



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

**Karbazolilo fragmentą turinčių fosfono rūgščių, skirtų
perovskitiniams saulės elementams, sintezė ir savybės**

Baigiamasis magistro projektas

Aida Drevilkauskaitė

Projekto autorė

Dr. Artiom Magomedov

Vadovas

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Karbazolilo fragmentą turinčių fosfono rūgščių, skirtų perovskitiniams saulės elementams, sintezė ir savybės

Baigiamasis magistro projektas

Taikomoji chemija (6211CX014)

Aida Drevilkauskaitė

Projekto autorė

Dr. Artiom Magomedov

Vadovas

Dr. Asta Dabulienė

Recenzentė

Kaunas, 2021



Kauno technologijos universitetas

Cheminės technologijos fakultetas

Aida Drevilkauskaitė

Karbazolilo fragmentą turinčių fosfono rūgščių, skirtų perovskitiniams saulės elementams, sintezė ir savybės

Akademinio sąžiningumo deklaracija

Patvirtinu, kad:

1. baigiamąjį projektą parengiau savarankiškai ir sąžiningai, nepažeisdama(s) kitų asmenų autoriaus ar kitų teisių, laikydamasi(s) Lietuvos Respublikos autorių teisių ir gretutinių teisių įstatymo nuostatų, Kauno technologijos universiteto (toliau – Universitetas) intelektinės nuosavybės valdymo ir perdavimo nuostatų bei Universiteto akademinės etikos kodekse nustatytų etikos reikalavimų;
2. baigiamajame projekte visi pateikti duomenys ir tyrimų rezultatai yra teisingi ir gauti teisėtai, nei viena šio projekto dalis nėra plagijuota nuo jokių spausdintinių ar elektroninių šaltinių, visos baigiamojo projekto tekste pateiktos citatos ir nuorodos yra nurodytos literatūros sąrašė;
3. įstatymų nenumatytų piniginių sumų už baigiamąjį projektą ar jo dalis niekam nesu mokėjęs (-usi);
4. suprantu, kad išaiškėjus nesąžiningumo ar kitų asmenų teisių pažeidimo faktui, man bus taikomos akademinės nuobaudos pagal Universitete galiojančią tvarką ir būsiu pašalinta(s) iš Universiteto, o baigiamasis projektas gali būti pateiktas Akademinės etikos ir procedūrų kontrolieriaus tarnybai nagrinėjant galimą akademinės etikos pažeidimą.

Aida Drevilkauskaitė

Patvirtinta elektroniniu būdu

Drevilkauskaitė, Aida. Karbazolilo fragmentą turinčių fosfono rūgščių, skirtų perovskitiniams saulės elementams, sintezė ir savybės. Magistro baigiamasis projektas / vadovas dr. Artiom Magomedov; Kauno technologijos universitetas, Cheminės technologijos fakultetas.

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

Reikšminiai žodžiai: monosluoksnis, saulės elementas, skylės pernešanti medžiaga

Kaunas, 2021. 50 p.

Santrauka

Atsinaujinanti energetika kasmet tampa vis aktualesnė tema, dėl noro sumažinti iškastinio kuro naudojimą ir patenkinti nuolat didėjančius elektros energijos poreikius. Daugiausiai investicijų pritraukusi atsinaujinančios energetikos šaka – saulės energetika, kurios potencialas šiuo metu dar nėra pilnai išnaudotas. Vartotojams žinomi komerciniai saulės elementai dažniausiai pagaminti iš silicio, tačiau tai ne vienintelė saulės elementų technologija. Viena iš šiuo metu intensyviai tyrinjamų technologijų – perovskitiniai saulės elementai, kurių rekordinis našumas laboratorijose siekia daugiau nei 25 %. Tai artimas rezultatas rekordui, kuris yra pasiektas su plačiai naudojamas silicio saulės elementais. Pagrindinė priežastis, stabdanti masinę perovskitinių saulės elementų gamybą, yra problemos, susijusios su stabilumu.

Saulės elementas yra formuojamas iš sluoksnių, kurie, atlikdami specifines funkcijas, užtikrina tolygų krūvininkų judėjimą saulės elemente. Skylės transportuojančio sluoksnio laidumui gerinti naudojami oksiduojantys priedai, taip pat, formuojamas storesnis sluoksnis, siekiant išvengti galimos krūvininkų rekombinacijos dėl defektų. Tačiau tokie sprendimai lemia mažesnę saulės elemento stabilumą ir didesnę formavimui suvartojamų medžiagų kiekį, todėl yra ieškoma alternatyvių sprendimų sluoksnio formavimui.

Prieš kelis metus kaip skylės pernešančios medžiagos pradėti naudoti junginiai, gebantys formuoti savitvarkį sluoksnį. Medžiagos, turinčios karbazolilo fragmentą ir fosfono rūgšties inkarinę grupę, naudojamos be priedų, taip eliminuojant vieną iš stabilumo problemas sukeliančių faktorių. Taip pat lengvai suformuojamas plonas ir tolygus sluoksnis ant įvairių paviršių, užtikrinantis efektyvesnį krūvininkų judėjimą. Dar vienas privalumas, kuriuo pasižymi minimos medžiagos, yra sąlyginai lengva junginių modifikacija – molekulėje lengvai galima keisti inkarinę grupę, chromoforą, pakaitus prie jo, arba jungiantį fragmentą. Šiame darbe susintetinti karbazolilo fragmentą turintys junginiai su skirtingo ilgio jungiančiomis alifatinėmis grandinėmis ir inkarine fosfono rūgšties grupe. Taip pat palyginimui susintetintas junginys, turintis fenilo fragmentą tarp karbazolo azoto ir fosfono rūgšties fosforo atomo. Aprašytos junginių terminės bei optinės charakteristikos, bei atliktų matavimų analizė. Tyrimų saulės elementuose rezultatų analizės metu buvo nustatyta, kad ilgesnis alifatikos fragmentas lemia mažesnę užpildymo faktorių, taip pat, mažesnę saulės elemento našumą, tačiau įtampa kinta nežymiai ir nepriklauso nuo alifatinės grandinės ilgio. Lyginant su alifatinį fragmentą turinčiais junginiais, įterptas aromatinis fragmentas efektyvumo nepagerina.

Aida Drevilkauskaitė. Synthesis and Properties of the Carbazolyl-based Phosphonic Acids for Perovskite Solar Cells. Master's Final Degree Project / supervisor Dr. Artiom Magomedov; Faculty of Chemical Technology, Kaunas University of Technology.

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

Keywords: monolayers, solar cell, hole transporting material

Kaunas, 2021. 50 p.

Summary

Over the last decade, renewable energy has attracted major interest. It is expected to reduce the consumption of fossil fuel and to make more energy from renewable sources. One of the most popular renewable sources is solar energy. Silicon solar cells are well-known, however, it is not only solar cell technology. One of the most researched technologies is perovskite solar cells, which efficiency reached more than 25 %. This is close result in comparison with silicon solar cells. One of the main reasons, why perovskite solar cells are not in the mass production yet is the stability-related issues.

Solar cells are made of layers. The hole transporting material layer is often described as the weakest link of the perovskite solar cells, due to the extensive use of the dopants. Therefore, it is important to look for alternative, dopant-free hole transporting materials, that do not require the use of the dopants.

Recently, as an alternative to the traditional hole-transporting materials, hole-selective monolayers were introduced. In this material, carbazole moiety is ensuring high selectivity for holes, while phosphonic acid anchoring group is providing good binding with indium tin oxide surface.

In this work, a series of new carbazole-based phosphonic acids with different aliphatic chain linkers were synthesized. It is expected, that longer aliphatic chains could improve the ordering of the monolayer film, however, at the cost of reduced ability to transport charges. The synthesized materials were tested in photovoltaic devices. The result shows that longer linker reduces efficiency, while voltage remains similar. Moreover, changing the aliphatic linker to the phenyl ring in phosphonic acid structure does not improve efficiency.

Turinys

Lentelių sąrašas.....	7
Paveikslų sąrašas	8
Santrumpų sąrašas	9
Įvadas.....	10
1. Literatūros apžvalga	11
1.1. Perovskitai saulės elementuose	11
1.2. Saulės elementų parametrai	12
1.3. Naudojamos medžiagos STM.....	16
1.4. Monosluoksniai STM	19
1.5. Literatūrinės dalies apibendrinimas.....	20
2. Medžiagos ir tyrimų metodai	21
2.1. Sintezė	23
3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas.....	35
3.1. Molekulių geometrija	38
3.2. Optinės savybės	39
3.3. Susintetintų junginių terminės savybės	42
3.4. Energetinės savybės.....	43
3.5. Matavimai sluoksniuose	43
Išvados	45
Literatūros sąrašas	46
Publikacijų sąrašas	50

Lentelių sąrašas

1 lentelė. Junginių <i>p</i> Ph-2MODPACz ir spiro-OMeTAD parametrai.....	18
2 lentelė. CMO ir Spiro-OMeTAD saulės elementų parametrai.....	19
3 lentelė. Fosfono rūgštys V1036, 2PACz ir MeO-2PACz parametrų palyginimas su PTAA.....	20
4 lentelė. Naudojamos medžiagos.....	22
5 lentelė. DFT skaičiavimų rezultatai	38
6 lentelė. Apskaičiuotos optinių draustinių juostų vertės.....	41
7 lentelė. Junginių terminės savybės	42
8 lentelė. Susintetintų junginių jonizacijos potencialo vertės ir LUMO skaičiavimo rezultatai	43

Paveikslų sąrašas

1.1 pav. Perovskito ir jį sudarančių organinių katijonų struktūros [7].....	11
1.2 pav. Saulės elementų parametrai.....	12
1.3 pav. Energetiniai lygmenys PSE.....	13
1.4 pav. Sluoksnių formavimo technologijos: a) mirkymas, b) sluoksnio formavimas liejant tirpalą.....	14
1.5 pav. PSE architektūros. a) įprasta struktūra, n-i-p, b) invertuoja struktūra, p-i-n [20].....	15
1.6 pav. Tandeminio saulės elemento veikimo principas.....	16
1.7 pav. Skyles transportuojančios medžiagos, a) Spiro-OMeTAD, b) PTAA.....	17
1.8 pav. Skyles pernešantis junginys <i>p</i> Ph-2MODPACz.....	18
1.9 pav. Skyles pernešantis junginys CMO.....	18
1.10 pav. Junginys, skylių transportiniam sluoksniui formuoti, CzP.....	19
1.12 pav. Fosfono rūgštis, naudojamos skylių transportiniam sluoksniui formuoti.....	20
1.13 pav. Fosfono rūgštys 2PACz ir MeO-2PACz.....	20
3.1 pav. Junginių, su skirtingu alifatiniu fragmentu, sintezės schema.....	35
3.2 pav. Junginio, su aromatiniu fragmentu, sintezės schema.....	36
3.3 pav. 3PACz ¹ H BMR spektras.....	37
3.4 pav. Susintetintų junginių UV/RŠ absorbcijos kreivės (THF, c = 10 ⁻⁴ mol/l).....	39
3.5 pav. Susintetintų junginių FL emisijos kreivės (THF, c = 10 ⁻⁵ mol/l).....	40
3.6 pav. Susintetintų junginių absorbcijos spektras, optinės draustinės juostos skaičiavimas.....	40
3.7 pav. Susintetintų junginių absorbcijos ir emisijos spektrai.....	41
3.8 pav. Susintetintų junginių jonizacijos potencialo vertės.....	43
3.9 pav. PSE su naujais junginiais (a) J-V kreivės ir (b) V _{oc} ir FF priklausomybė nuo jungiančio fragmento ilgio.....	44

