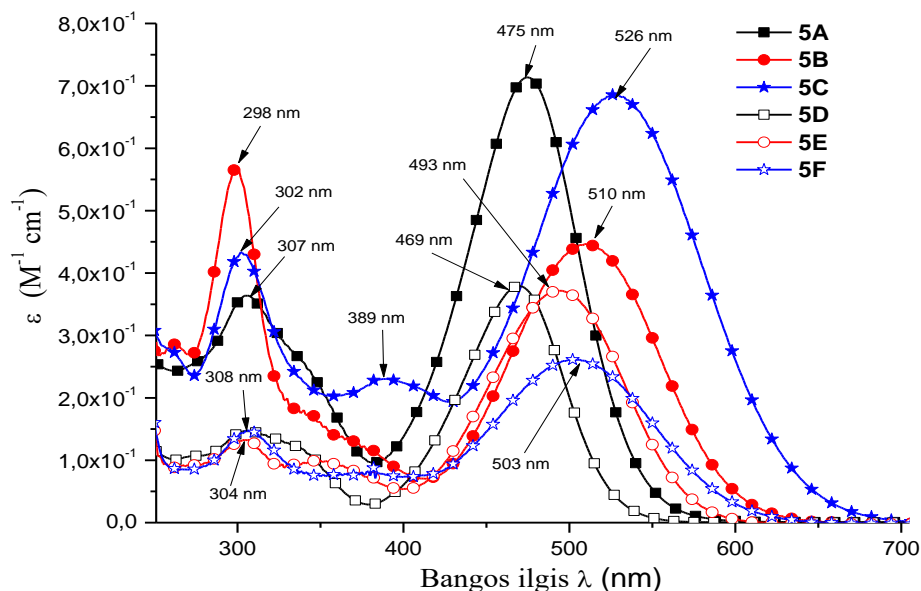


7 schema. Dažiklių **5D–5F**, turinčių vieną inkarinę grupę, sintezė

TB dažiklių struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopija, IR spektrais ir elementine analize.

5.2. Optinės savybės

Norint sužinoti, kokią įtaką polimetinų grandinių skaičius ir jų grandinės ilgis turi tiriamų dažiklių optinėms savybėms, buvo atlikti UV-Vis tyrimai su dvi inkarines grupes turinčiais dažikliais **5A–5C** ir jų monoakceptoriniais analogais **5D–3F**.



11 pav. Dažiklių **5A–5F** 10^{-4} M DMSO tirpaluose absorbcijos spektrai

Kaip matoma iš 11 pav., ir diinkarinių organinių dažiklių **5A–5C**, turinčių TB karkasą, ir monoinkarinių dažiklių **5D–5F** absorbcijos spektrai rodo dvi absorbcijos juostas, atitinkamai maždaug 270–350 nm ir 400–670 nm intervale. Intensyvios absorbcijos juostos regimosios šviesos intervale gali būti priskirtos intramolekuliniam krūvio perdavimui tarp trifenilamino donorinio ir akceptorinio rodanino-3-acto rūgšties fragmentų esant sužadintajai būsenai. Lyginant diinkarinių dažiklių **5A–5C** ir jų monoinkarinių analogų **5D–5F** optines savybes aiškiai matomi du efektai. Pirma, TB karkaso pagrindu pagaminti organiniai dažikliai, išskyrus **5B**, turi maždaug du kartus didesnius ekstinkcijos koeficientus (11 pav.), palyginti su monoinkariniais dažikliais. Antra, tik nereikšmingas, jei apskritai egzistuojantis, batochrominis poslinkis, pastebimas tarp diinkarinių dažiklių, palyginti su monoinkariniais, rodo, kad tarp dviejų chromoforų, esančių diinkariniuose dažikliuose, nėra struktūrinės nesuzadintosios būsenos sąveikos. Tačiau dažiklių **5B** ir **5C** intramolekulinio krūvio perdavimo absorbcijos juostas lyginant su dažiklių **5E** ir **5F** juostomis aiškiai matoma ši sąveika. Tikriausiai taip yra dėl polimetinų grandinių prailginimo, kuris suteikia šioms dalims lankstumą ir tokiu būdu leidžia atsirasti tiesioginei sąveikai tarp dviejų inkarinių grupių TB karkasą turinčiuose dažikliuose.

5.3. Fotoelektrinės savybės

Siekiant termodinamiškai įvertinti galimus elektronų perdavimo iš sužadinto dažiklio molekulės į TiO_2 procesus, atlikti ciklinės voltamperometrijos (CV) matavimai (9 lent.). Dažiklių LUMO energijos lygmenys viršija TiO_2 (–4 eV) [47, 48] laidumo juostos ribą. Tai užtikrina palankią elektronų pernašą iš sužadintosios būsenos dažiklio į puslaidininkio laidumo juostą. Akivaizdus visų dažiklių HOMO lygmenų didesnis neigiamumas, palyginti su jodido ar trijodido potencialu (4,97 eV;

–0,54 V plg. su SHE) [49]. Vadinasi, termodinaminė varomoji jėga oksiduotų dažiklių regeneracijai yra pakankama.

9 lentelė. Fotoelektrinės dažiklių savybės

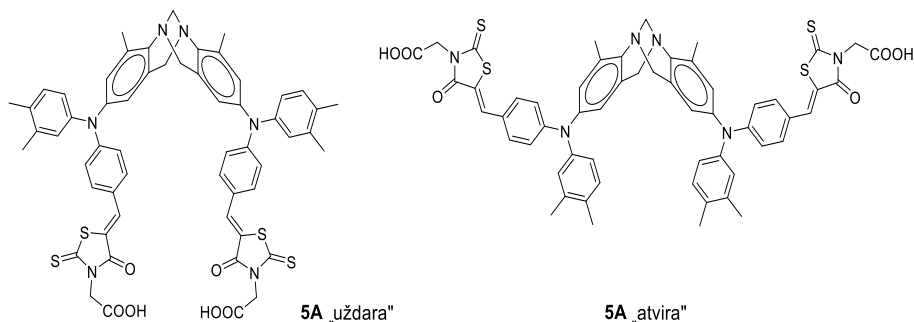
Dažiklis	E_{0-0} (eV) ^[b]	$E_g^{opt-film}$ (eV) ^[c]	E_{HOMO} (eV) ^[a]	E_{LUMO} (eV) ^[a]	I_p (eV) ^[d]	EA (eV) ^[e]
5A	2,35	2,07	–5,62	–3,36	5,48	–3,41
5B	2,23	1,80	–5,58	–3,76	5,54	–3,74
5C	1,98	1,68	–5,51	–3,65	5,45	–3,77
5D	2,38	2,07	–5,70	–3,27	5,43	–3,36
5E	2,22	1,84	–5,64	–3,42	5,38	–3,54
5F	2,03	1,73	–5,59	–3,47	5,45	–3,72

CV matavimai atlikti su stiklo elektrodų dichlormetano tirpaluose, naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorfosfatą kaip elektrolitą ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamąjį elektrodą. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas naudojant feroceną (Fc). Potencialai apskaičiuoti plg. su Fc⁺/Fc. Konversijos koeficientai: ferocenas DCM-SCE: 0,46 [25], SCE-SHE: 0,244 [26], SHE-vakuumas: 4,43 [27]. [a] E_{LUMO} apskaičiuota pagal lygtį $E_{LUMO} = I_p - E_g^{opt-film}$. [b] $E_{0-0} = 1240/\lambda$ sankirta. [c] Optinės draustinės juostos ($E_g^{opt-film}$) apskaičiuotos iš elektroninės absorbcijos spektrų plonose plėvelėse. [d] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių. [e] Elektronų giminingumas (EA) apskaičiuotas pagal lygtį $EA = I_p - E_g^{opt-film}$.

Jonizacijos potencialas (I_p) buvo išmatuotas elektronų fotoemisijos ore metodu. Rezultatai pateikti 9 lentelėje. Išmatuotos I_p vertės yra šiek tiek mažesnės už HOMO lygmenis, nustatytus CV eksperimentais. Skirtumus galėjo lemti skirtingi matavimo metodai ir sąlygos (taikant CV metodą naudojami tirpalai, o fotoemisijos metodą – kietosios būsenos plėvelės).

5.4. Kvantinės chemijos skaičiavimai

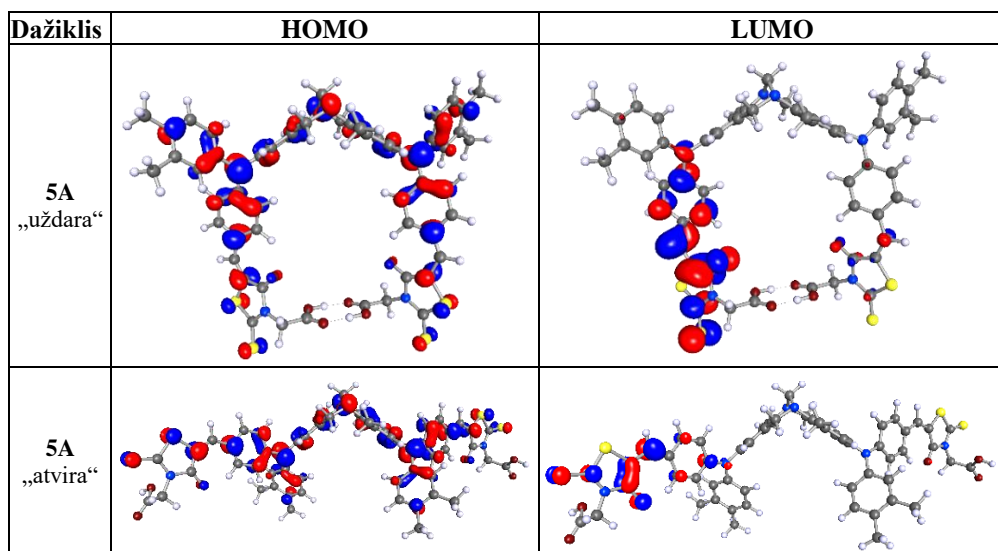
Buvo atlikti TB fragmentą turinčių diinkarinių dažiklių kompiuterinio skaičiavimo tyrimai. Ištirti abu galimi TB dažiklio asocijuotos „uždara“ ir „atviros“ – neasocijuotos formos rotamerai (12 pav.).



12 pav. Galimi TB dažiklio **5A** geometriniai rotamerai: „uždara“ ir „atvira“ forma

Šių junginių molekulinės struktūros buvo optimizuotos B3LYP/def2-SVP metodu. Stabilesnės („uždaros“) formos rodanino žiedas yra šiek tiek pasisukęs fenilgrupės, esančios trifenilamine, atžvilgiu ir tai rodo, kad tarp karboksirūgščių fragmentų gali būti vandenilio ryšių. Tai gali kliudyti veiksmingai abiejų inkaravimo grupių sąveikai su TiO₂. Optimizuotų „uždaros“ ir „atviros“ formų rotamerų, tarp kurių energijos skirtumas yra 14,9–16,4 kcal/mol, struktūros ir elektronų orbitalės pateiktos 10 lentelėje.

10 lentelė. Dvigubojų dažiklių **5A** optimizuotos struktūros ir elektronų orbitalės



HOMO ir LUMO orbitalių išsidėstymas pateiktas 10 lentelėje. Pastebima, kad HOMO orbitalės yra pasklidusios per visą molekulę, šiek tiek pasislinkusios trifenilamino fragmentų link. LUMO orbitalės yra pasislinkusios rodanino fragmento link. Tai rodo dalinį HOMO ir LUMO krūvininkų pernašos pobūdį.

5.5. Dažikliais įjautrinti saulės elementai

Tiriamų dažiklių (**5A–5F**) fotovoltinis efektyvumas buvo įvertintas DSSC, naudojant jodido-trijodido elektrolitą, o gauti fotovoltiniai parametrai apibendrinti 11 lentelėje. Saulės celės, pagamintos naudojant dažiklį **5C** ir jo monoinkarinį analogą **5F**, turinčius ilgiausias polietino grandines, pasižymėjo platesne celės efektyvios sugerties juosta (400–700 nm), bet mažesnėmis sugerties vertėmis (apie 7%), palyginti su kitais dažikliais (400–600 nm; 12–40%), ir iš to kylančiomis mažesnėmis trumpojo jungimo srovės (J_{sc}) vertėmis (1,44 ir 1,12 mA/cm²). Saulės celių, pagamintų su diinkariniais dažikliais, išskyrus **5C**, V_{oc} vertės buvo šiek tiek mažesnes nei tų, kurioms naudoti monoinkariniai dažikliai. Išanalizavus gautas optines savybes, galima daryti prielaidą, kad geriausi rezultatai buvo gauti naudojant dažiklį **5D**: užfiksuotas bendrasis konversijos efektyvumas (η), siekiantis 2,36% ($J_{sc} = 5,42 \text{ mA cm}^{-2}$, $V_{oc} = 582 \text{ mV}$, $FF = 0,75$). Įdomu tai, kad dažikliuose **5A** ir **5B**

esančios papildomos akceptoriaus grupės neturėjo teigiamo poveikio prietaiso veikimui.

11 lentelė. Skirtingais dažikliais įjautrintų saulės elementų parametrai esant $100 \text{ mW} \cdot \text{cm}^{-2}$ AM1,5 G apšvietimui

Dažikliai	V_{oc} (mV)	J_{sc} (mA/cm ²)	FF (%)	η (%)
5A	548±3	4,30±0,06	75,9±1,7	1,79±0,05
5B	468±6	1,99±0,11	73,1±0,9	0,68±0,04
5C	460±0	1,44±0,04	74,9±0,2	0,50±0,02
5D	582±3	5,42±0,15	75,3±1,5	2,36±0,05
5E	482±3	2,52±0,13	75,2±0,7	0,91±0,06
5F	448±3	1,12±0,10	72,1±0,3	0,36±0,03
D35	775±10	11,17±0,05	73,5±1,2	6,35±0,03
N719	740±0	13,30±0,36	72,9±1,1	7,17±0,07

Apibendrinant šį skyrių galima konstatuoti, kad prailgintos polietino grandinės pasižymi lankstumu ir leidžia sąveikauti dviem chromoforams, o tai skatina šių Triogerio bazės dažiklių agregaciją ir mažina jų efektyvumą saulės elementuose.

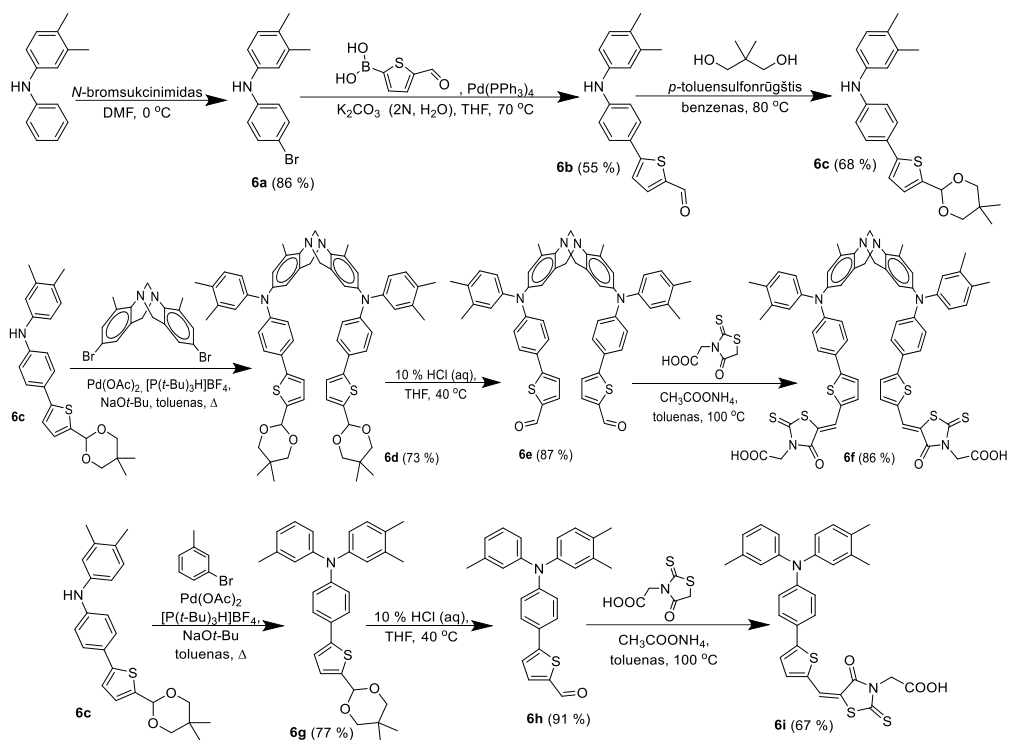
6. Patobulinti TB karkasą turintys dažikliai įjautrintiems saulės elementams

Siekiant pagerinti anksčiau ištirtų dažiklių molekulinį dizainą, išvengiant lankšios polietino grandinės trūkumų ir dėl jo kylančio akceptorinių grupių sukibimo, reikia rasti alternatyvų konjuguotąjį jungiamąjį fragmentą. Toks fragmentas turi būti standus, kad išspręstų lankstumo problemą ir galbūt suteiktų tam tikrą struktūrinį tūrį, taip sukurdamas erdvinę kliūtis ir apribodamas akceptorinių grupių galimybę pasiekti vienai kitą. Šios struktūrinės modifikacijos turėtų padėti išspręsti agregatų susidarymo problemą ir kartu užtikrintų dviejų inkarinių grupių teikiamus privalumus, geresnį prisikabinimą prie titano dioksido sluoksnio ir galimai didesnę elektronų perdavimo efektyvumą. Jungiamaisiais fragmentais galėtų būti tiofeno junginiai, pasižymintys standumu ir naudingomis molekulinėmis savybėmis, suteikiamomis diinkariniais dažikliams. Jie pranoksta įprastą fenilgrupę arba kai kuriuos kitus jungiamuosius fragmentus [50]. Sudėtingesnis jungiamojo darinio variantas galėtų būti fenilhidrazono fragmentas, suteikiantis ilgesnę konjuguotąją sistemą ir papildomą struktūrinį tūrį.

Šiame skyriuje aprašoma naujų patobulintos struktūros A- π -D- π -A ir D- π -A tipo dažiklių sintezė ir tyrimas, papildantis dvigubųjų dažiklių temą.

6.1. Triogerio bazės karkasą ir tiofeno ar hidrazono fragmentą turinčių dažiklių sintezė

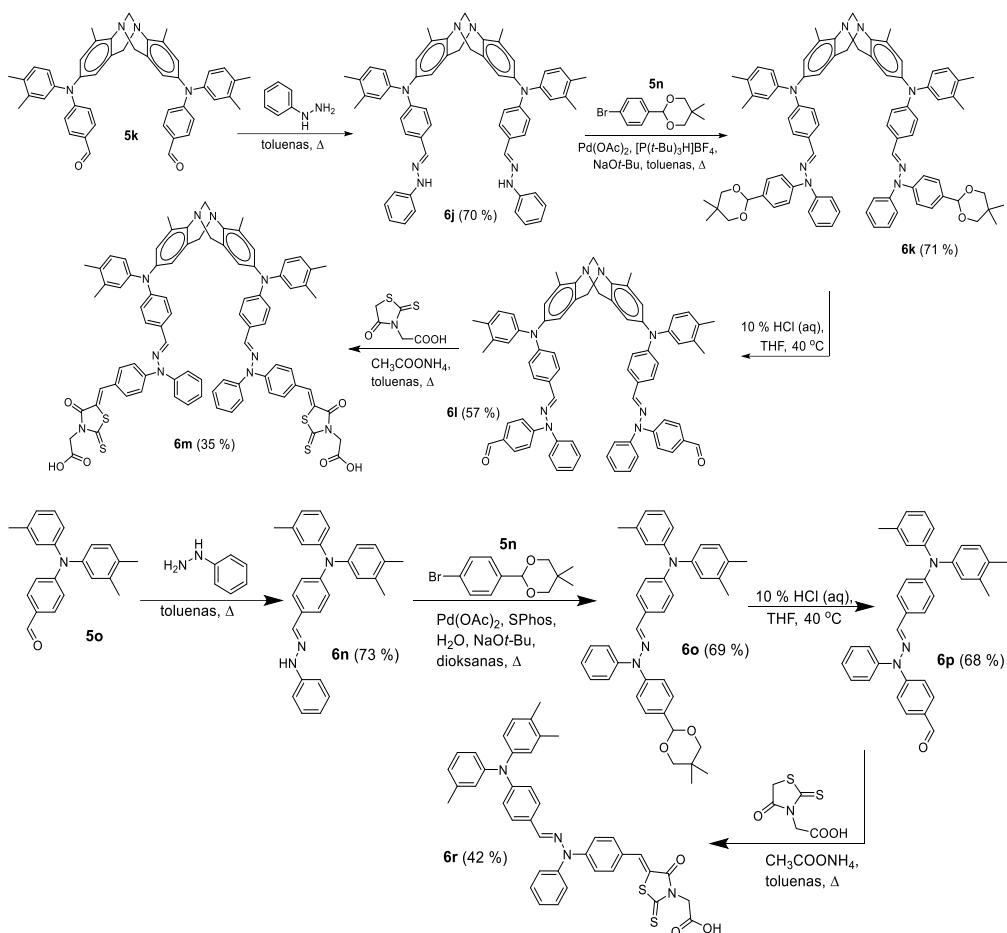
Abu tiofeno tarpinius fragmentus turintys junginiai, diinkarinis dažiklis **6f** ir jo analogas **6i**, buvo susintetinti pagal šešių reakcijos pakopų metodiką (8 schema).



8 schema. Dažiklių su trifeno jungiamuoju fragmentu sintezė

Abiejų junginių sintezė prasideda sintetinant tuos pačius tarpinius junginius **6a–6c**. Jie vėliau prijungiami prie skirtingų aromatinių sistemų ir toliau naudojami atitinkamo dažiklio sintezei. Iš pradžių junginys **6a** buvo gautas iš 3,4-dimetil-*N*-fenilanilino brominimo reakcijoje su *N*-bromosukcinimidu. Šis junginys reagavo su (5-formiltiofen-2-il)boronine rūgštimi pagal Suzukio prijungimo metodiką, taip gautas aldehidas **6b**. Jis buvo toliau modifikuojamas blokuojant aktyviąją grupę *p*-toluensulfonine rūgštimi katalizuojama reakcija su 2,2-dimetil-1,3-propandioliu. Gautas produktas **6c** su 68 % išeiga. Difenilamino darinys **6c** reagavo su bromintu Triogerio bazės junginiu **1'** arba su 3-jodtoluenu, dalyvaujant paladžio (II) acetatui, tri-tret-butilfosfonio tetrafluorboratui ir natrio tret-butoksidui. Taip gauti tarpiniai produktai **6d** ir **6g**. Pašalinus apsauginę grupę, gauti aldehidai **6e** ir **6h**. Jie buvo kondensuoti su rodanino-3-acto rūgštimi. Taip susidarė TB karkasas ir tiofeniniai jungiamuosius fragmentus turintys dažikliai **6f** ir **6i**.

Jautrikliai, turintys fenilhidrazono jungiamuosius fragmentus, buvo susintetinti modifikuojant jau ištirtus aldehidus **5k** ir **5o** (9 schema). Jų reakcija su fenilhidrazinu leido gauti fenilhidrazonus **6j** ir **6n**. Šie junginiai buvo naudojami arilinimo reakcijose su **5n** (2-(4-bromfenil)-5,5-dimetil-1,3-dioksanu). Taip susintetinti hidrazonai su apsaugotomis aldehido funkcinėmis grupėmis, atitinkamai **6k** ir **6o**. Pašalinus apsaugines grupes, buvo gauti aldehido junginiai **6l** ir **6p**. Galiausiai vykstant aldehidų **6d** ir **6p** kondensacijai su rodanino-3-acto rūgštimi gauti tiksliniai dažikliai **6m** ir **6r**.