Santrumpų sąrašas

2PACz – [2-(9*H*-karbazol-9-il)etil]fosfono rūgštis

alif – alifatinis fragmentas

BMR – branduolių magnetinis rezonansas

Cz – karbazolas

DFT – tankio funkcionalo teorija (ang. *density functional theory*)

ETM – elektronus transportuojanti medžiaga

FF – užpildymo koeficientas (ang. *fill factor*)

FL – fotoluminescencija

HOMO – aukščiausia užimta molekulinė orbitalė (ang. *highest occupied molecular orbital*)

I_p – jonizacijos potencialas;

I_{sc} – srovės stipris

J_{sc} – srovės stiprio tankis;

LUMO – žemiausia laisva molekulinė orbitalė (ang. *lowest unoccupied molecular orbital*)

MeCz – metilkarbazolas

p-i-n – invertuota saulės elemento struktūra

PSE – perovskitiniai saulės elementai

PTAA – poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas]

n-i-p – įprasta saulės elemento struktūra

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

SAM – savitvarkiai monosluoksniai (ang. *self-assembled monolayers*)

$\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ – bromtrimetilsilanas

STM – skyles transportuojanti medžiaga

TBABr – tetrabutilamonio bromidas

TGA – termogravimetrinė analizė

UV/RŠ – ultravioletinė spinduliuotė ir regimoji šviesa

V_{oc} – atviros grandinės įtampa

Įvadas

Pastaruoju metu intensyviai vykdomi saulės elementų (SE) tyrimai, siekiant efektyviau išnaudoti saulės šviesos energiją ir sumažinti iškastinio kuro sunaudojimą energijai gauti. Kuriant technologijas yra išbandomos įvairios SE struktūros ir ieškoma būdų kaip kuo paprasčiau ir pigiau, bei, tuo pačiu, kuo mažiau kenkiant aplinkai, saulės šviesą paversti į elektros energiją. Perovskitinių saulės elementų (PSE) efektyvumas sparčiai augo per pastarąjį dešimtmetį [1]. Nepaisant gerų rezultatų efektyvumo srityje, vis dar yra sudėtinga užtikrinti ilgalaikį SE stabilumą. Įprastai, skylės transportuojančios medžiagos (STM), siekiant pagerinti sluoksnio savybes, yra naudojamos su priedais, kurie mažina SE stabilumą [2]. Norint to išvengti, yra ieškoma alternatyvių medžiagų, kurias būtų galima panaudoti be priedų.

Neseniai vietoje tradicinių STM pradėti naudoti monoslouksniai, gebantys selektyviai praleisti skylės. Pirmą kartą toks būdas buvo pademonstruotas KTU Organinės chemijos katedros mokslininkams bendradarbiaujant su Berlyno Helmholtz centro tyrėjais [3]. Tolimesniuose tyrimuose, SE su fosfono rūgšties monoslouksniu, turinčiu karbazolilo fragmentą (2PACz) parodė aukštą efektyvumą (20,8 %) ir stabilumą [4]. Šioje medžiagoje karbazolilo fragmentas užtikrina atrankumą skylėms, o fosfono rūgšties inkarinė grupė užtikrina cheminį ryšį su indžio alavo oksido paviršiumi. Lengvas molekulės modifikavimas leidžia tyrinėti savitvarkių junginių struktūros ir našumo sąryšį.

Darbo tikslas – atlikus naujų karbazolilo fragmentą turinčių fosfono rūgščių sintezę, išsiaiškinti alifatinės grandinės ilgio ar aromatinio fragmento įtaką saulės elementų su monoslouksniu našumui.

Uždaviniai:

1. Susintetinti karbazolilo chromoforą turinčias fosfono rūgštis su skirtingo ilgio alifatinėmis grandinėmis ir aromatinium fragmentu.
2. Nustatyti termines, optines ir energetines susintetintų junginių savybes.
3. Nustatyti jungiančio fragmento įtaką saulės elemento našumui.

1. Literatūros apžvalga

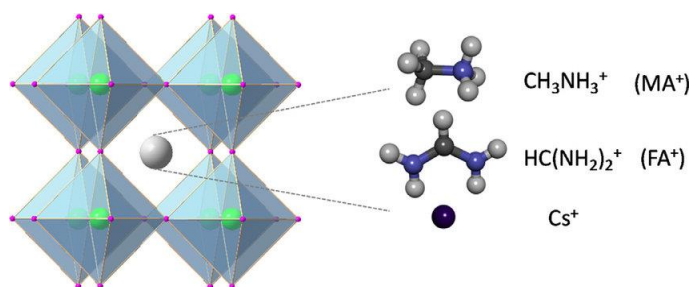
Plačiai pasaulyje naudojami silicio SE yra pakankamai stabilūs, tačiau jų formavimo procesas yra sudėtingas, o maksimalus našumas gali siekti apie 30 % [5]. Silicio SE sluoksniui reikalingas ypatingai grynas silicis, kuris gaunamas kristalizacijos aukštoje temperatūroje metu [6]. Alternatyvus, lengvesnis, būdas sluoksnių formavimui – jų liejimas iš tirpalų. Šis metodas yra tinkamas organinių ar hibridinių medžiagų sluoksnių formavimui. Proceso paprastumas lemia mažesnę proceso kainą, dėl paprastesnės fotovoltinio prietaiso gamybos.

Šioje apžvalgoje bus aptarti PSE, jų sluoksnių formavimo būdai, PSE naudojamos skyles transportuojančios medžiagos, turinčios karbazolilo fragmentą ir monosluoksniai, atliekantys teigiamų krūvininkų pernašą.

1.1. Perovskitai saulės elementuose

Šiuolaikiniame medžiagų moksle perovskitais vadinama medžiagų grupė, kurios junginiai turi tokią pat kristalinę struktūrą, kaip ir natūraliai aptinkamas mineralas CaTiO_3 . Saulės elementuose šviesą sugeriančiam perovskito sluoksniui formuoti dažniausiai naudojamos medžiagos, turinčios ABX_3 formulę, kur:

- A – didesnis vienvaleintis katijonas (dažniausiai naudojami organiniai katijonai – metilamonis (MA^+), formamidinis (FA^+), arba neorganiniai – cezis (Cs^+))
- B – mažesnis divalentis neorganinis katijonas (pvz. švino, alavo katijonai)
- X – halogenido anijonas (pvz. bromido ar jodido anijonai)



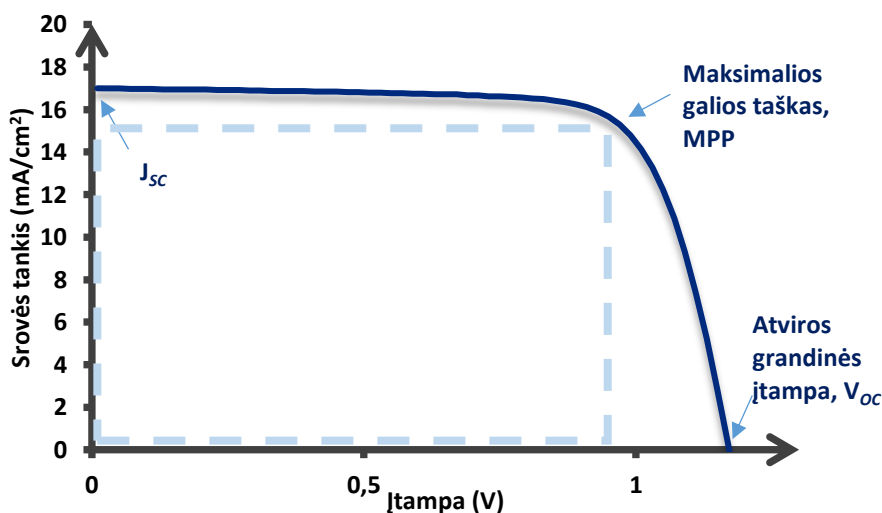
1.1 pav. Perovskito ir jį sudarančių organinių katijonų struktūros [7]

Pirmą kartą perovskitai, metilamonio švino jodidas (MAPbI_3) ir bromidas (MAPbBr_3), SE gamybai buvo panaudoti 2009 metais [8]. Nustatyta, kad paminėtos medžiagos, formuojamos ant titano oksido paviršiaus, efektyviai sugeria saulės šviesą ir gali pasiekti 3,8 % našumą SE. Tolimesnių tyrimų metu perovskitai didelio dėmesio sulaukė dėl tinkamų fotoelektrinių savybių bei galimybės suformuoti aukštos kokybės sluoksnį iš tirpalų [9]. Tęsiant tyrimus, šviesą sugeriančiam sluoksniui formuoti dažniau pradėti taikyti katijonų ir anijonų mišiniai, tokie kaip $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ ir $\text{MAPbI}_{3-x}\text{Br}_x$ [10]. Populiariausias naudojamas perovskito mišinys – $\text{Cs}_{0,05}(\text{MA}_{0,17}\text{FA}_{0,83})_{0,95}\text{Pb}(\text{I}_{0,83}\text{Br}_{0,17})_3$, savo sudėtyje turintis neorganinį cezio katijoną [11]. Papildomų katijonų naudojimas leidžia kontroliuoti sluoksnio kristalizaciją. Naudojamos, trigubą katijoną turinčios, perovskito kompozicijos yra termiškai stabilesnės bei turi mažesnę nenaudingų fazių priemaišų kiekį, leidžiantį formuoti mažiau defektų turinčias plėveles. Tai pagerina rezultatų atsikartojamumą, padidina prietaiso stabilumą, pagerina krūvininkų pernašą ir sumažina krūvininkų rekombinaciją.