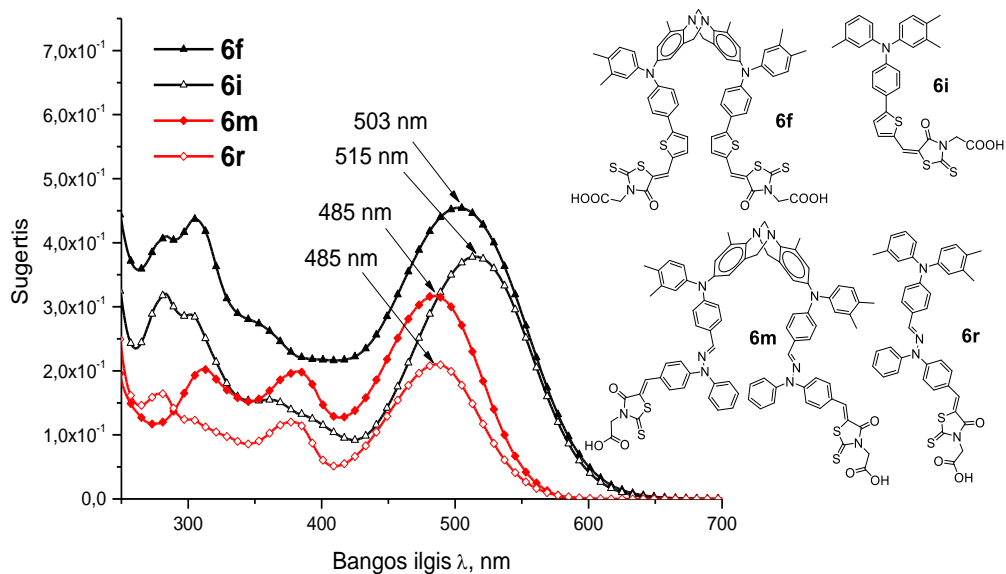


TB dažiklių **6f**, **6i**, **6m** ir **6r** struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektroskopija ir elementinės analizės metodu.

6.2. Optinės savybės

Norint iširti ir įvertinti tiofeno ir hidrazono fragmentų, įterptų į molekulinę struktūrą, poveikį ir naujų dažiklių optines savybes, buvo atlikti diinkarinių dažiklių **6f** ir **6m** bei jų monoinkarinių analogų **6i** ir **6r** UV-Vis absorbcijos matavimai (13 pav.).

Kaip matoma 13 pav., abiejų diinkarinių TB karkasą turinčių organinių dažiklių **6f** bei **6m** ir monoinkarinių dažiklių **6i** bei **6r** absorbcijos spektrai rodo dvi skirtingas absorbcijos juostas, atitinkamai maždaug 270–340 nm ir 400–650 nm intervaluose. UV zonos juostos rodo didesnę absorbciją ilgesnių bangų pusėje, atitinkančią konjuguotosios sistemos π – π^* elektronų perėjimus.



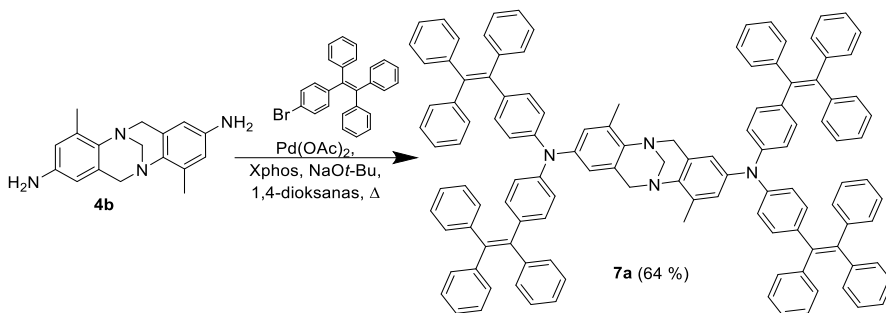
13 pav. Dažiklių **6f**, **6i**, **6m** ir **6r** 10^{-4} M DMSO tirpaluose sugerties spektrai

Įdomu tai, kad jautriklis **6m** ir jam giminingas monoinkarinis junginys **6r** turi silpną, bet aiškia papildomą absorbcijos juostą ties maždaug 385 nm, greičiausiai priklausančią fenilhidrazono fragmentui, esančiam šiuose dažikliuose. Intensyvios absorbcijos juostos regimosios šviesos intervale gali būti priskirtos intramolekuliniam krūvio perdavimui tarp trifenilamino donoro ir elektronus priimančio rodanino-3-acto rūgšties fragmento esant sužadintajai būsenai. Iš dažiklių **6f**, **6i**, **6m** ir **6r** absorbcijos spektrų aiškiai matyti, kad tiofeno jungiamąjį fragmentą turintys junginiai pasižymi labiau į raudonąją spektro dalį nutolusia šviesos sugertimi, besiskiriančia 18 ir 30 nm (atitinkamai di- ir monodažikliuose), palyginti su fenilhidrazono dažikliais. Vis dėlto lyginant dažiklių **6f** ir **6i** absorbcijos juostas aiškiai matyti, kad egzistuoja sugerties maksimumo poslinkis, lygus 12 nm, leidžiantis spręsti apie galimą dviejų chromoforų sąveiką šiame diinkariniame dažiklyje. Iš to galima daryti išvadą, kad tiofeno jungiamasis vienetas neapsaugo nuo dviejų molekulės akceptorių nepageidaujamos tarpusavio sąveikos. Toks poslinkis nebuvo pastebėtas tarp dažiklio **6m** ir jo monoanalogo **6r**. Tai rodo, kad fenilhidrazono tarpas suteikia norimas savybes ir trukdo sąveikai tarp dviejų chromoforų šiame dažiklyje. Galima konstatuoti, kad šie Triogerio bazės junginiai yra tinkami naudoti kaip dažikliai įjautrintiems saulės elementams.

7. Spinduoliai, turintys tetrafeniletlenilo fragmentų ir Triogerio bazės karkasą

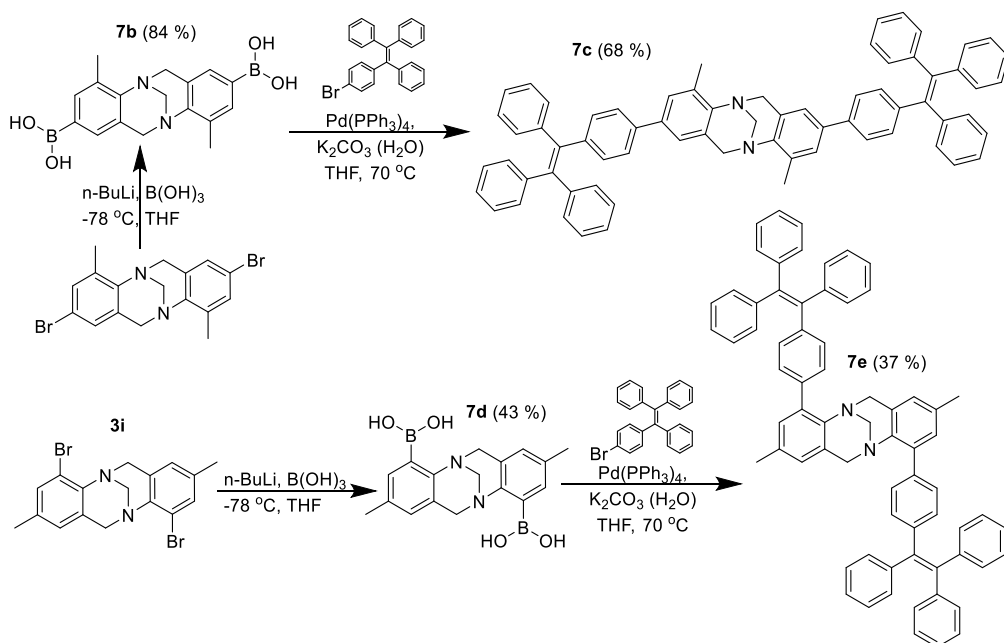
7.1. Naujų Triogerio bazės fragmentą turinčių spinduolių sintezė

Nauji Triogerio bazės junginiai, turintys tetrafeniletlenilo (TPE) fragmentų, buvo susintetinti pasitelkiant Suzukio ir Miyauros arba Buchwaldo ir Hartwigo prijungimo reakcijas.



10 schema. Junginio 7a sintezė

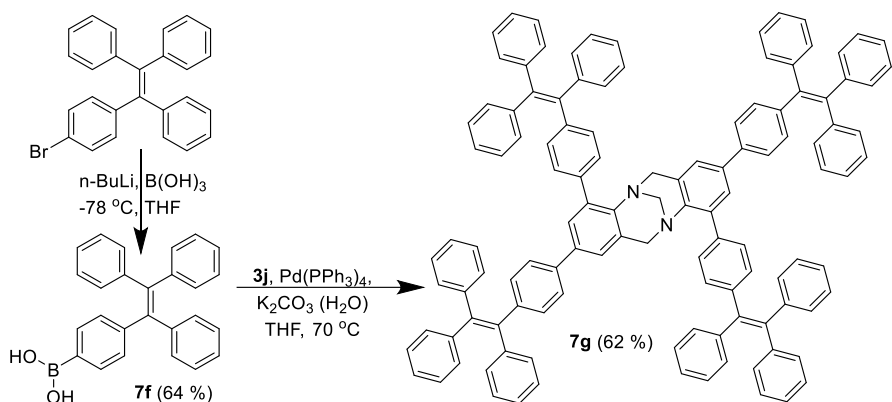
Junginys **7a**, kaip struktūriškai artimiausias anksčiau ištirtam junginiui **2b**, buvo susintetintas iš aminogrupių turinčio TB darinio **4b**, šiam reaguojant su bromintu TPE Buchwaldo ir Hartwigo prijungimo reakcijos sąlygomis (10 schema).



11 schema. Junginių 7b–7e sintezė

Junginiai **7c** ir **7e**, turintys du TPE fragmentus, tiesiogiai sujungtus su Triogerio bazės karkasu, buvo susintetinti iš boroninę grupę turinčių TB junginių **7b** ir **7d**, šiems reaguojant pagal Suzukio ir Miyauros prijungimo metodiką su 1-(4-bromfenil)-1,2,2-trifeniletenu (11 schema).

Keturis TPE pakaitus turintis junginys **7g** buvo susintetintas per tarpinį boroninę grupę turintį TPE darinį **7f**. Šis vykdant Suzukio ir Miyauros prijungimo reakciją prijungtas prie bromu pakeisto TB karkaso **3j** (12 schema).



12 schema. Junginių 7f–7g sintezė

Naujų Triogerio bazės darinių struktūra buvo patvirtinta ^1H ir ^{13}C BMR spektrai ir elementinės analizės metodu.

7.2. Terminės ir optinės savybės

Junginių 7a, 7c, 7e ir 7g DSC matavimai parodė, kad tiriami TB dariniai 7c ir 7g yra amorfiniai, o junginiai 7a ir 7e gali būti tiek kristalinės, tiek amorfinės būsenos (12 lent.). Junginio 7a antrojo kaitinimo (aušinimo) ciklo metu kristalizacija nevyksta ir registruojama tik stiklėjimo temperatūra (T_g).

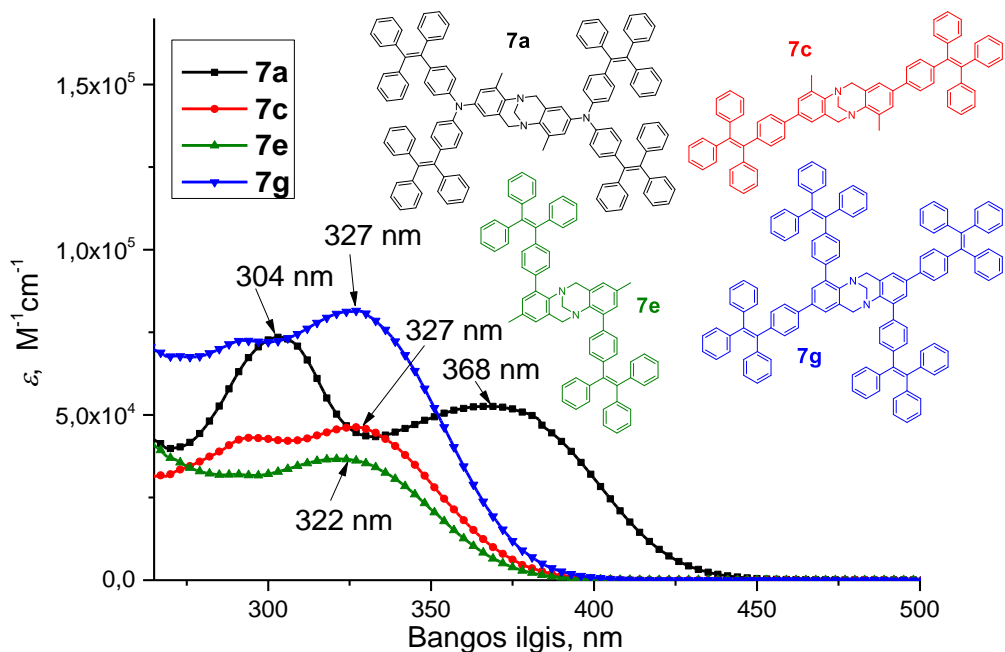
Junginių 7a, 7c, 7e ir 7g termogravimetrinė analizė parodė aukštą skilimo temperatūrą (12 lent.). Apskritai visi šios serijos junginiai pasižymi puikiu terminiu stabilumu – jų skilimo temperatūra viršija 400 °C. Tai leidžia patvirtinti, kad šių junginių terminis stabilumas nebus jų praktinį pritaikymą optoelektroniuose įrenginiuose ribojantis veiksnys.

Buvo išmatuoti Triogerio bazės darinių 7a, 7c, 7e ir 7g UV-Vis absorbcijos spektrai THF tirpale (14 pav.) bei emisijos spektrai iš THF tirpalų ir grynosios medžiagos plėvelių (15 pav., 12 lent.).

12 lentelė. TB darinių terminės ir optinės savybės

Jung.	T_m [°C]	T_g [°C] ^[b]	T_{dec} [°C] ^[c]	λ_{max}^{abs} [nm] ^[d]	ϵ [$\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$]	THF tirpalas		Medžiagos plėvelė	
						λ_F (nm) ^[e]	Φ_F (%) ^[f]	λ_F (nm) ^[e]	Φ_F (%) ^[f]
7a	229 ^[a]	187	455	304;368	73 518;52 599	511	0,03	526	4,2
7c	–	170	430	327	46 275	507	0,06	497	27,84
7e	338	325	413	322	36 693	509	0,07	494	17,05
7g	–	208	459	327	81 514	507	0,19	500	22,15

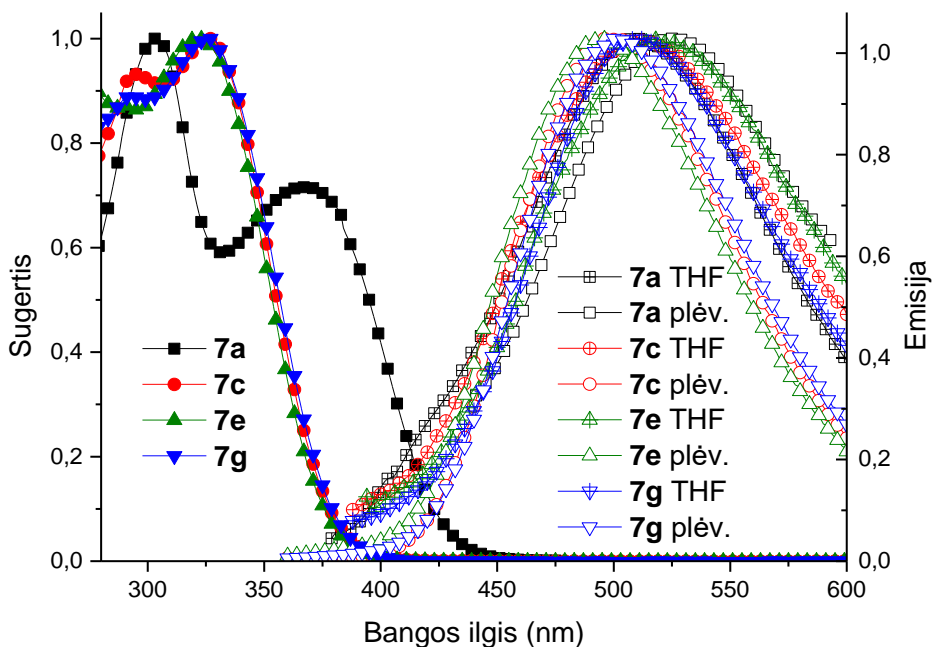
[a] Lydimosi temperatūra užfiksuota tik pirmojo kaitinimo metu; 10 K/min. [b] Nustatyta pagal DSC: kaitinimo greitis 10 K/min; N_2 atmosfera. [c] Skilimo pradžia (5 % masės nuostolis) nustatoma TGA: kaitinimo greitis, 10 K/min; N_2 atmosfera. [d] UV-Vis spektrai buvo užrašyti iš 10^{-4} M THF tirpalo. [e] Fluorescencijos maksimumai THF tirpale, grynosios medžiagos plėvelėje. [f] Fluorescencijos kvantinė išeiga THF tirpale, grynojoje plėvelėje.



14 pav. Junginių **7a**, **7c**, **7e** ir **7g** UV-Vis spektrai THF tirpaluose ($c = 10^{-4}$ M)

UV-Vis absorbcijos spektrai rodo, kad junginio **7a** spektre yra du absorbcijos maksimumai, turintys didžiausias reikšmes esant 304 nm ir 368 nm. Šis darinys turi į ilgesnių bangų sritį labiausiai nutolusį sugerties maksimumą šioje junginių grupėje. Tai galimai rodo, kad jis pasižymi didžiausia konjuguotąja π -sistema. Junginys **7e** turi maksimalią sugerties reikšmę esant 322 nm, 5 nm hipsochrominį poslinkį, lyginant su junginiais **7c** ir **7g**. Šį reiškinį gali lemti sąveika ir erdviniai trikdžiai tarp TPE fragmento ir TB karkaso endoprotonų. Įdomu, kad darinio **7g** sugertis atrodo kaip junginių **7c** ir **7e** sugerčių suma tiek pagal absorbcijos intensyvumą, tiek pagal bangos ilgį, nefiksuojant jokio batochrominio poslinkio. Tai rodo, kad šie fragmentai nesąveikauja kaip viena konjuguotoji π -sistema.

Junginių **7c**, **7e** ir **7g** fluorescencijos spektrai ir kvantinės išeigos rodo tipinį agregacijos indukuotos emisijos (AIE) poveikį: nors prastai švyti tirpaluose, emisija labai padidėja esant kietajai būsenai (12 lent.). Šis reiškinys pastebimas ir junginyje **7a**, tačiau jis nepasižymėjo gera šviesos emisija nei tirpale, nei plėvelėse. Pažymėtina, kad didžiausias skirtumas tarp emisijos maksimumų tirpale ir esant kietajai būsenai yra matomas junginyje **7e**. Pagal tai, bei sumažėjusį kvantinį našumą, galima spręsti apie nepalankų agregatų susidarymą. Tai galima paaiškinti remiantis junginio **7e** struktūra: TPE fragmentai yra prijungti prie V formos TB karkaso šonų (4,10-padėtyse), o ne galų, todėl jie yra orientuoti panašiai į lygiagrečias linijas, nukreiptas į priešingus šonus nuo Triogerio bazės karkaso. Šie fragmentai neperėmė TB karkaso galų suteikiamos orientacijos ir nesudarė reikšmingo kampo vienas kito atžvilgiu.



15 pav. Junginių **7a**, **7c**, **7e** ir **7g** sugerties (10^{-4} M THF tirpaluose) ir emisijos iš THF tirpalų (10^{-5} M) bei plėvelių spektrai

Junginys **7c** turi savo TPE fragmentus, prijungtus prie Triogerio bazės V formos karkaso galuose (2,8-padėtyse), dėl to jie yra orientuoti beveik statmenai vienas kitam. To rezultatas yra molekulinė struktūra, turinti aukščiausią kietosios būsenos kvantinį efektyvumą grupėje. Junginys **7g** turi dvi abiem būdais prijungtas TPE poras ir jo kvantinis efektyvumas yra artimas vidurkiui tarp dviejų ankstesnių molekulių. Tai rodo, kad jis irgi nukenčia nuo darinio **7e** turimų trūkumų, todėl galima daryti išvadą, kad du papildomi TPE fragmentai (palyginti su **7c**) yra labiau trūkumas nei privalumas.

7.3. Fotoelektrinės savybės

Junginių **7a**, **7c**, **7e** ir **7g** jonizacijos potencialai buvo išmatuoti fotoelektronų spektroskopijos ore metodu (13 lent.). Darinio **7a** I_p vertė yra 5,49 eV ir gali būti palyginta su išmatuotu junginio **2b** I_p (5,45 eV). Junginių **7c**, **7e** ir **7g** jonizacijos potencialai palyginti dideli, jų vertės yra atitinkamai 5,82 eV, 5,84 eV ir 5,76 eV. Tai galėjo lemti donorinių pakaitalų ar azoto atomų, jungiančių TPE fragmentus, nebuvimas arba tai, kad jų konjuguotoji π -sistema nėra pakankamai didelė.

Junginių **7a**, **7c**, **7e** ir **7g** nesužadintosios būsenos oksidacijos potencialai buvo išmatuoti taikant ciklinės voltamperometrijos metodą (13 lent.). Tiriant visus šiuos junginius pastebėta grįžtamoji oksidacija, tai rodo junginių elektrocheminį stabilumą. Tirpaluose atliktų CV matavimų rezultatai neblogai koreliuoja su jonizacijos potencialų matavimo duomenimis, gautais iš plėvelių. Tai rodo ribotą tarpmolekulinę sąveiką esant kietajai būsenai.

13 lentelė. Junginių 7a, 7c, 7e ir 7g energijos lygmenų duomenys ^[a]

Junginys	E_g^{opt} (eV) ^[b]	E_{HOMO} (eV) ^[c]	E_{LUMO} (eV) ^[d]	I_p (eV) ^[e]
7a	2,77	-4,90	-2,13	5,49
7c	3,12	-5,57	-2,45	5,82
7e	3,14	-5,36	-2,22	5,84
7g	3,11	-5,47	-2,36	5,76

[a] CV matavimai atlikti su stiklo elektrodu dichlormetano tirpaluose, naudojant 0,1 M tetrabutilamonio heksafluorofosfatą kaip elektrolitą ir Ag/AgNO₃ kaip palyginamąjį elektrodą. Kiekvienas matavimas buvo kalibruotas naudojant feroceną (Fc). Potencialai apskaičiuoti plg. su Fc⁺/Fc. [b] Optinės draustinės juostos E_g^{opt} apskaičiuotos iš tirpalų absorbcijos spektrų. [c] Konversijos koeficientai: ferocenas DCM-SCE: 0,46 [25], SCE-SHE: 0,244 [26], SHE-vakuumas: 4,43 [27]. [d] E_{LUMO} apskaičiuota pagal lygtį $E_{LUMO} = I_p - E_g^{opt}$. [e] Kietosios būsenos junginių jonizacijos potencialas (I_p) buvo matuojamas fotoemisijos ore metodu iš plėvelių.