Nors aukščiau paminėti perovskitai yra medžiagos, gebančios pernešti abiejų rūšių krūvininkus, siekiant geresnio SE veikimo yra naudojamos elektronus ir skyles transportuojančios medžiagos, palengvinančios krūvininkų atskyrimą ties elektrodais [12].

1.2. Saulės elementų parametrai

Norint palyginti skirtingus saulės elementus tarpusavyje yra svarbu juo charakterizuoti. Pagrindinis matavimas, leidžiantis nustatyti SE veikimo parametrus yra voltamperometrija. Atlikus šį matavimą, nustatomos pagrindinės charakteristikos, tokios kaip: trumpojo jungimo srovė (I_{SC}), atviros grandinės įtampa (V_{OC}), užpildymo koeficientas (FF) ir saulės energijos konversijos efektyvumas (PCE) arba našumas (žr. 1.2 pav.) [13].

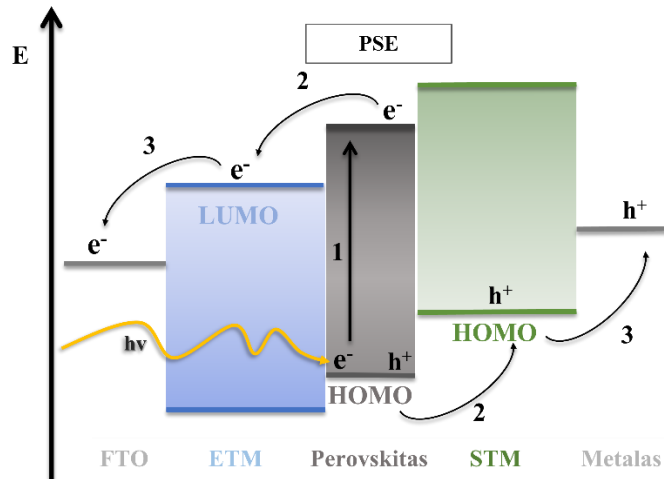


1.2 pav. Saulės elementų parametrai

V_{OC} parodo įtampą, kurią SE gali pasiekti, kai nėra prijungtas prie sistemos ir srovės stipris lygus nuliui. V_{OC} nepriklauso nuo prietaiso paviršiaus ploto ir silpnai priklauso nuo šviesos intensyvumo. Tuo tarpu I_{SC} priklauso nuo šviesos veikiamo paviršiaus ploto, todėl yra patogiau naudoti srovės tankio (J_{SC}) sąvoką. Srovės tankis yra trumpojo jungimo srovės stiprio ir SE paviršiaus ploto santykis, kuris panaudojamas skaičiuojant FF ir maksimalų galios tašką (MPP). MPP yra taškas J–V kreivėje, kuriame srovės tankio ir įtampos sandauga yra didžiausia. Šiame taške pasiekama didžiausia SE galia (P_{max}). Maksimalios galios santykis su I_{SC} ir V_{OC} sandauga apibrėžia saulės elemento FF. PCE parodo, kokia krintančio spektro energijos dalis yra paverčiama į elektros energiją [14]. Pasitelkiant minėtus parametrus ir atsižvelgiant į sąlygas, kuriomis atliekami tyrimai, SE, pagaminti naudojant skirtingas medžiagas, gali būti lyginami tarpusavyje.

1.2.1. Saulės elemento sandara ir veikimas

Saulės elementas yra sudarytas iš kelių sluoksnių, kurie tarpusavyje suderinti energetiniais lygmenimis. Energetinių lygmenų suderinimas dažnai lyginamas su kriokliu ar laiptais, taip atkreipiant dėmesį, jog turi būti užtikrinamas nuolatinis tolygus elektrono kelias SE (žr. 1.3 pav.) [15].



1.3 pav. Energetiniai lygmenys PSE

Pagrindiniai komponentai, sudarantys SE yra elektrodai, šviesą sugeriantis sluoksnis (pvz. perovskitas) ir medžiagos, per kurias yra atrankiai pernešami elektronai ar skylės. Elektros srovės generavimas prasideda šviesos kvantui, kurio energija lygi arba didesnė, nei perovskito draustinė juosta, sužadinus elektroną. Draustine juosta vadinamas tarpas tarp valentinės juostos, arba aukščiausios užimtos molekulinės orbitalės (HOMO), ir laidumo juostos, arba žemiausios laisvos molekulinės orbitalės (LUMO). Elektronas ramybės būsenoje yra toliausiai nuo atomo branduolio nutolusioje, elektronus turinčioje, valentinėje juostoje. Sužadinus elektroną, susiformuoja eksitonai šviesą sugeriančiame sluoksnyje. Sužadintas neigiamas krūvininkas peršoka į laidumo juostą, ir juda elektronus transportuojančio sluoksnio link, palikdamas skylę, kuri juda priešinga elektronui kryptimi.

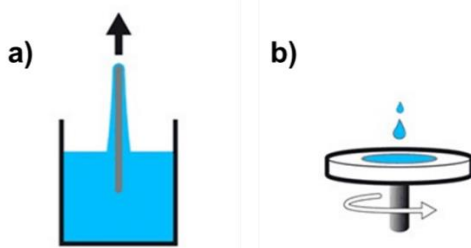
Vienas iš reikalavimų, kuris taikomas medžiagoms, naudojamoms SE, yra tinkama šviesos sugertis. Šviesą sugeriančio sluoksnio draustinės juostos plotis turi būti tarp 1 eV ir 2,3 eV. Junginiai, atliekantys krūvininkų pernašos funkcija, kurie formuojami ant šviesą sugeriančio sluoksnio, turi nesugerti krentančio saulės spektro šviesos, kad būtų išvengta parazitinės absorbcijos, t.y. visi eksitonai, idealiu atveju, susiformuotų šviesą sugeriančiame sluoksnyje. STM HOMO lygmuo, norint užtikrinti sklandų teigiamų krūvininkų perėjimą iš šviesą sugeriančio sluoksnio, dažniausiai yra ties 5,0–5,4 eV [16]. Tinkamos krūvininkus pernešančios medžiagos užtikrina mažesnę krūvininkų rekombinaciją, atrankų pralaidumą ir efektyvesnę prietaiso veikimą [10].

Formuojant SE sluoksnius siekiama, kad naudojamų junginių energetiniai lygmenys būtų kuo labiau suderinti tarpusavyje, o sluoksnių formavimas būtų kuo paprastesnis.

1.2.2. Medžiagų sluoksnio formavimas

SE sluoksniai išdėstomi pagal kiekvienos medžiagos, iš kurios formuojama plėvelė, atliekamą funkciją, taip, kad teigiamas ir neigiamas krūvininkai judėtų priešingomis kryptimis. Taip pat svarbu atsižvelgti į sluoksnio liejimo metodą, naudojamus tirpiklius ir temperatūrą. Naudojamos cheminės medžiagos, aukšta temperatūra neturi suardyti prieš tai išlieto ar užgarinto sluoksnio. Kuo paprastesnis sluoksnio formavimas gali būti taikomas, tuo susintetintas junginys yra patrauklesnis naudojimui.

Vienas iš PSE privalumų – lengvesnis sluoksnių formavimas lyginant su silicio SE naudojama technologija.



1.4 pav. Sluoksnių formavimo technologijos: a) mirkymas, b) sluoksnio formavimas liejant tirpalą

Dėl naudojamų organinių medžiagų skirtingas funkcijas atliekančiuose perovskitinio elemento sluoksniuose, atsiranda galimybė formuoti plonesnį sluoksnį jį įmerkiant į tirpalą ar liejant iš tirpalų (žr. 1.4 pav.) [17].

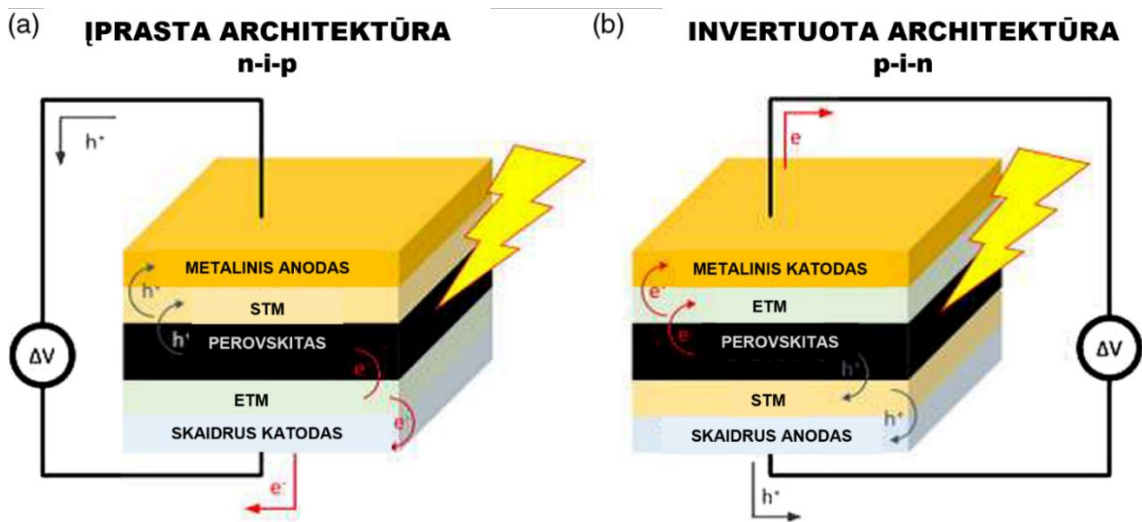
Formuojant sluoksnį sukamojo liejimo metu, pasirinktos medžiagos tirpalas užlašinamas ant paruošto substrato ir tolygiai paskirstomas išcentrinės jėgos pagalba. Nors tai dažnai naudojamas būdas sluoksniams formuoti, jis patogus mažo paviršiaus ploto padengimui ir sunkiai pritaikomas didesnių SE gamyboje [18]. Taip pat sukamojo liejimo metu prarandamas didelis kiekis medžiagos. Nepaisant trūkumų, šis metodas yra plačiai taikomas SE sluoksnių formavimui laboratorijose.

Vienas iš paprasčiausių būdų formuoti medžiagos sluoksnius ant substrato paviršiaus – įmerkiant jį į tirpalą su pasirinkta medžiaga. Tokiu būdu gali būti formuojami sluoksniai medžiagų, sąveikaujančių su dengiamu paviršiumi. Formavimo paprastumas svarbus ne tik kaip faktorius, nulemiantis technologijos kainą, bet ir dėl sluoksnio kokybės užtikrinimo [19].