Įvertinant prieš tai išdėstytus faktus galima konstatuoti, kad susintetinti keturi nauji Triogerio bazės junginiai, turintys TPE šoninius pakaitus, yra termiškai stabilūs, tirpūs ir pasižymi AIE savybėmis, todėl juos galima naudoti formuojant kietojo kūno sluoksnį įrenginiuose. Šių junginių kvantinės išeigos nebuvo tokios didelės, kaip tikėtasi, tačiau tyrimai atskleidė tam tikrą struktūros ir savybių tarpusavio dėsningumą, kurie leidžia toliau tobulinti ir optimizuoti būsimų junginių molekulinį dizainą. Taip pat nustatyta, kad didžiausias kvantinis efektyvumas buvo gautas molekulėmis, kuriose TPE fragmentai yra prijungti prie TB karkaso 2,8-padėtyse, taip nukreipiant juos kampu vienas kito atžvilgiu. Kitokios molekulinės struktūros junginių kvantinis našumas buvo mažesnis netgi tada, kai prijungtų TPE fragmentų skaičius buvo dvigubai didesnis. Šie rezultatai leidžia daryti išvadą, kad Triogerio bazės molekulinis karkasas (jungiant pakaitus 2,8-padėtyse) yra tinkamas sintetinant spinduolius, pasižyminčius AIE savybėmis.

Pagrindiniai rezultatai ir išvados

- 1) Susintetintos mažamolekulės skyles pernešančios medžiagos, turinčios Triogerio bazės karkasu sujungtus trifenilamino fragmentus su skirtingais išoriniais pakaitais. Iširtos šių junginių struktūrinės, terminės, optinės ir fotofizinės savybės. Nustatyta, kad:
 - a) Triogerio bazės dariniai yra termiškai stabilūs, visų jų skilimo temperatūra viršija 370 °C;
 - b) išmatuotos junginių **1b–1d** jonizacijos potencialo (5,25–5,34 eV) ir krūvininkų dreifinio judrio ($1,2 \cdot 10^{-5}$ – $3,3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs) vertės rodo, jog šie junginiai tinkami naudoti optoelektronikoje.
- 2) Aldehydų kondensacijos būdu buvo susintetinti organiniai puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės karkasą ir šoninius pakaitus su feniletetilfragmentais. Ištyrus šiuos junginius, nustatyta, kad:

- a) Triogerio bazės junginių struktūrinis praplėtimas feniletetilgrupėmis išplečia konjuguotąją π -sistemą, suteikia jiems amorfiškumo, mažesnę jonizacijos potencialą (5,27–5,45 V) ir didelį skylių dreifinį judrį (0,002–0,011 cm²/Vs);
 - b) perovskitinių saulės elementų, kuriuose naudojami susintetinti puslaidininkiai, energijos konversijos efektyvumas siekė 11,09 % (su junginiu **2c**, palyginti su 15,34 % naudojant *spiro*-OMeTAD). Tai rodo, kad šiuos junginius tinka naudoti optoelektronikos prietaisų gamyboje.
- 3) Susintetinti skyles pernešantys puslaidininkiai, turintys TPD struktūrinių fragmentų, sujungtų Triogerio bazės karkasu, o jų savybių tyrimas parodė, kad:
 - a) Triogerio bazės karkasas kampu orientuoja prie jo prijungtus *p*-pakeistus TPD fragmentus vieną kito atžvilgiu, taip sudarydamas stabilius, amorfinius organinius puslaidininkius, kurie pasižymi dideliu krūvininkų judriu, siekiančiu iki 0,036 cm²/Vs;
 - b) pagaminti ir išmatuoti perovskitiniai saulės elementai su susintetintomis medžiagomis pasižymėjo gana dideliu konversijos efektyvumu: 14,6 % naudojant junginį **3h** (palyginti su 16,1 % naudojant *spiro*-OMeTAD) ir 17,91 % naudojant junginį **3l** (palyginti su 19,22 % naudojant *spiro*-OMeTAD). Taip įrodyta, jog šios grupės junginiai gali efektyviai atlikti skylių pernašos funkciją šiuose prietaisuose.
 - 4) Susintetinti ir ištirti skyles pernešantys puslaidininkiai, turintys Triogerio bazės fragmentą ir per enamino grupę prijungtas difenilo atšakas. Nustatyta, kad:
 - a) sintezės metodas, taikomas pasitelkiant enamino kondensaciją, leidžia gauti skyles pernešančius TB junginius, visiškai išvengiant poreikio naudoti paladžio katalizatorius, atitinkamus ligandus, taikyti inertines atmosferos sąlygas, taip pat išvengiant kruopštaus gryninimo šalinant paladžio liekanas, todėl šis metodas yra patrauklus komerciniu požiūriu;
 - b) susintetintos skyles pernešančios medžiagos yra termiškai stabilios ir turi gana didelį dreifinį judrį (junginio **4e** – 3,35·10⁻⁴ cm²/Vs), todėl šie junginiai yra patrauklūs įvairioms optoelektronikos reikmėms;
 - c) junginiai buvo išbandyti perovskitiniuose saulės elementuose ir gauti ypač geri rezultatai; didžiausiu energijos konversijos efektyvumu – 18,62 % – pasižymėjo elementai su metoksigrupių turinčiu junginiu **4e** (palyginti su 19,22 % naudojant *spiro*-OMeTAD) ir netgi viršijo *spiro*-OMeTAD prietaisų efektyvumą 1,6 karto, naudojant kompozicijas be priedų.
 - 5) Suprojektuoti ir susintetinti dažikliai, turintys Triogerio bazės karkasą ir dvi rodanino-3-acto rūgšties akceptorines-inkarines grupes, prijungtas poli[n]enine grandine ($n = 0-2$). Taip pat susintetintos jų „pusinės“ versijos, turinčios vieną inkarinę grupę, ir šie dažikliai palyginti tarpusavyje. Prieta prie išvadų, jog:
 - a) ultravioletinės ir regimosios šviesos sugerties spektrai rodo, jog dvigubųjų dažiklių absorbcijos maksimumai yra pasislinkę į raudonąją spektro pusę, lyginant su jų „pusinių“ analogų maksimumais. Šis skirtumas didėja su kiekvienu papildomu poli[n]eninės grandinės fragmentu. Taip didėja grandinių lankstumas ir kartu stiprėja dvigubųjų dažiklių inkarinių grupių tarpusavio sąveika;

- b) dažikliais įjautrintų saulės celių bandymai parodė, kad lankstumas, kurį lemia ilgesnės polietino grandinės ir jų leidžiama sąveika tarp dviejų chromoforų, skatina agregatų susidarymą ir sumažina prietaiso efektyvumą. Geriausi rezultatai buvo gauti naudojant trumpos grandinės „pusinį“ dažiklį **5D**.
- 6) Suprojektuoti ir susintetinti TB dažikliai, turintys tiofeno arba fenilhidrazono jungiamuosius fragmentus, kuriais pakeistos lanksčios jungiamosios polietino grandinės. Šių dažiklių savybių tyrimas parodė, kad:
 - a) nors tiofeno fragmentas suteikia geresnę šviesos sugertį dažikliams, palyginti su hidrazono junginiais, tačiau jis vis tiek nepašalina nepageidaujamos vidinės chromoforų sąveikos.
 - b) dažiklio struktūroje esantis fenilhidrazono jungiamasis fragmentas eliminuoja sąveiką tarp dviejų chromoforų.
- 7) Susintetinti ir ištirti nauji Triogerio bazės junginiai su tetrafeniletlenilo šoniniais pakaitais. Šie junginiai yra termiškai stabilūs, tirpūs ir pasižymi agregacijos indukuota emisija. Tai rodo, kad juos galima naudoti grynesiems kietosios būsenos sluoksniams formuoti šviesą spinduliuojančiuose įrenginiuose.

LITERATŪRA

1. OSTROVERKHOVA, Oksana. Organic optoelectronic materials: mechanisms and applications. *Chemical reviews*. 2016. Vol. 116, no. 22, p. 13279–13412.
2. SIEMINSKI, Adam. International energy outlook. *Energy Information Administration (EIA)*. 2014. Vol. 18.
3. LIU, Xuxu, CHEN, Huajie and TAN, Songting. Overview of high-efficiency organic photovoltaic materials and devices. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* [interaktyvus]. December 2015. Vol. 52, p. 1527–1538. DOI 10.1016/j.rser.2015.08.032. Available from: <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S1364032115008783>
4. JEON, Nam Joong, NA, Hyejin, JUNG, Eui Hyuk, YANG, Tae-Youl, LEE, Yong Guk, KIM, Geunjin, SHIN, Hee-Won, IL SEOK, Sang, LEE, Jaemin and SEO, Jangwon. A fluorene-terminated hole-transporting material for highly efficient and stable perovskite solar cells. *Nature Energy* [interaktyvus]. 9 August 2018. Vol. 3, no. 8, p. 682–689. DOI 10.1038/s41560-018-0200-6. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1038/s41560-018-0200-6>
5. BERGESEN, Joseph D, TÄHKÄMÖ, Leena, GIBON, Thomas and SUH, Sangwon. Potential long-term global environmental implications of efficient light-source technologies. *Journal of Industrial Ecology*. 2016. Vol. 20, no. 2, p. 263–275.
6. DREYFUS, G and GALLINAT, C. Rise and Shine: Lighting the World with 10 Billion LED Bulbs. *US Department of Energy*. 2015. Vol. 7.
7. RAMÍREZ, Cristina L., PEGORARO, César, TRUPP, Leandro, BRUTTOMESSO, Andrea, AMOREBIETA, Valentín, VERA, D. Mariano A. and PARISE, Alejandro R. Charge transfer properties of Tröger base derivatives. *Physical Chemistry Chemical Physics* [interaktyvus]. 2011. Vol. 13, no. 45, p. 20076. DOI 10.1039/c1cp22086a. Prieiga per internetą: <http://xlink.rsc.org/?DOI=c1cp22086a>
8. WEISS, David S. and ABKOWITZ, Martin. Advances in Organic Photoconductor Technology. *Chemical Reviews* [interaktyvus]. 13 January 2010. Vol. 110, no. 1, p. 479–526. [Accessed 21 February 2018]. DOI 10.1021/cr900173r. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/cr900173r>
9. KIM, Hobeom, LIM, Kyung-Geun and LEE, Tae-Woo. Planar heterojunction organometal halide perovskite solar cells: roles of interfacial layers. *Energy & Environmental Science*. 2016. Vol. 9, no. 1, p. 12–30.
10. YU, Ze and SUN, Licheng. Recent Progress on Hole-Transporting Materials for Emerging Organometal Halide Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* [interaktyvus]. June 2015. Vol. 5, no. 12, p. 1500213. DOI 10.1002/aenm.201500213. Prieiga per internetą: <http://doi.wiley.com/10.1002/aenm.201500213>
11. ALLARD, Sybille, FORSTER, Michael, SOUHARCE, Benjamin, THIEM, Heiko and SCHERF, Ullrich. Organic semiconductors for solution-processable field-effect transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition*. 2008. Vol. 47, no. 22, p. 4070–4098.
12. SHIROTA, Yasuhiko and KAGEYAMA, Hiroshi. Charge carrier transporting molecular materials and their applications in devices. *Chemical reviews*. 2007. Vol. 107, no. 4, p. 953–1010.
13. STROHRIEGL, Peter and GRAZULEVICIUS, Juozas V. Charge-Transporting Molecular Glasses. *Advanced Materials*. 2002. Vol. 14, no. 20, p. 1439–1452.
14. SEK, Danuta, GRABIEC, Eugenia, JANECZEK, Henryk, JARZABEK, Bozena, KACZMARCZYK, Bozena, DOMANSKI, Marian and IWAN, Agnieszka. Structure–

- properties relationship of linear and star-shaped imines with triphenylamine moieties as hole-transporting materials. *Optical Materials*. 2010. Vol. 32, no. 11, p. 1514–1525.
15. BARONAS, Paulius, KAZLAUSKAS, Karolis, GRUODIS, Alytis, JANKAUSKAS, Vygintas, TOMKEVICIENE, Ausra, SIMOKAITIENE, Jurate, GRAZULEVICIUS, Juozas Vidas and JURSENAS, Saulius. High-triplet-energy carbazole and fluorene tetrads. *Journal of Luminescence*. 2016. Vol. 169, p. 256–265.
 16. MALINAUSKAS, Tadas, TOMKUTE-LUKSIENE, Daiva, SENS, Rüdiger, DASKEVICIENE, Maryte, SEND, Robert, WONNEBERGER, Henrike, JANKAUSKAS, Vygintas, BRUDER, Ingmar and GETAUTIS, Vytautas. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 3 June 2015. Vol. 7, no. 21, p. 11107–11116. DOI 10.1021/am5090385. Prieiga per internetą: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C6RA09878A>
 17. ABATE, Antonio, PAEK, Sanghyun, GIORDANO, Fabrizio, CORREA-BAENA, Juan-Pablo, SALIBA, Michael, GAO, Peng, MATSUI, Taisuke, KO, Jaeyung, ZAKEERUDDIN, Shaik M and DAHMEN, Klaus H. Silolothiophene-linked triphenylamines as stable hole transporting materials for high efficiency perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science*. 2015. Vol. 8, no. 10, p. 2946–2953.
 18. NEOGI, Ishita, JHULKI, Samik, RAWAT, Madhu, ANAND, R S, CHOW, Tahsin J and MOORTHY, Jarugu Narasimha. Organic amorphous hole-transporting materials based on Tröger's Base: alternatives to NPB. *RSC Advances*. 2015. Vol. 5, no. 34, p. 26806–26810.
 19. NEOGI, Ishita, JHULKI, Samik, GHOSH, Avijit, CHOW, Tahsin J. and MOORTHY, Jarugu Narasimha. Amorphous Host Materials Based on Tröger's Base Scaffold for Application in Phosphorescent Organic Light-Emitting Diodes. *ACS Applied Materials & Interfaces* [interaktyvus]. 11 February 2015. Vol. 7, no. 5, p. 3298–3305. DOI 10.1021/am508004n. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/10.1021/am508004n>
 20. NEOGI, Ishita, JHULKI, Samik, GHOSH, Avijit, CHOW, Tahsin J. and MOORTHY, Jarugu Narasimha. Bifunctional organic materials for OLEDs based on Tröger's base: Subtle structural changes and significant differences in electroluminescence. *Organic Electronics* [interaktyvus]. December 2014. Vol. 15, no. 12, p. 3766–3772. DOI 10.1016/j.orgel.2014.10.030. Prieiga per internetą: <http://dx.doi.org/10.1016/j.orgel.2014.10.030>
 21. JENSEN, Jacob and WÄRNMARK, Kenneth. Synthesis of Halogen Substituted Analogues of Tröger's Base. *Synthesis*. 2001. Vol. 25012, no. 12, p. 1437–210. DOI 10.1055/s-2001-17525.
 22. ZHAO, Hongda, TANJUTCO, Christine and THAYUMANAVAN, S. Design and synthesis of stable triarylamine for hole-transport applications. *Tetrahedron Letters*. 2001. Vol. 42, no. 27, p. 4421–4424.
 23. SUZUKI, Ken, KOBAYASHI, Tooru, NISHIKAWA, Takenobu, HORI, Yoji and HAGIWARA, Toshimitsu. 2, 2 (diaryl) vinylphosphine compound, palladium catalyst thereof, and process for producing arylamine, diaryl, or arylalkyne with the catalyst. 24 September 2002. Google Patents.
 24. MALINAUSKAS, Tadas, DASKEVICIENE, Maryte, BUBNIENE, Giedre, PETRIKYTE, Ieva, RAISYS, Steponas, KAZLAUSKAS, Karolis, GAIDELIS, Valentas, JANKAUSKAS, Vygintas, MALDZIUS, Robertas and JURSENAS, Saulius. Phenylethenyl-Substituted Triphenylamines: Efficient, Easily Obtainable,

- and Inexpensive Hole-Transporting Materials. *Chemistry-A European Journal*. 2013. Vol. 19, no. 44, p. 15044–15056.
25. CONNELLY, Neil G and GEIGER, William E. Chemical redox agents for organometallic chemistry. *Chemical Reviews*. 1996. Vol. 96, no. 2, p. 877–910.
 26. PAVLISHCHUK, Vitaly V and ADDISON, Anthony W. Conversion constants for redox potentials measured versus different reference electrodes in acetonitrile solutions at 25 C. *Inorganica Chimica Acta*. 2000. Vol. 298, no. 1, p. 97–102.
 27. REISS, Howard and HELLER, Adam. The absolute potential of the standard hydrogen electrode: a new estimate. *The Journal of Physical Chemistry*. 1985. Vol. 89, no. 20, p. 4207–4213.
 28. ALLARD, Sybille, FORSTER, Michael, SOUHARCE, Benjamin, THIEM, Heiko and SCHERF, Ullrich. Organic Semiconductors for Solution-Processable Field-Effect Transistors (OFETs). *Angewandte Chemie International Edition [interaktyvus]*. 19 May 2008. Vol. 47, no. 22, p. 4070–4098. DOI 10.1002/anie.200701920. Prieiga per internetą: <http://doi.wiley.com/10.1002/anie.200701920>
 29. SONNTAG, Martin, KREGER, Klaus, HANFT, Doris, STROHRIEGL, Peter, SETAYESH, Sepas and DE LEEUW, Dago. Novel star-shaped triphenylamine-based molecular glasses and their use in OFETs. *Chemistry of materials*. 2005. Vol. 17, no. 11, p. 3031–3039.
 30. TONG, Qing-Xiao, LAI, Shiu-Lun, CHAN, Mei-Yee, LAI, Ka-Ho, TANG, Jian-Xin, KWONG, Hoi-Lun, LEE, Chun-Sing and LEE, Shuit-Tong. High T g triphenylamine-based starburst hole-transporting material for organic light-emitting devices. *Chemistry of Materials*. 2007. Vol. 19, no. 24, p. 5851–5855.
 31. MENKE, Torben, RAY, Debduita, KLEEMANN, Hans, HEIN, Moritz P, LEO, Karl and RIEDE, Moritz. Highly efficient p-dopants in amorphous hosts. *Organic Electronics*. 2014. Vol. 15, no. 2, p. 365–371.
 32. MIMAITE, Viktorija, GRAZULEVICIUS, Juozas Vidas, LAURINAVICIUTE, Rasa, VOLYNIUK, Dmytro, JANKAUSKAS, Vyngintas and SINI, Gjergji. Can hydrogen bonds improve the hole-mobility in amorphous organic semiconductors? Experimental and theoretical insights. *Journal of Materials Chemistry C [interaktyvus]*. 2015. Vol. 3, no. 44, p. 11660–11674. DOI 10.1039/C5TC02534F. Prieiga per internetą: <http://xlink.rsc.org/?DOI=C5TC02534F>
 33. KERUCKAS, Jonas, LYGAITIS, Ramunas, SIMOKAITIENE, Jurate, GRAZULEVICIUS, Juozas Vidas, JANKAUSKAS, Vyngintas and SINI, Gjergji. Influence of methoxy groups on the properties of 1, 1-bis (4-aminophenyl) cyclohexane based arylamines: experimental and theoretical approach. *Journal of Materials Chemistry*. 2012. Vol. 22, no. 7, p. 3015–3027.
 34. GUDEIKA, Dalius, GRAZULEVICIUS, Juozas Vidas, SINI, Gjergji, BUCINSKAS, Audrius, JANKAUSKAS, Vyngintas, MIAISOJEDOVAS, Arunas and JURSENAS, Saulius. New derivatives of triphenylamine and naphthalimide as ambipolar organic semiconductors: Experimental and theoretical approach. *Dyes and Pigments*. 2014. Vol. 106, p. 58–70.
 35. NAZEERUDDIN, Mohammad K, DE ANGELIS, Filippo, FANTACCI, Simona, SELLONI, Annabella, VISCARDI, Guido, LISKA, Paul, ITO, Seigo, TAKERU, Bessho and GRÄTZEL, Michael. Combined experimental and DFT-TDDFT computational study of photoelectrochemical cell ruthenium sensitizers. *Journal of the American Chemical Society*. 2005. Vol. 127, no. 48, p. 16835–16847.
 36. NAZEERUDDIN, Mohammad K, PECHY, Peter, RENOARD, Thierry, ZAKEERUDDIN, Shaik M, HUMPHRY-BAKER, Robin, COMTE, Pascal, LISKA, Paul, CEVEY, Le, COSTA, Emiliana and SHKLOVER, Valery. Engineering of

- efficient panchromatic sensitizers for nanocrystalline TiO₂-based solar cells. *Journal of the American Chemical Society*. 2001. Vol. 123, no. 8, p. 1613–1624.
37. KAKIAGE, Kenji, AOYAMA, Yohei, YANO, Toru, OTSUKA, Takahiro, KYOMEN, Toru, UNNO, Masafumi and HANAYA, Minoru. An achievement of over 12 percent efficiency in an organic dye-sensitized solar cell. *Chemical Communications*. 2014. Vol. 50, no. 48, p. 6379–6381.
 38. BAHETI, Abhishek, JUSTIN THOMAS, K R, LI, Chun-Ting, LEE, Chuan-Pei and HO, Kuo-Chuan. Fluorene-based sensitizers with a phenothiazine donor: effect of mode of donor tethering on the performance of dye-sensitized solar cells. *ACS applied materials & interfaces*. 2015. Vol. 7, no. 4, p. 2249–2262.
 39. LIANG, Mao and CHEN, Jun. Arylamine organic dyes for dye-sensitized solar cells. *Chemical Society Reviews*. 2013. Vol. 42, no. 8, p. 3453–3488.
 40. MISHRA, Amaresh, FISCHER, Markus K R and BÄUERLE, Peter. Metal-free organic dyes for dye-sensitized solar cells: From structure: Property relationships to design rules. *Angewandte Chemie International Edition*. 2009. Vol. 48, no. 14, p. 2474–2499.
 41. JIA, Hailang, SHEN, Kang, JU, Xuehai, ZHANG, Mingdao and ZHENG, Hegen. Enhanced performance of dye-sensitized solar cells with Y-shaped organic dyes containing di-anchoring groups. *New Journal of Chemistry*. 2016. Vol. 40, no. 3, p. 2799–2805.
 42. DAI, Xue-Xin, FENG, Hao-Lin, CHEN, Wen-Jia, YANG, Yi, NIE, Le-Bin, WANG, Lingyun, KUANG, Dai-Bin, MEIER, Herbert and CAO, Derong. Synthesis and photovoltaic performance of asymmetric di-anchoring organic dyes. *Dyes and Pigments*. 2015. Vol. 122, p. 13–21.
 43. TIAN, Haining, YANG, Xichuan, CHEN, Ruikui, ZHANG, Rong, HAGFELDT, Anders and SUN, Licheng. Effect of different dye baths and dye-structures on the performance of dye-sensitized solar cells based on triphenylamine dyes. *The Journal of Physical Chemistry C*. 2008. Vol. 112, no. 29, p. 11023–11033.
 44. REN, Xiaoming, JIANG, Shenghui, CHA, Mingyang, ZHOU, Gang and WANG, Zhong-Sheng. Thiophene-bridged double D- π -A dye for efficient dye-sensitized solar cell. *Chemistry of Materials*. 2012. Vol. 24, no. 17, p. 3493–3499.
 45. URNIKAITĖ, Simona, MALINAUSKAS, Tadas, BRUDER, Ingmar, SEND, Robert, GAIDELIS, Valentas, SENS, Rüdiger and GETAUTIS, Vytautas. Organic Dyes with Hydrazone Moieties: A Study of Correlation between Structure and Performance in the Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells. *The Journal of Physical Chemistry C* [interaktyvus]. 17 April 2014. Vol. 118, no. 15, p. 7832–7843. DOI 10.1021/jp500527d. Prieiga per internetą: <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp500527d>
 46. LEE, Min-Woo, CHA, Su-Bong, YANG, Su-Jin, PARK, Se-Woong, KIM, Kyung-Kon, PARK, Nam-Gyu and LEE, Duck-Hyung. Synthesis of Organic Dyes with Linkers Between 9,9-Dimethylfluorenyl Terminal and α -Cyanoacrylic Acid Anchor, Effect of the Linkers on UV-Vis Absorption Spectra, and Photovoltaic Properties in Dye-Sensitized Solar Cells. *Bulletin of the Korean Chemical Society* [interaktyvus]. 20 October 2009. Vol. 30, no. 10, p. 2269–2279. DOI 10.5012/bkcs.2009.30.10.2269. Prieiga per internetą: <http://koreascience.or.kr/journal/view.jsp?kj=JCGMCS&py=2009&vnc=v30n10&sp=2269>
 47. BRAUKYLA, Titas, SAKAI, Nobuya, DASKEVICIENE, Maryte, JANKAUSKAS, Vygintas, KAMARAUSKAS, Egidijus, MALINAUSKAS, Tadas, SNAITH, Henry J. and GETAUTIS, Vytautas. Synthesis and Investigation of the V-shaped Tröger's Base