Nuo sluoksnio kokybės priklauso SE našumas. Mažesnis sluoksnio pažeidimų kiekis lemia mažesnę rekombinacijos ar elektrono grįžimo į nesužadintą būseną (relaksacijos) riziką. Taip pat svarbus rodiklis ir sluoksnio plonumas. Plonesnis sluoksnis ne tik lemia mažesnes medžiagos, naudojamos sluoksniu formuoti, sąnaudas, bet ir yra patrauklesnis, svarstant apie tolimesnius prietaiso panaudojimus.

1.2.3. Skirtingos saulės elementų architektūros

Skirtingos SE architektūros yra naudojamos siekiant rasti tinkamiausią būdą gauti maksimalų efektyvumą. Medžiagos, naudojamos sluoksnių liejimui, parenkamos ne tik pagal energetinį lygmenį ar atliekamą funkciją (pvz. šviesos sugertis, krūvininkų pernaša), bet ir pagal besiribojančių sluoksnių fizikines savybes. Tradiciškai architektūros skirstomos į įprastą (n-i-p) ir invertuotą (p-i-n) struktūras (žr. 1.5 pav.).



1.5 pav. PSE architektūros. a) įprasta struktūra, n-i-p, b) invertuota struktūra, p-i-n [20]

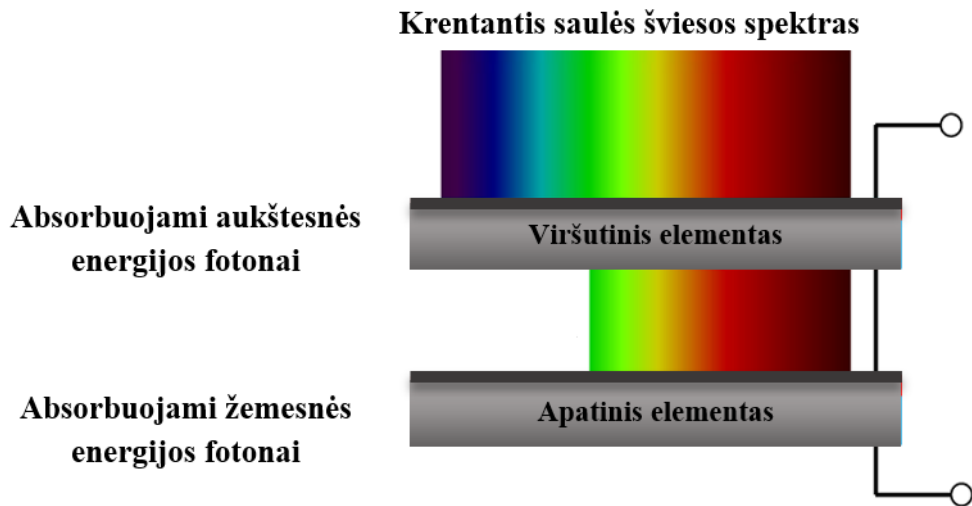
Šios architektūros tarpusavyje skiriasi elektronų ir skylių transportuojančių sluoksnių išsidėstymu [20]. Įprasta struktūra, vadinama n-i-p, kurioje perovskitas formuojamas ant elektronų transportinės medžiagos, arba invertuota, p-i-n, kurioje perovskito sluoksnis formuojamas ant skylių transportinės medžiagos. Prietaisuose, turinčiuose n-i-p architektūrą, kaip elektronų transportuojanti medžiaga (ETM) dažniausiai yra naudojami oksidai (titano oksidas (TiO_2), alavo oksidas (SnO_2)). Jų formavimui reikalingos aukštos temperatūros, tačiau suformuotas sluoksnis yra atsparus organiniams tirpikliams. Ant perovskito formuojama STM turi būti liejama iš tirpiklio, kuris netirpintų perovskito. Dažnai taikomas tirpiklis – chlorbenzenas. Siekiama, kad naudojami tirpikliai SE gamyboje būtų kuo mažiau kenksmingi aplinkai, todėl alkoholiai būtų tinkamas pasirinkimas. Tačiau sluoksnių liejimas iš alkoholių pažeidžia perovskito sluoksnį, todėl tokie tirpikliai nėra plačiai naudojami [21].

Invertuotos (p-i-n) struktūros SE kaip skylių transportuojanti medžiaga dažniausiai naudojamas poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (PTAA). PTAA sluoksnis yra mažiau atsparus organiniams tirpikliams, todėl vėliau formuojami sluoksniai (šiuo atveju perovskitas, elektronų pernešantis sluoksnis) turi būti parinkti atsižvelgiant į tai. Tačiau atsiranda didesnis STM pasirinkimas, dėl galimybės naudoti bet kokius tirpiklius jų formavimui, nes liejama ant laidaus sluoksnio paviršiaus (pvz. indžio alavo oksidas (ITO)), kuris atsparus įvairių organinių tirpiklių poveikiui.

Vienos sandūros PSE dažniausiai formuojami n-i-p architektūros ir su tokiais prietaisais pasiekiami didžiausi našumai. Dažniausiai konstruojami ir tiriama SE turintys vieną sandūrą, tačiau siekiant pagerinti SE našumą formuojamos kelios sandūros. Tokiu atveju svarbu, jog sluoksnis būtų lengvai formuojamas ant nelygaus paviršiaus, todėl liejimas išsukant nebūtų tinkamas pasirinkimas sluoksnio formavimui [22]. Kokia konkreti SE struktūra bus naudojama gaminant SE priklauso nuo naudojamų technologijų, tirpiklių pasirinkimo ir paviršiaus fizinių parametrų.

1.2.4. Tandeminiai saulės elementai

Kaip jau minėta, vienas iš būdų pagerinti SE našumą yra formuoti skirtingų technologijų fotovoltinius prietaisus vieną ant kito, taip sukuriant tandeminius SE. Dviejų skirtingų šviesą absorbuojančių medžiagų, sudarančių tandeminius SE, draustinių juostų pločiai yra skirtingi.



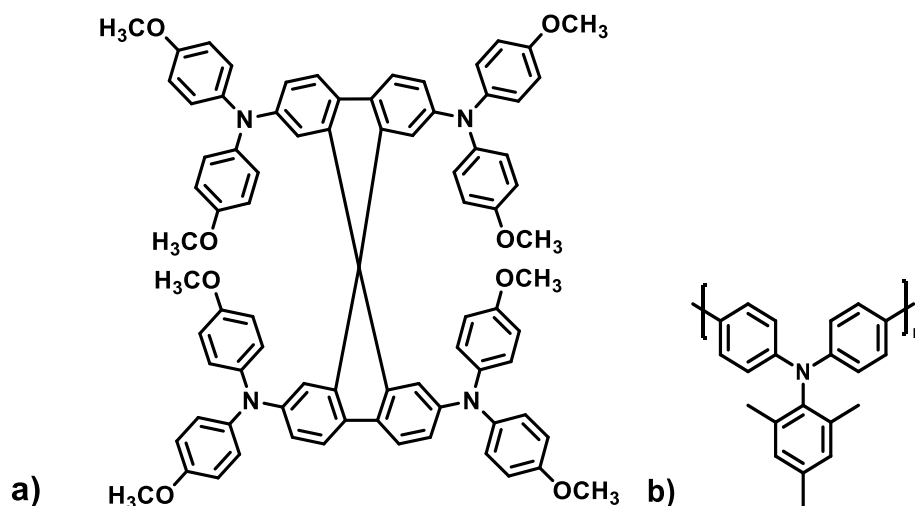
1.6 pav. Tandeminio saulės elemento veikimo principas

Kelios skirtingos technologijos gali būti formuojamos kartu viename SE, taip sukuriant tandeminius SE. Perovskito ir silicio tandeminiai SE teoriškai gali pasiekti didesnę efektyvumą, nei kiekviena iš šių technologijų atskirai (praktiškai pademonstruoti efektyvumai: perovskito ir silicio tandemas – 29,5 %, atskirai silicio – 26,1 %, perovskito – 25,5 %) [1]. Nuo draustinės juostos pločio priklauso, kokio bangos ilgio fotonai bus absorbuoti. Silicis turi plačią absorbciją, apimančią infraraudonosios spektro dalies spindulius, tačiau dėl šios priežasties aukštos energijos fotonai praranda dalį energijos. Perovskitas, turėdamas platesnę draustinę juostą, sugeria aukštesnės energijos fotonus, todėl, jiems veikiant kartu, efektyviau išnaudojama didesnė krentančio spektro dalis. Kaip jau minėta, su p-i-n sandūros PSE suformuotais ant silicio SE pasiektas didesnis, nei 29 % našumas [1]. Perovskito draustinės juostos dydis yra didesnis nei kristalinio silicio ir gali būti reguliuojamas keičiant naudojamus katijonus ir anijonus, todėl su siliciu kartu formuojami tandemai gali pasiekti aukštus našumus.

1.3. Naudojamos medžiagos STM

Vienas iš SE sudarančių sluoksnių – skyles pernešantis. Skylių transportinio sluoksnio funkcija yra nepraleisti elektronų ir sudaryti tinkamas sąlygas teigiamų krūvininkų judėjimui. Skyles pernešančios medžiagos pasirinkimas priklauso nuo formuojamos (p-i-n ar n-i-p) architektūros ir sluoksnių, su kuriais ribojasi, fizikinių savybių. PSE, skyles pernešantis sluoksnis dažnai apibūdinamas kaip silpnoji SE grandis [23].

Dažniausia literatūroje aprašytas spiro junginys, skirtas skylių transportiniam sluoksniui 2,2',7',7'-tetrakis – (*N*, *N'*-di-*p*-metoksifenilamino)-9,9'-spirobifluorenas). Tai fluoreno klasės junginys, turintis trifenilamino fragmentus, literatūroje dažniau randamas kaip Spiro-OMeTAD.