- Derivatives as Hole-transporting Materials. *Chemistry - An Asian Journal* [interaktyvus]. 20 July 2016. Vol. 11, no. 14, p. 2049–2056. [Accessed 21 February 2018]. DOI 10.1002/asia.201600474. Prieiga per internetą: <http://doi.wiley.com/10.1002/asia.201600474>
48. QIN, Peng, TETREAULT, Nicolas, DAR, M Ibrahim, GAO, Peng, MCCALL, Keri L, RUTTER, Simon R, OGIER, Simon D, FORREST, Neil D, BISSETT, James S and SIMMS, Michael J. A novel oligomer as a hole transporting material for efficient perovskite solar cells. *Advanced Energy Materials*. 2015. Vol. 5, no. 2.
49. LEBLANC, S E and FOGLER, H Scott. The role of conduction/valence bands and redox potential in accelerated mineral dissolution. *AIChE journal*. 1986. Vol. 32, no. 10, p. 1702–1709.
50. SIVANADANAM, Jagadeeswari, GANESAN, Paramaguru, GAO, Peng, NAZEERUDDIN, Mohammad K. and RAJALINGAM, Renganathan-. Impact of π Spacers on the Optical, Electrochemical and Photovoltaic performance of D-(π -A) 2 Based Sensitizers. *ChemistrySelect* [interaktyvus]. 24 May 2018. Vol. 3, no. 19, p. 5269–5276. DOI 10.1002/slct.201800977. Prieiga per internetą: <http://doi.wiley.com/10.1002/slct.201800977>

PUBLIKACIJŲ DISERTACIJOS TEMA SĄRAŠAS

Mokslinės informacijos instituto (ISI) pagrindinio sąrašo leidiniuose

1. Braukyla, Titas; Sakai, Nobuya; Daškevičienė, Marytė; Jankauskas, Vygintas; Kamarauskas, Egidijus; Malinauskas, Tadas; Snaith, Henry J.; Getautis, Vytautas. Synthesis and investigation of the V-shaped Trogers base derivatives as hole-transporting materials // Chemistry - An Asian journal. Weinheim : Wiley-Blackwell. ISSN 1861-4728. eISSN 1861-471X. 2016, Vol. 11, iss. 14, p. 2049-2056. DOI: 10.1002/asia.201600474. [Current Contents; Scopus; Compendex; MEDLINE; Chemical abstracts; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 4,083; AIF: 5,649; kvartilis: Q1 (2016, InCites JCR SCIE)]
2. Urnikaitė, Simona; Braukyla, Titas; Magomedov, Artiom; Kamarauskas, Egidijus; Malinauskas, Tadas; Getautis, Vytautas. A structural study of Troger's base scaffold-based dyes for DSSC applications // Dyes and pigments. Oxford : Elsevier. ISSN 0143-7208. eISSN 1873-3743. 2017, vol. 143, p. 48-61. DOI: 10.1016/j.dyepig.2017.04.012. [Academic Search Research & Development; Academic Search Complete; Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 3,767; AIF: 2,926; kvartilis: Q1 (2017, InCites JCR SCIE)]
3. Braukyla, Titas; Sakai, Nobuya; Daskeviciene, Maryte; Jankauskas, Vygintas; Kamarauskas, Egidijus; Komskis, Regimantas; Malinauskas, Tadas; Jursenas, Saulius; Snaith, Henry J.; Getautis, Vytautas. V-shaped hole-transporting TPD dimers containing Troöger's base core // Journal of physical chemistry C. Washington, NW : American Chemical Society. ISSN 1932-7447. eISSN 1932-7455. 2017, vol. 121, iss. 19, p. 10267-10274. DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b11880. [Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 4,484; AIF: 5,412; kvartilis: Q1 (2017, InCites JCR SCIE)]
4. Braukyla, Titas; Xia, Rui; Daskeviciene, Maryte; Malinauskas, Tadas; Gruodis, Alytis; Jankauskas, Vygintas; Fei, Zhaofu; Momblona, Cristina; Roldán-Carmona, Cristina; Dyson, Paul J.; Getautis, Vytautas; Nazeeruddin, Mohammad Khaja. Inexpensive hole transporting materials derived from Tröger's base afford efficient and stable perovskite solar cells // Angewandte chemie international edition. Weinheim : Wiley-VCH. ISSN 1433-7851. eISSN 1521-3773. 2019, vol. 00, p. 1-8. DOI: 10.1002/anie.201903705. [PubMed; Scopus; Science Citation Index Expanded (Web of Science)] [IF: 12,257; AIF: 5,880; kvartilis: Q1 (2018, InCites JCR SCIE)]

PRANEŠIMŲ TARPTAUTINĖSE KONFERENCIJOSE SĄRAŠAS

- 2019.07.09 Konferencija „*13th International Conference on Optical Probes of Organic and Hybrid Optoelectronic Materials and Applications 2019*”, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „Hole-transporting enamines with Tröger’s base scaffold for application in perovskite solar cells”
- 2019.05.16 Konferencija „*Chemistry & Chemical Technology 2019*”, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „Hole-transporting materials for perovskite solar cells containing Tröger’s base core and enamine–linked diphenyl moieties”
- 2017.09.01 Konferencija „*ECME 2017 - 14th European Conference on Molecular Electronics*”, Drezdenas, Vokietija. Stendinis pranešimas „*V-Shaped Hole-Transporting Materials Containing Tröger’s Base Core and TPD-Type Branches*“
- 2017.04.28 Konferencija „*Chemistry & Chemical Technology 2017*”, Kaunas, Lietuva. Žodinis pranešimas „*Synthesis and investigation of V-shaped hole-transporting TPD dimers containing Tröger’s base core*“
- 2017.03.14 Konferencija „*Open readings 2017*”, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „*Synthesis and investigation of V-shaped hole-transporting materials containing Tröger’s base core and TPD-type branches*“
- 2016.07.03 Konferencija „*Balticum Organicum Syntheticum 2016*”, Ryga, Latvija. Stendinis pranešimas „*Synthesis of V-shaped hole-transporting materials containing Tröger’s base core and phenylethenyl branches*”
- 2016.06.12 International summer school „*Advanced Perovskite, Hybrid and Thin-film Photovoltaics*”, Krutyn, Lenkija. Stendinis pranešimas „*Novel V-shaped hole-transporting materials containing Tröger’s base core and phenylethenyl branches*”
- 2016.04.28 Konferencija „*Chemistry & Chemical Technology 2016*”, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „*Synthesis and investigation of V-shaped hole-transporting materials containing Tröger’s base core and phenylethenyl branches*”
- 2015.06.18 41-oji Lietuvos nacionalinė fizikos konferencija, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „*Naujų molekulinų stiklų su Trögerio bazės fragmentu krūvio pernašos savybės*“
- 2014.07.07 Konferencija „*Balticum Organicum Syntheticum 2014*”, Vilnius, Lietuva. Stendinis pranešimas „*Synthesis of molecular glasses containing Tröger's base fragment*”
- 2014.04.25 Konferencija „*Chemistry & Chemical Technology 2014*”, Kaunas, Lietuva. Žodinis pranešimas „*Synthesis and investigation of novel molecular glasses containing Tröger's base fragment*“

CURRICULUM VITAE

Asmeninė informacija

Vardas, pavardė Titas Braukyla
Gimimo data 1988 08 04
Gimimo vieta Lietuva
El. paštas t.braukyla@gmail.com, titas.braukyla@ktu.lt

Išsilavinimas

2013–2018 Kauno technologijos universitetas chemijos doktorantūros studijos
2011 – 2013 Kauno technologijos universitetas – chemijos inžinerijos magistras
2012 rudens semestr. Aukštutinės Austrijos taikomųjų mokslų universitetas (FH OÖ), ERASMUS mainų programa. Bio- and aplinkos technologijos.
2007 – 2011 Kauno technologijos universitetas - chemijos bakalauras, taikomoji chemija
1999 – 2007 Marijampolės marijonų vidurinė mokykla (dab. Marijampolės marijonų gimnazija)
1995 – 1999 Mokykla - darželis „Želmenėliai“, Marijampolė, pradinė mokykla

Darbo patirtis

2018.04– dabar Projekto jaunesnysis mokslo darbuotojas
2015.07–2017.09 Projekto inžinierius
2016.07–2017.02 Projekto jaunesnysis mokslo darbuotojas
2013.09–2015.03 Projekto jaunesnysis mokslo darbuotojas

Kalbos

Lietuvių k. – gimtoji. Anglų k. (C2), Vokiečių k. (B1), Rusų k. (A2).

Mokslinė veikla

2013.09 –dabar Mokslinis darbas prof. dr. Vytauto Getaučio mokslinėje grupėje
Darbo tikslas: stabilios būsenos organinių fotopulsuotųjų ir dažų, skirtų naujausioms energiją taupančioms technologijoms (saulės baterijos, organiniai šviesos diodai ir kt.), sintezė bei jų savybių tyrimas.

2012.09-12. Mokslinis darbas prof. dr. Alexander Jäger (Upper Austria University Of Applied Sciences) mokslinėje grupėje. Darbo tikslas: Biodyzelino gamyba iš augalų biomasės biotechnologiniu būdu.

2008 – 2011. 5 kartus Lietuvos mokslo tarybos projektų „Studentų mokslinės veiklos skatinimas“, „Studentų moksliniai tyrimai“ bei „Studentų mokslinė praktika“ dalyvis.

RÉSUMÉ

Technological progress is making various devices an inseparable part of daily life, consequently raising the demand of new materials for their manufacturing. In the recent years, considerably more attention is paid to organic materials for their use in electronics and optoelectronics. The employing of organic compounds in devices has some advantages, as such devices or their parts can be cheaper, flexible (due to amorphousness of materials), lighter, require less energy to produce, and offer a way to overcome the problem of rare materials, as these compounds consist of abundant chemical elements. These organic compounds find their use in various applications such as organic light emitting diodes (OLEDs), photovoltaic cells, electrophotography, field-effect transistors, and others [1].