1.7 pav. Skyles transportuojančios medžiagos, a) Spiro-OMeTAD, b) PTAA

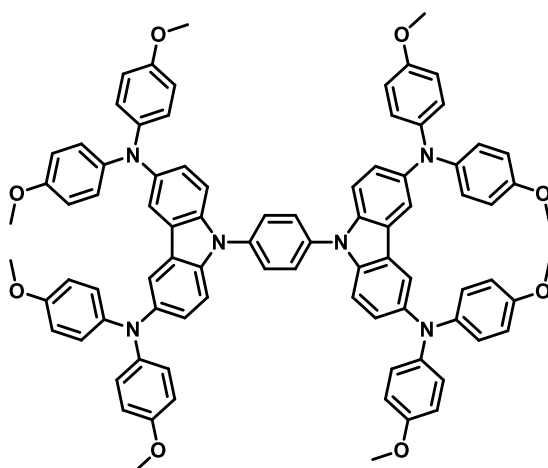
Spiro-OMeTAD dažniau naudojamas p-i-n struktūroje, formuojamas liejimo išsukant būdu ant perovskito sluoksnio. Nepaisant pasiektų gerų našumų SE, Spiro-OMeTAD turi keletą trūkumų, kurie skatina mokslinius tyrimus ir naujų medžiagų sintezę. Pirmiausiai, tai pakankamai sudėtinga junginio sintezė, kurios metu naudojamos žemos temperatūros ir agresyvūs reagentai. Antra, šis junginys turi kristalinę būseną ir, suformuotas sukamojo liejimo metu, linkęs kristalizuotis plėvelėje. Kristalizacijos procesas sluoksnyje lemia defektų atsiradimą [24]. Taip pat, nors junginys atrankiai praleidžia skyles, jo laidumui pagerinti reikalingi priedai, kurie sumažina stabilumą [2].

Invertuotuose (p-i-n) SE dažniausiai yra naudojamas polimeras poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (PTAA). Šios medžiagos HOMO lygmuo siekia $-5,2$ eV [25]. PTAA pasižymi tinkama krūvininkų pernaša ir geru našumu, ypač naudojant priedus. SE sluoksnis iš PTAA gali būti formuojamas be priedų, ir suformuojamas gana plonas sluoksnis. Tačiau pastebėta, jog formuojant plonesnį sluoksnį, mažėja junginio našumas [26]. Intensyvesni tyrimai leido įvardinti ir kitus PTAA trūkumus. Vienas iš jų – PTAA absorbcija UV srityje, kuri lemia šio sluoksnio, suformuoto PSE, degradaciją [27]. Taip pat, siekiant didesnio našumo, formuojant PTAA sluoksnį naudojami oksiduojantys priedai [28].

1.3.1. Karbazolo fragmentą turinčios medžiagos

Mažamolekuliniai STM, turintys karbazolilo pagrindą anksčiau buvo naudojami dažais įjautrintuose SE, dėl jų galimybės formuoti molekulinį stiklą ir aukšto skylių dreifinio judrio. Metoksidifenilamino fragmentus turintys junginiai naudojami kaip STM PSE.

Vienas iš karbazolilo chromoforą turinčių junginių, pritaikytų PSE buvo junginys, turintis difenilamino fragmentus, tarpusavyje sujungtus *p*-fenileno tilteliu (*p*Ph-2MODPACz). Wei Yu ir bendraautorių straipsnyje aprašomas junginys buvo susintetintas *Buchwald-Hartwig* reakcijos metu panaudojant 1,4-dijodbenzeną [29]. Išmatavus junginio termines savybes, nustatyta stiklėjimo temperatūra 95 °C, o junginio skilimo temperatūra siekia 450 °C. Junginio *p*Ph-2MODPACz HOMO vertė yra $-5,22$ eV ir yra panaši į Spiro-OMeTAD išmatuotą analogiškomis sąlygomis.



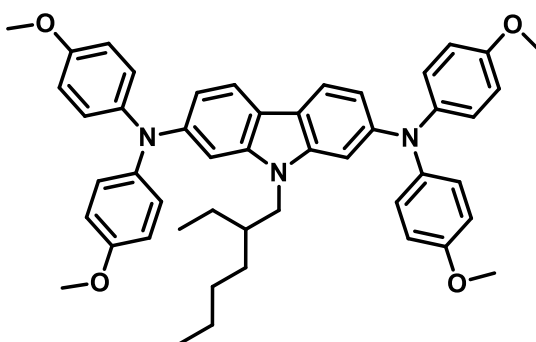
1.8 pav. Skylės pernešantis junginys *pPh-2MODPACz*

Lyginant su Spiro-OMeTAD, susintetinto junginio sintezė paprastesnė, ir pademonstruotas aukštesnis našumas naudojant su priedais. 1 lentelėje pateikiamos junginio ir Spiro-OMeTAD našumo vertės.

1 lentelė. Junginių *pPh-2MODPACz* ir spiro-OMeTAD parametrai

HTM	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF	PCE (%)
<i>pPh-2MODPACz</i> su priedais	23,22	1,09	0,78	19,74
spiro-OMeTAD su priedais	22,86	1,09	0,72	17,94
<i>pPh-2MODPACz</i> be priedų	22,96	1,00	0,70	16,07
spiro-OMeTAD be priedų	21,76	1,02	0,25	5,63

Junginys *pPh-2MODPACz* su priedais veikia efektyviau, nei Spiro-OMeTAD, tačiau dėl išskylančių stabilumo problemų, stengiamasi rasti junginius, našiai veikiančius be priedų.



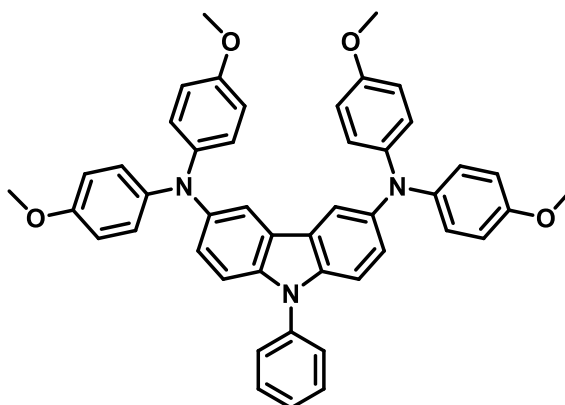
1.9 pav. Skylės pernešantis junginys CMO

Kitas karbazolilo fragmentą turintis junginys aprašytas J. Zhang straipsnyje [30]. Minimas junginys, turintis (2-etilheksil)-9*H*-karbazolo pagrindą ir N,N-di-*p*-metoksifenilaminus prijungtus 2 ir 7 karbazolo padėtyse (CMO). Susintetinta molekulė CMO *Buchwald-Hartwig* reakcijos metu, 2,7-dibromo-9-(2-etilheksil)-9*H*-karbazolui reaguojant su N,N-di-*p*-metoksifenilaminu panaudota kaip skylės transportuojanti medžiaga, be laidumą didinančių priedų. Terminės analizės metu nustatyta junginio skilimo temperatūra 325 °C. Junginio CMO HOMO vertė yra –4,78 eV, žemesnė, nei Spiro-OMeTAD. 2 lentelėje pateikiamos SE, kuriuose kaip STM panaudoti CMO ir Spiro-OMeTAD, charakteristikos.

2 lentelė. CMO ir Spiro-OMeTAD saulės elementų parametrai

	Koncentracija mg ml ⁻¹	J _{sc} (mA cm ⁻²)	V _{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
CMO	22,84	25,19	0,93	67,90	15,92
Spiro-OMeTAD	72,30	22,32	1,02	72,75	16,70

Lyginant su Spiro-OMeTAD, medžiaga yra paprastesnės struktūros, lengviau sintetinama ir pigesnė. Našumas yra mažesnis už Spiro-OMeTAD, dėl mažesnio krūvininkų judrio, tačiau nenaudojami laidumą didinantys priedai.



1.10 pav. Junginys, skylių transportiniam sluoksniui formuoti, CzP

S. Benhattab'o grupės susintetintas junginys 9-(fenil)-3,6-bis(4,4'-dimetoksidifenilaminil)-karbazolas (CzP) PSE, su suformuotu junginio sluoksniu, buvo nustatytas 13,08 % našumas, lyginant su 13,45 % Spiro-OMeTAD [31]. Ciklinės voltamperometrijos metodu nustatyta, jog fenilo fragmentą turinčio junginio HOMO lygmuo yra labiau suderinamas su perovskito metilamonio švino jodido sluoksnio energetiniais lygmenimis, nei Spiro-OMeTAD.

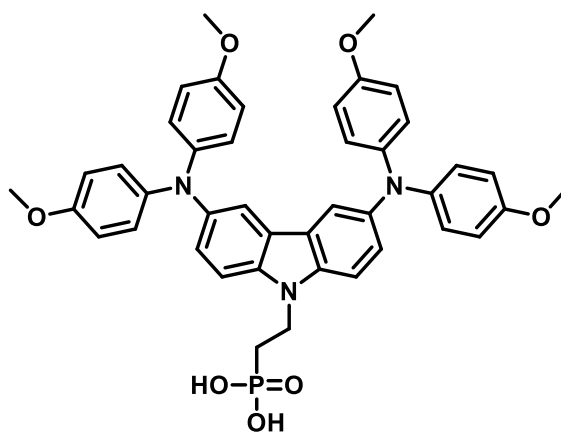
1.4. Monosluoksniai STM

Neseniai, siekiant išvengti priedų naudojimo, vietoje tradiciškai naudojamų STM, tokių kaip PTAA ar Spiro-OMeTAD, pradėti naudoti monosluoksniai, gebantys selektyviai praleisti skyles [3; 32]. Pirmą kartą, kaip STM, savitvarčiai monosluoksniai turintys karbazolilo fragmentą, panaudoti p-i-n architektūros PSE (žr. 1.4.1 skyrelyje). Netrukus po to E.Yalcin ir bendraautorai publikavo junginius, turinčius karboksirūgšties inkarinę grupę, pritaikytus kaip STM. Su šia medžiaga, galinčia formuoti savitvarčius sluoksnius ant paviršių, buvo pasiekti didesnis nei 17 % našumas.

1.4.1. Karbazolo monosluoksniai HTM

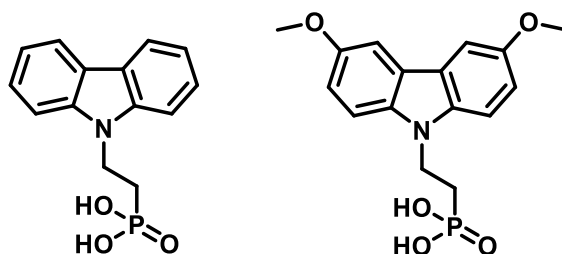
Junginiai, naudojami STM formuoti turi turėti specifinius energetinius lygmenis, norint atrankaus laidumo ir išvengti krūvininkų rekombinacijos. Junginiai, su karbazolilo chromoforu turi tinkamus HOMO ir LUMO lygmenis medžiagų panaudojimui p-tipo sluoksniui formuoti [33].

Pirmą kartą medžiagas, turinčias fosfono rūgšties inkarinę grupę (žr. 1.12 pav), skirtas skylių transportiniam sluoksniui formuoti, susintetino KTU Organinės chemijos katedros mokslininkai ir, kartu su Berlyno Helmholtz centro tyrėjais, pritaikė juos SE [3]. Junginių sluoksnis buvo formuotas p-i-n sandūros konstrukcijos PSE ir pasiekė 17,8 % efektyvumą.



1.12 pav. Fosfono rūgštis, naudojamos skylių transportiniam sluoksniu formuoti

Tolimesniuose tyrimuose SE su fosfono rūgšties monosluoksniu, turinčiu karbazolo fragmentą (2PACz) bei 3,6-dimetoksikarbazolo fragmentą (MeO-2PACz) pasižymėjo aukštesniu efektyvumu (20,9 % ir 20,4 % atitinkamai), lyginant su SE, kuriame kaip STM naudojamas PTAA sluoksnis (19,2 %) [4]. Tokiose medžiagose karbazolo chromoforas užtikrina selektyvumą skylėms, o fosfono rūgšties inkarinė grupė – cheminį ryšį su indžio alavo oksido paviršiumi (žr. 1.13 pav ir 3 lentelė).



1.13 pav. Fosfono rūgštys 2PACz ir MeO-2PACz

Aprašyti junginiai buvo lyginami tarpusavyje ir su standartu PTAA. Junginio, turinčio metoksi funkcines grupes 3 ir 6 karbazolo padėtyse, ir junginio be jokių prie karbazolo prijungtų funkcinių grupių našumas buvo didesnis, nei SE, kuriame kaip STM naudojamas PTAA sluoksnis (žr. 3 lentelė).

3 lentelė. Fosfono rūgštys V1036, 2PACz ir MeO-2PACz parametrų palyginimas su PTAA

	J_{sc} (mA cm ⁻²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
V1036	21,2	1,041	79,3	17,5
PTAA	21,5	1,125	79,3	19,2
MeO-2PACz	22,2	1,144	80,5	20,4
2PACz	21,9	1,188	80,2	20,9

Aptariamų junginių J_{sc} ir FF reikšmingai nekinta. Iš pateiktų duomenų matyti, jog aukštesnę įtampą turintys junginiai pasižymėjo didesniu našumu.

1.4.2. Molekulės modifikavimas

Nagrinėjant karbazolilo chromoforą turinčius junginius, gebančius formuoti savitvarkį sluoksnį (žr. skyrelį 1.4.1), pastebima, jog yra paprasta modifikuoti molekulės struktūrą, taip pakeičiant formuojamo sluoksnio savybes. Keičiant chromoforą, gali būti keičiami junginio lygmenys,

krūvininkų pernašos ypatybės. Taip pat galima keisti inkarinę grupę, kuria monosluoksnis tvirtinasi prie paviršiaus, jungiantį fragmentą ar funkcinę grupę, prijungtas prie chromoforo.

Junginiai, turintys fosfono rūgšties funkcinę grupę naudojami ant įvairių oksidų paviršiaus, jų funkcionalizavimui [34]. Fosfono rūgšties grupė sudaryta iš fosforo atomo susijungusio su trimis deguonies atomais, iš kurių du sudaro hidroksi grupes, o vienas prisijungęs dvigubu ryšiu. Lengvai prie paviršiaus prisitvirtinančios inkarinės grupės užtikrina, kad funkcinės grupės sudarys formuojamo sluoksnio paviršių.

Molekulių, savaime formuojančių ploną sluoksnį ant substrato, tvarkingas ir glaudus išsidėstymas yra svarbus ir lemia lengvesnį krūvininkų judėjimą. Ilgesnės alifatinės grandinės lemia didesnę tvarką sluoksnyje [35]. Tačiau ilgesnis alifatinis fragmentas, pasižymintis izoliuojančiomis savybėmis, mažina laidumą. Optimalus visų, molekulę sudarančių, fragmentų parinkimas gali leisti tikėtis didžiausio pasiekiamo efektyvumo, o atskirų fragmentų įtaka svarbi aptariant krūvininkų pernašos mechanizmą.

1.5. Literatūrinės dalies apibendrinimas

Intensyviai pastaruoju metu tyrinėjami PSE gali būti formuojami invertuotos ir įprastos architektūros, vienos ar kelių sandūrų SE. Skirtingų architektūrų SE vienas nuo kito skiriasi sluoksnių išsidėstymu. Vienas iš sluoksnių sudarančių PSE – teigiamus krūvininkus pernešantis. Šiuo metu įprastai naudojamos STM turi trūkumų, todėl ieškoma alternatyvių medžiagų. Literatūroje aprašyti įvairūs junginiai, turintys karbazolilo fragmentą molekulėje, skirti panaudojimui skyles transportuojančiame sluoksnyje. Karbazolo energetiniai lygmenys yra tinkami atlikti skylių pernašos funkciją. Molekulės, formuojančios ploną sluoksnį ant laidaus paviršiaus, pasižymi efektyvia skylių pernaša. Fosfono rūgšties funkcinė grupė monosluoksniai tvirtinasi prie dengiamo paviršiaus. Tolimesnis skyles transportuojančių monosluoksnių struktūros optimizavimas yra svarbus siekiant gauti geriausią SE veikimą ir suprasti sluoksnyje vykstančius procesus.

2. Medžiagos ir tyrimų metodai

Tyrimams naudotos medžiagos ir jų tiekėjai pateikti 4 lentelėje. Prieš vykdant reakcijas papildomas medžiagų gryninimas nebuvo atliktas.

4 lentelė. Naudojamos medžiagos

CAS	Medžiagos pavadinimas	Formulė	Grynumas, %	Tiekėjas
86-74-8	9H-karbazolas	C ₁₂ H ₉ N	95	<i>Sigma-Aldrich</i>
109-64-8	1,3-dibrompropanas	Br(CH ₂) ₃ Br	99	<i>Sigma-Aldrich</i>
110-52-1	1,4-dibrombutanas	Br(CH ₂) ₄ Br	99	<i>Sigma-Aldrich</i>
111-24-0	1,5-dibrompentanas	Br(CH ₂) ₅ Br	97	<i>Sigma-Aldrich</i>
629-03-8	1,6-dibromheksanas	Br(CH ₂) ₆ Br	96	<i>Sigma-Aldrich</i>
45223-18-5	1,16-dibromoheksadekanas	Br(CH ₂) ₁₆ Br	98	<i>abcr</i>
57102-42-8	9-(4-bromfenil)karbazolas	C ₁₈ H ₁₂ BrN	>98	<i>TCI</i>
1809-20-7	Diizopropilfosfitas	C ₆ H ₁₅ O ₃ P	>98	<i>TCI</i>
121-44-8	Trietilaminas	(C ₂ H ₅) ₃ N	99,5	<i>Sigma-Aldrich</i>
14221-01-3	Tetrakis(trifenilfosfin)-paladis(0)	Pd(P(C ₆ H ₅) ₃) ₄	99	<i>Sigma-Aldrich</i>
122-52-1	Tiretilfosfitas	(C ₂ H ₅ O) ₃ P	98	<i>Sigma-Aldrich</i>
1310-58-3	Kalio šarmas	KOH	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
1643-19-2	Tetrabutilamonio bromidas	C ₁₆ H ₃₆ BrN	>98	<i>Sigma-Aldrich</i>
67-64-1	Acetonas	C ₃ H ₆ O	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
110-54-3	<i>n</i> -heksanas	C ₁₆ H ₁₄	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
109-99-9	Tetrahidrofuranas	C ₄ H ₈ O	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
108-88-3	Toluenas	C ₇ H ₈	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
64-17-5	Etanolis	C ₂ H ₆ O	–	<i>Labochema</i>
141-78-6	Etilacetatas	C ₄ H ₈ O ₂	–	<i>EUROCHEMICALS</i>
7757-82-6	Natrio sulfatas	Na ₂ SO ₄	99,5	<i>EUROCHEMICALS</i>

Plonasluoksnė chromatografija buvo atliekama panaudojant silikageliu padengtas aliuminio plokšteles. Rezultatų stebėjimui naudojamos lempos, kurių sklaidžiamos šviesos bangų ilgiai 253 nm ir 366 nm.

Susintetintų medžiagų gryninimui kolonelinės chromatografijos metodu naudojamas silikagelis MerckGrade, kurio porų dydis – 60 Å, dalelių dydis – 230-400.

Branduolių magnetinio rezonanso (BMR) spektrai gauti *Bruker Avance III* (400 MHz) spektrometru. Bandiniai analizei ruošiami medžiagą ištirpinant deuteriuotame, gerai tirpinančiame tirpiklyje. Gauti spektrai analizuoti ir apdoroti naudojant *MestReNova* programinę įrangą. Naudojamas standartas – tetrametilsilanas (TMS).

Ultravioletinė ir regimosios šviesos spektroskopija (UV/RŠ). Bandinių tirpalų sugerties spektrai užrašyti Perkin Elmer Lambda 35 spektrofotometru. Sugertis nustatoma regimosios ir ultravioletinės

šviesos spektro srityse. Naudojama tirpalų koncentracija 10^{-4} M tetrahidrofurane. Naudojamos kiuvetės plotis – 1 mm.

Fluorescencijos spektroskopija. Bandinių fluorescencijos spektrai užrašyti „Edinburgh Instruments FLS 920“ spektrofotometru. Naudojama tirpalų koncentracija – 10^{-5} M tetrahidrofurane. Naudojamos kiuvetės plotis – 1 cm.

Junginių elementinė analizė atlikta Exeter Analytical CE-440 aparatu Kauno technologijos universiteto Cheminės technologijos fakulteto Organinės chemijos katedroje, mikroanalizės laboratorijoje.

Diferencinė skenuojamoji kalorimetrija (DSK). Medžiagų šiluminiai kitimai tirti „TA Instruments Q2000“ diferenciniu skenuojamuoju kalorimetru azoto atmosferoje. Iš gautų terminių kreivių yra nustatoma junginių lydymosi, stiklėjimo temperatūra. Kaitinimo ir aušinimo režimas siekia $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

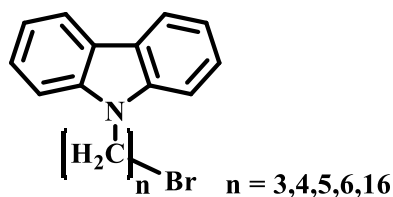
Termogravimetrinė analizė (TGA). Junginių terminis stabilumas tirtas „TA Instruments Q50“ , termogravimetrine analize azoto atmosferoje. Kaitinimo režimas $10\text{ }^{\circ}\text{C}/\text{min}$. Junginio skilimo temperatūra fiksuojama tada, kai medžiagos masės nuostoliai kaitinimo metu siekia 5 %.