The well performing optoelectronic devices can as well contribute to finding a two-sided solution to the problem of increasing energy demand caused by the growing human population and intensifying usage of various technologies, as energy consumption is predicted to increase to 56% by 2040 [2]. This challenge can be addressed by providing a cheap and convenient access to the renewable source of solar power and decreasing energy wasted by the inefficient devices. The harnessing of solar power seems to be a desired option, because it is the primal and direct energy source from which the majority of other renewable energy sources originate; furthermore, solar cells directly transform it into electricity: a form that is the most suitable for transfer, accumulation, and usage. Organic and hybrid solar cells are earning their place in a market of photovoltaic cells, mainly dominated by the already well developed inorganic cell technology and offer an alternative of inexpensive, flexible, light, less fabrication energy and expensive chemical elements demanding technology [3]. Among the most popular of them are dye sensitized solar cells (DSSC) and perovskite solar cells (PSC), i.e., a rapidly developing technology that is already holding the performance record of 23.2% efficiency [4]. A flip-side solution to the energy problem would be the development and implementation of energy saving technologies, and illumination is a suitable field for innovation due to artificial lighting that is a major source of electricity demand globally, accountable for 15% of global electricity consumption [5, 6]. Light emitting diodes (LEDs) and their organic counterparts (OLEDs) offer high power to light conversion ratio, allowing cutting the energy demand by multiple times while maintaining the same illumination. OLEDs as well have the benefits of organic electronics, lightness and flexibility among others, allowing manufacture of thin, large-area devices, sheets, and panels. The main functions of organic compounds in all these optoelectronic devices are charge transport, light emission, and charge generation. Therefore, the development of high-performing materials with desired characteristics is essential for the production of high-performance devices.

Tröger's base (TB) is V-shaped C_2 -symmetric chiral molecule consisting of a bicyclic aliphatic methanodiazocine unit fused with two aromatic rings, their planes nearly perpendicular to each other. Such structure of rigid V-shaped molecular scaffold allows it be used as a core and provide angle orientation for the substituents, such as conjugated π -systems, attached to it. It was as well reported that, besides

connecting aromatic fragments only geometrically, the non-conjugated bridge in Tröger's base can bestow electronic coupling for conjoined fragments in the absence of a π -linker [7]. Hence, Tröger's base offers itself as a unique, nanometer-sized building block for unusual molecular design, granting the possibility to bestow compounds with desired, yet uncommon, properties. Although Tröger's base is already well studied and found applicability in different areas such as molecular recognition, supramolecular chemistry, biological labeling, ligand design (especially for asymmetric catalysis), DNA interactions, or even as drug candidates, its use in optoelectronics was not widely described, leaving this field for further investigation and discovery. Hence, the field of interest presented in this work is the synthesis and investigation of novel functional Tröger's base compounds for optoelectronic applications: charge generating double-acceptor TB dyes for dye-sensitized solar cells, solid-state light emitting Tröger's base derivatives for OLEDs, and well performing amorphous hole transporting materials for perovskite solar cells.

The main aim of this work is the synthesis and investigation of the V-shaped Tröger's base derivatives as charge generating, transporting, and light emitting materials.

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

1. Synthesis and investigation of small-molecular HTMs containing triphenylamine moieties conjoined by Tröger's base core;
2. Synthesis and investigation of HTMs consisting of photoconductive TPD-type (*N,N'*-bis(3-methylphenyl)-*N,N'*-diphenylbenzidine) moieties conjoined by Tröger's base core;
3. Synthesis and investigation of HTMs containing Tröger's base core and enamine-linked diphenyl branches;
4. Synthesis and investigation of sensitizers based on Tröger's base scaffold;
5. Synthesis and investigation of light emitting materials containing TPE (tetraphenylethene) fragments and TB core.

Scientific novelty: the series of novel HTMs based on Tröger's base core have been synthesized, and the influence of the substituents on thermal and photoelectrical properties of these compounds has been investigated. It was determined that synthesized Tröger's base compounds incorporating triphenylamine fragments with methyl- and methoxy- substituents qualify as HTMs and have quite favorable physical properties, are stable, mainly amorphous and readily soluble, making them decent candidates for the use in optoelectronics. In addition, the synthesis and investigation of these compounds provided useful research information and some insight for further development in HTM molecular design.

The novel V-shaped hole-transporting compounds based on Tröger's base core and phenylethenyl substituted triphenylamine moieties were synthesized and studied. Tröger's base core significantly increases glass transition temperatures of the HTMs, which is especially apparent when compared to non-TB analogues, while

phenylethenyl moieties provide structural bulk, decrease crystallinity, and considerably contribute to the size of the π -conjugated system of molecules. These HTMs were investigated and tested in perovskite solar cells, concluding that they are promising candidates for application in organic and hybrid optoelectronic devices, as they can be handled in the air, are thermally stable, require no high temperature annealing steps, can be solution deposited, and possess comparatively high mobility (up to $0.011 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$).

Novel HTMs based on the concept of TPD-type moieties conjoined by a Tröger's base core have been synthesized and investigated. The TB core provides orientation for TPD fragments angle-wise towards each other and hampers the crystallization processes, rendering the investigated compound fully amorphous, while oriented *para*-substituted TPD-type moieties provide high charge mobility. These HTMs are promising candidates for the application in organic and hybrid optoelectronic devices due to their stability, amorphousness, high glass transition temperatures, ability to be solution deposited, and comparatively high charge mobility (up to $0.036 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$), exceeding that of the corresponding non-TB methyl and methoxy TPD analogues by more than two orders of magnitude. The preliminary testing in perovskite solar cells indicates that this class of TB-linked molecules can function effectively as HTM in the device.

New V-shaped Tröger's base derivatives having the enamine-linked diphenyl branches were synthesized by using a simple and convenient procedure and yielding compounds with decent HTM properties. The synthesis of these materials does not require palladium catalysts and corresponding ligands, inert atmosphere conditions, and, consequently, no palladium residue in the reaction mixture allows easy separation, evading extensive purification by column chromatography. These hole-transporting materials are thermally stable, solution processable and have a relatively high hole-drift mobility, making these compounds attractive for various applications in optoelectronics. When tested in perovskite solar cells, the best performing material in this group demonstrated very high efficiency, rivaling that of the state-of-the-art Spiro-OMeTAD, and even outperformed it by 1.6 times in a dopant-free PSC composition.

A set of novel metal-free di-anchoring organic dyes based on a Tröger's base scaffold, possessing triphenylamine donor and rhodanine-3-acetic acid as acceptor/anchoring group, linked by the poly[n]enic ($n = 0-2$) chain, have been designed and synthesized. The investigation of the influence of the polymethine chain length and number of the anchoring groups on the photophysical, electrochemical, and photovoltaic properties of these V-shape sensitizers, as well as testing in DSSCs, showed that the extended polymethine chains ensure flexibility of these units and allow the interaction between two chromophores, hence promoting aggregate formation and impairing their performance. Such findings encourage the replacement of polymethine backbones with rigid bulky structural spacers, which could prevent aggregate formation in di-anchoring organic TB dyes. Novel structurally improved di-anchoring Tröger's base dyes with thiophene and phenyl-branched hydrazone spacers were designed; their synthetic pathways were discovered, and the investigation of properties was performed. It was found that even though thiophene

fragment bestowed the compounds with superior light absorption properties, it still does not offer sufficient structural stiffness to prevent intra-anchoring. On the contrary, phenyl-branched hydrazone unit successfully provided both the rigid structure and structural bulk, hampering these unfavorable interactions. These dyes are promising candidates for the DSSC applications.

Novel Tröger's base compounds with TPE side-arms were synthesized and investigated. These compounds are thermally stable, soluble and possess aggregation induced emission (AIE) properties, allowing them to be used in forming pristine solid-state layers in light emitting devices. Even though quantum efficiency values of these compounds were not as high as expected, the research results revealed some structure-properties relations that allows further improvement and optimization in the molecular design of the future light emitting TB compounds with AIE properties.

Main results and conclusions

- 1) Small-molecular HTMs containing triphenylamine fragments conjoined by Tröger's base core, varying in substituents on outer phenyl rings, were synthesized. Their structural, thermal, optical, and photophysical properties were investigated. It has been found that:
 - a) TB derivatives are thermally stable, destruction temperature for each of them exceeds 370 °C;
 - b) Measured values of ionization potential (5.25–5.34 eV) and charge drift mobility ($1.2 \cdot 10^{-5}$ – $3.3 \cdot 10^{-4}$ cm²/Vs) of compounds **1b–d** demonstrate their potential for optoelectronic applications.
- 2) HTMs containing Tröger's base core and phenylethenyl side-branches were obtained via aldehyde condensation, and their investigation has revealed that:
 - a) Structural expansion by phenylethenyl moieties provides TB derivatives with amorphousness, expanded conjugated π -system, lowered ionization potential (5.27–5.45 V), and high hole drift mobility (0.002–0.011 cm²/Vs) values;
 - b) Power conversion efficiency (PCE) of perovskite solar cells with synthesized HTMs reaching 11.09% (with compound **2c**, vs 15.34% with spiro-OMeTAD) indicates the potential applicability of these compounds in optoelectronic devices.
- 3) Synthesis of hole-transporting TPD derivatives containing Tröger's base core was performed, and the investigation of their properties has revealed that:
 - a) TB core provides orientation for *p*-substituted TPD fragments angle-wise towards each other, producing stable, fully amorphous HTMs with comparatively high charge mobility (up to 0.036 cm²/Vs);
 - b) Fabrication of perovskite solar cells with synthesized materials as HTMs allowed to reach the maximum power conversion efficiency of 14.6% with methoxy substituted compound **3h** (vs 16.1% with spiro-OMeTAD) and PCE of 17.91% with **3l** (vs 19.22% with spiro-OMeTAD), proving that this class of TB-linked molecules can function effectively as HTM in the device.

- 4) HTMs containing Tröger's base core and enamine-linked diphenyl branches were synthesized and studied. It has been found that:
 - a) Synthetic pathway via enamine condensation affords hole-transporting TB derivatives while completely eliminating the need to use palladium catalysts and corresponding ligands, inert atmosphere conditions, and excessive purification from palladium residue, consequently, making this approach attractive from an industrial perspective;
 - b) Synthesized hole-transporting materials are thermally stable and have a relatively high hole-drift mobility ($3.35 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{Vs}$ in **4e**), making these compounds attractive for various applications in optoelectronics;
 - c) Compounds were tested in perovskite solar cells with particularly good results, the highest maximum power conversion efficiency being 18.62% (with methoxy substituted compound **4e**, vs 19.22% with spiro-OMeTAD) under reverse scan, comparable to the efficiency of spiro-OMeTAD, and even outperforming it by 1.6 times in a dopant-free device.
- 5) Sensitizers based on Tröger's base scaffold and two acceptor/anchoring groups of rhodanine-3-acetic acid, linked by the poly[n]enic ($n = 0-2$) chain, were designed and synthesized. Their "half" counterparts, having one anchoring group, were synthesized as well, allowing study and comparison of these dyes, thus leading to such conclusions:
 - a) UV-vis absorption spectra show the red-shifting between absorption maximums of single- and corresponding double-anchored dyes, and this difference is increasing with each fragment in poly[n]enic ($n = 0-2$) chain, suggesting flexibility-caused interaction of anchoring groups within double-acceptor dyes;
 - b) Testing sensitizers in DSSCs has shown that flexibility provided by extended polymethine chains and, consequently, the interaction in-between two chromophores is promoting aggregate formation and impairing device performance. The best results were obtained in short-chained, mono-anchored dye **5D**.
- 6) TB sensitizers of improved molecular design were designed and synthesized. These compounds contain either thiophene or phenyl-branched hydrazone spacers, as a replacement for flexible polymethine chains, and the study of their properties has revealed that:
 - a) As shown by UV-vis absorption spectra, thiophene fragment offers the compounds light absorption superior to that of hydrazone dyes, but it still does not provide sufficient structural stiffness to prevent inner interactions (shifting maximums by 12 nm);
 - b) No observable absorption shift in hydrazone di-anchoring dye **6m** in comparison to its mono-anchoring counterpart **6r** indicates that phenyl-branched hydrazone unit provides the desired properties and prevents the intra-anchoring of chromophores.
- 7) Novel Tröger's base compounds with TPE side-arms were synthesized and investigated. These compounds are thermally stable, solution processable and

possess aggregation induced emission (AIE) properties, showing their potential use in forming pristine solid-state layers in light emitting devices.