Teoriniai skaičiavimai Teoriniai skaičiavimai buvo atlikti panaudojant TURBOMOLE 7.0 programinę įrangą. Molekulinės struktūros optimizuotos vakuume naudojant Becke trijų parametru funkcionalą B3LYP ir def2-SVP funkcijų rinkinį. Optimizuota struktūra ir molekulinės orbitalės atvaizduotos panaudojant TmoleX 4.1 programinę įrangą.

2.1. Sintezė

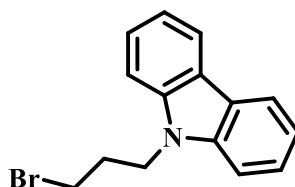
Sintetinami junginiai turintys skirtingą jungiantį fragmentą. Skliausteliuose, šalia **11–15** , **17** junginių IUPAC pavadinimų, pateikiamas pavadinimas, kuris bus naudojamas rezultatų aptarimo dalyje.

2.1.1. Alkilinimo reakcijos



Bendroji sintezė:

9H-karbazolas tirpinamas toluene. Pridedama 50 % kalio šarmo tirpalo, dibromalkano, ir katalitinis kiekis tetrabutilamonio bromido. Reakcijai įvykus, mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas koloneline chromatografija.



9-(3-bromopropil)-9H-karbazolas (1)

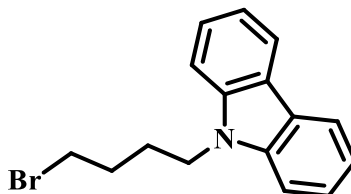
9H-karbazolas (1 g, 5,98 mmol) tirpinamas toluene (13 ml), supilamas 50 % KOH tirpalas (13 ml), 1,3-dibromopropanas (1,12 ml, 11,91 mmol) ir įdedama tetrabutilamonio bromido (katalitinis kiekis). Reakcija vykdoma 50 °C temperatūroje. Po 24 val. pridedamas papildomas kiekis 1,3-dibromopropano (1,12 ml) ir tolueno (8 ml). Reakcijai įvykus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas: *n*-heksanas 1:4), ekstrahuojama etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, acetonas: *n*-heksanas 3:22). Gauta 1,2 g (70 %) baltos spalvos miltelių.

¹H BMR (400 MHz, (CD₃)₂SO) δ 8,16 (d, J = 7,7 Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,63 (d, J = 8,2 Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,52–7,42 (m, 2H, 2,7 Cz); 7,26–7,16 (m, 2H, 3,6 Cz); 4,51 (t, J = 6,9 Hz, 2H, alif. CH₂); 3,52 (t, J = 6,5 Hz, 2H, alif. CH₂); 2,31 (p, J = 6,7 Hz, 2H, alif. CH₂).

¹³C BMR (101 MHz, (CD₃)₂SO) δ 139,9; 125,8; 122,1; 120,4; 118,9; 109,1; 40,7 (alif. CH₂); 31,9 (alif. CH₂); 31,8 (alif. CH₂).

Apskaičiuota, %: C 62,52; H 4,90; N 4,86, C₁₅H₁₄BrN

Rasta, %: C 62,47; H 4,77; N 4,78.



9-(4-brombutil)-9H-karbazolas (2)

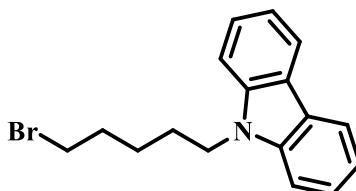
9H-karbazolas (1 g, 5,98 mmol) tirpinamas toluene (13 ml) pridedamas katalitinis tetrabutilamonio bromido kiekis, supilamas 50 % kalio šarmo tirpalas (13 ml) ir sulašinamas 1,4-dibrombutanas (1,43 ml, 12 mmol) Reakcija vykdoma 24 val. kambario temperatūroje. Papildomai sulašinama 1,4-dibrombutano (1,43 ml, 11,96 mmol) ir paliekama dar 24 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas: *n*-heksanas, 1:4), ekstrahuojama etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistiliuojamas rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas chromatografine kolonėle (eliuentas, acetonas:*n*-heksanas 3:22). Gauta: 1,31 g (73 %) baltų kristalų.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8,15 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,62 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,45 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,44 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, alif. CH_2); 3,54 (t, $J = 6,3$ Hz, 2H, alif. CH_2); 2,00–1,70 (m, 4H alif. CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 139,9; 125,7; 122,0; 120,3; 118,7; 109,2; 41,3; 34,7; 29,8; 27,2.

Apskaičiuota, %: C 63,59; H 5,34; N 4,63, $\text{C}_{16}\text{H}_{16}\text{BrN}$

Rasta, % C 63,64; H 5,40; N 4,67.



9-(5-brompentil)-9H-karbazolas (3)

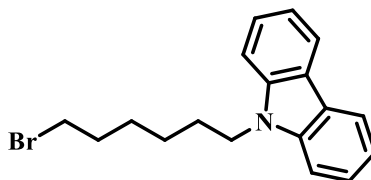
9H-karbazolas (1 g, 5,98 mmol) tirpinamas toluene (13 ml), supilamas 50 % KOH tirpalas (13 ml), 1,5-dibrompentanas (1,6 ml, 11,9 mmol) ir įdedama tetrabutilamonio bromido (katalitinis kiekis). Reakcija vykdoma 25 °C temperatūroje. Po 24 val. pridedama papildomas kiekis 1,5-dibrompentano (1,6 ml). Reakcijai įvykus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas: *n*-heksanas 5:20), ekstrahuojama etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu Na_2SO_4 , tirpiklis nudistiliuojamas vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, acetonas:*n*-heksanas 3:22). Gauta 1,45 g (77 %) baltos spalvos miltelių.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz.); 7,59 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,45 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,39 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, alif. CH_2); 3,46 (t, $J = 6,6$ Hz, 2H, alif., CH_2); 1,88–1,72 (m, 4H, alif, 2 x CH_2), 1,49–1,35 (m, 2H, alif. CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,94; 125,65; 122,02; 120,24; 118,63; 109,22; 42,07; 34,93; 31,96; 27,70; 25,19.

Apskaičiuota, %: C 64,57; H 5,74; N 4,43, $\text{C}_{17}\text{H}_{18}\text{BrN}$

Rasta, %: C 64,52; H 5,69; N 4,38.



9-(6-bromheksil)-9H-karbazolas (4)

9H-karbazolas (1 g, 5,98 mmol) tirpinamas toluene (13 ml), įdedamas katalitinis kiekis tetrabutilamonio bromido, 50 % KOH tirpalo (13 ml) 1,6-dibromoheksano (1,84 ml, 11,96 mmol). Reakcija vykdoma kambario temperatūroje. Po 24 val. papildoma įdedama 1,6-dibromoheksano (1 ml, 6,5 mmol) Po 24 val reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 3:22) mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu

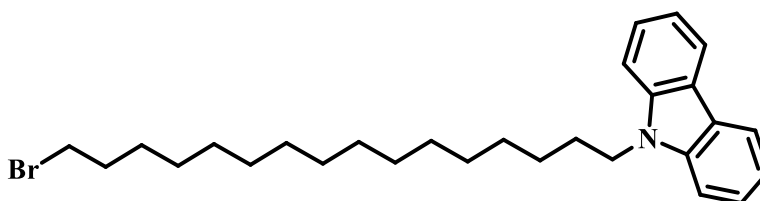
ir tirpiklis pašalinamas rotaciniu garintuvu, produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, *n*-heksanas). Gauta 1,38 g (76 %) baltos kristalinės medžiagos.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,59 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,44 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,37 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, alif. CH_2); 3,46 (t, $J = 6,7$ Hz, 2H, alif. CH_2); 1,86–1,64 (m, 4H, alif. 2 x CH_2); 1,45–1,26 (m, 4H, alif. 2 x CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,95; 125,64; 122,00; 120,24; 118,61; 109,20; 42,08; 35,00; 32,13; 28,30; 27,24; 25,57.

Apskaičiuota %: C 65,46; H 6,10; N 4,24, $\text{C}_{18}\text{H}_{20}\text{BrN}$,

Rasta, %: C 65,52; H 6,09; N 4,26



9-(16-bromodekaheksil)-9H-karbazolas (5)

9H-karbazolas (0,9 g, 5,4 mmol) tirpinamas toluene (11,7 ml), pridedama KOH tirpalas 50 % (11,7 ml), tetrabutilamonio bromido (katalitinis kiekis) ir 1,16-dibromdekaheksilo (2,07 g, 5,4 mmol). Reakcija vykdoma 60 °C temperatūroje 24 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 3:22). Gautas mišinys ekstrahuojamas etilacetatu, organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu, tirpiklis nudistiliuojamas rotaciniu garintuvu. Medžiaga gryninama koloneline chromatografija (eliuentas, *n*-heksanas). Gauta 0,93 g (37 %) baltos spalvos miltelių.

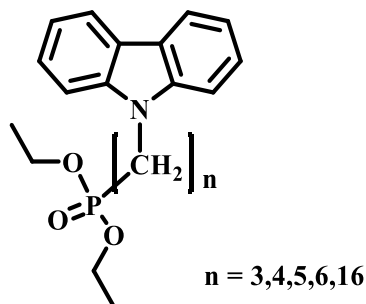
^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,13 (s, 2H, 4,5 Cz); 7,57 (s, 2H, 1,8 Cz); 7,44 (s, 2H, 2,7 Cz); 7,18 (s, 2H, 3,6 Cz); 4,38 (s, 2H, alif., CH_2); 3,51 (s, 2H, alif., CH_2); 2,08 (s, 2H, alif., CH_2); 1,76 (s, 4H, alif., 2 x CH_2), 1,44–1,07 (m, 22H, alif., 11 x CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,75; 125,40; 125,40; 121,93; 120,03; 118,38; 109,00; 41,96; 35,04; 35,01; 32,02; 30,49; 28,74; 28,50; 28,27; 28,26; 28,23; 28,22; 27,88; 27,86; 27,28; 26,23.

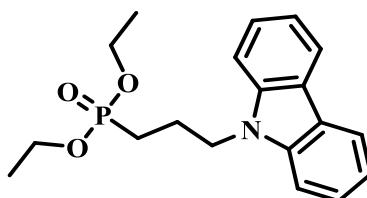
Apskaičiuota, %: C 71,47; H 8,57; N 2,98; $\text{C}_{28}\text{H}_{40}\text{BrN}$

Rasta, % C 71,58; H 8,63; N 2,91.

Esterio susidarymo (Arbūzovo) reakcijos



Bendroji sintezė: Medžiaga ištirpinama trietilfosfite. Temperatūra pakeliama iki mišinio virimo ir paliekama iki reakcijos pabaigos. Produktas gryninamas koloneline chromatografija.



Dietil[3-(9H-karbazol-9-il)propil]fosfonatas (6)

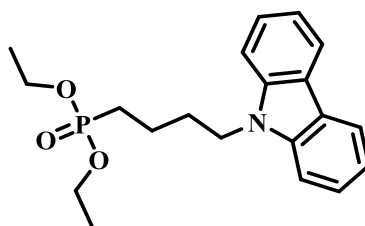
Junginys **1** (0,5 g, 1,74 mmol) ištirpinamas trietilfosfite (5 ml, 31,1 mmol). Reakcija vykdoma mišinio virimo temperatūroje 24 val. Reakcijai įvykus (plonasluoksni chromatografija, acetonas: *n*-heksanas, 1:4) nudistilijuojamas trietilfosfito perteklius ir produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, *n*-heksanas). Gauta 0,59 g (99 %) skaidraus skysčio.

^1H BMR (400 MHz; $\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,15 (d; $J = 7,7$ Hz; 2H, 4,5 Cz); 7,65 (d; $J = 8,4$ Hz; 2H, 1,8 Cz); 7,46 (t; $J = 7,7$ Hz; 2H, 2,7 Cz); 7,20 (t; $J = 7,4$ Hz; 2H, 3,6 Cz); 4,48 (t; $J = 7,0$ Hz; 2H, N-CH₂); 3,96 – 3,86 (m; 4H, 2 x O-CH₂); 1,72 – 1,60 (m, 2H, alif. CH₂) 1,16 (t; $J = 7,0$ Hz; 6H 2 x CH₃); 1,07–0,95 (m; 2H, alif, CH₂)

^{13}C BMR (101 MHz; $\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,91; 125,74; 122,07; 120,33; 118,82; 109,18; 63,09–63,04 (d, , $^1J_{(\text{C},\text{P})} = 5,05$ Hz); 60,99–60,92 ($^1J_{(\text{C},\text{P})} = 7,07$ Hz); 21,86; 18,41; 15,98.

Apskaičiuota, %: C, 66,07; H, 7,00; N, 4,06, C₁₉H₂₄NO₃P

Rasta, %: C 65,95; H 6,93; N 4,01.



Dietil[4-(9H-karbazol-9-il)butil]fosfonatas (7)

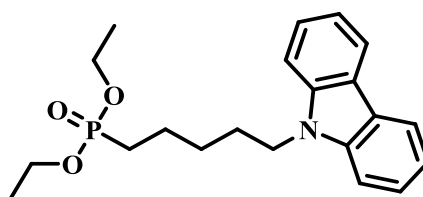
Junginys **2** (1,3 g, 4,3 mmol) ištirpintas trietilfosfite (13 ml, 76 mmol). Reakcija vykdoma virimo temperatūroje 24 val. Pasibaigus reakcijai (plonasluoksnė chromatografija, acetonas: *n*-heksanas 7:18) tirpiklio perteklius nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Produktas gryninamas chromatografine kolonėle (eliuntas, *n*-heksanas; acetonas:*n*-heksanas 1:4). Gauta 1,48 g (95 %) skaidraus skysčio.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,62 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,44 (t, $J = 7,7$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H 3,6 Cz); 4,41 (t, $J = 6,9$ Hz, 2H, CH_2); 3,89 ($J = 7,3$ Hz, 4H, 2 x CH_2); 1,90–1,80 (m, 2H, CH_2); 1,79–1,67 (m, 2H, CH_2); 1,58–1,43 (m, 2H, CH_2); 1,13 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,96; 125,62; 122,02; 120,23; 118,64; 109,30; 60,75 (d, $^1J_{(\text{C,P})} = 13,1$ Hz, CH_2); 41,75; 29,21 (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 6,1$ Hz); 24,24 (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 149,5$ Hz); 19,76 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 12,1$ Hz); 16,21 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 11,1$ Hz, CH_2).

Apskaičiuota, %: C 66,84; H 7,29; N 3,90, $\text{C}_{20}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta %: C 66,58; H 7,21; N 3,82.



Diethyl[5-(9H-karbazol-9-il)pentil]fosfonatas (8)

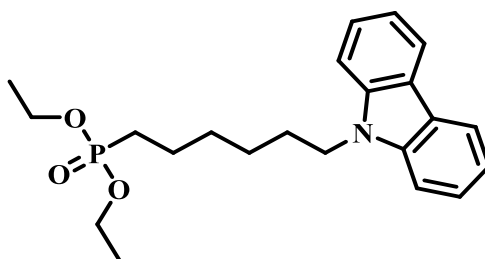
Junginys **3** (1,45 g, 4,59 mmol) ištirpintas trietilfosfite (14,5 ml, 90,1 mmol). Reakcija vykdoma virimo temperatūroje 24 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas 7:18) tirpiklis nudistiliuotas sumažintame slėgyje. Valoma chromatografine kolonėle (*n*-heksanas; acetonas:*n*-heksanas, 1:4). Gauta 1,64 g (96 %) skaidraus skysčio.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,44 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,37 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H); 3,90 (p, $J = 7,3$ Hz, 4H); 1,83–1,72 (m, 2H); 1,68–1,56 (m, 2H); 1,46 (m, 2H); 1,35 (m, 2H); 1,16 (t, $J = 7,0$ Hz, 6H).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,96; 125,63; 122,02; 120,23; 118,61; 109,20; 60,69 (d, $^1J_{(\text{C,P})} = 6,3$ Hz); 42,08; 28,11; 27,27 (d, $^1J_{(\text{C,P})} = 15,8$ Hz); 24,34 (d, $^3J_{(\text{C,P})} = 138,3$ Hz); 21,95 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 5,0$ Hz); 16,24 (d, $^2J_{(\text{C,P})} = 5,7$ Hz).

Apskaičiuota, %: C 67,54; H 7,56; N 3,75, $\text{C}_{21}\text{H}_{28}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta, %: C 67,44; H 7,42; N 3,68.



Dietil[6-(9H-karbazol-9-il)heksil]fosfonatas (9)

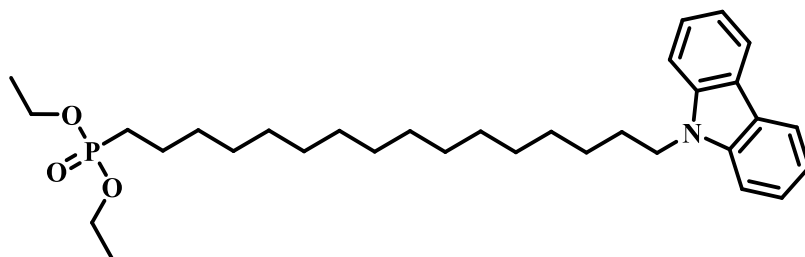
Junginys **4** (1,18 g, 3,59 mmol) ištirpinamas trietilfosfite (12 ml, 74,6 mmol). Reakcija vykdoma virimo temperatūroje 24 val, Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 7:18) tirpiklio perteklius nudistilijuojamas sumažintame slėgyje. Produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, *n*-heksanas; acetonas:*n*-heksanas, 1:4). Gauta 1,39 g (99 %) skaidraus gelsvo skysčio.

¹H BMR (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ 8,14 (d, J = 7,7 Hz, 2H, 4,5 Cz), 7,59 (d, J = 8,2 Hz, 2H, 1,8 Cz), 7,44 (t, J = 7,6 Hz, 2H, 2,7 Cz), 7,19 (t, J = 7,4 Hz, 2H, 3,6 Cz), 4,38 (t, J = 7,0 Hz, 2H, CH₂), 4,07–3,94 (m, 4H, 2 x CH₂), 1,79–1,57 (m, 6H), 1,43–1,23 (m, 10H)

¹³C BMR (101 MHz, (CD₃)₂SO): δ 140,0; 125,6; 122,0; 120,2; 118,6; 109,2; 60,73–60,67 (d, ¹J_(C,P) = 6,1 Hz); 42,1; 29,43–29,27 (d, ¹J_(C,P) = 16,2 Hz); 28,2–25,9 (d, ³J_(C,P) = 232,3 Hz); 25,0–23,6 (d, ⁵J_(C,P) = 141,4 Hz); 21,95–21,90 (d, ⁴J_(C,P) = 5,1 Hz); 18,41–16,30 (d, ²J_(C,P) = 213,1 Hz); 16,30–16,24 (d, ²J_(C,P), 6,1 Hz)

Apskaičiuota, %: C, 68,20; H, 7,80; N, 3,62, C₂₂H₃₀NO₃P

Rasta, %: C 68,33, H 7,84, N 3,68.



Dietil[16-(9H-karbazol-9-il)dekaheksil]fosfonatas (10)

Junginys **5** (0,93 g, 1,97 mmol) ištirpinamas trietilfosfite (9,3 ml, 57,8 mmol). Reakcija vykdoma mišinio virimo temperatūroje 24 val. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 7:18) tirpiklio perteklius nudistilijuojamas sumažintame slėgyje. Produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas, *n*-heksanas; acetonas:*n*-heksanas, 1:4). Gauta 1,02 g (98 %) skaidraus gelsvo skysčio.

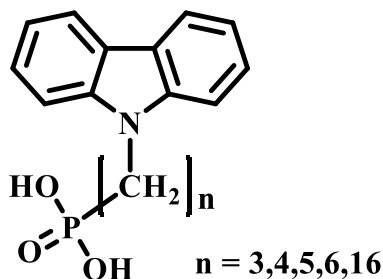
¹H BMR (400 MHz; CD₃)₂SO) δ 8,13 (d; J = 7,7 Hz; 2H 4,5 Cz); 7,57 (d; J = 8,2 Hz; 2H, 1,8 Cz); 7,43 (t; J = 7,6 Hz; 2H 2,7 Cz); 7,18 (t; J = 7,4 Hz; 2H 3,6 Cz); 4,37 (t; J = 6,9 Hz; 2H; N-CH₂); 4,07–3,99 (m; 4H); 1,28 – 1,19 (m; 36H)

^{13}C BMR (101 MHz; $\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,96; 125,58; 122,00; 120,22; 118,56; 109,18; 63,09; 61,18; 60,72; 60,66; 42,16; 29,81; 29,65; 28,98; 28,79; 28,50; 28,44; 26,44; 25,15; 23,77; 22,06; ; 16,31; 16,07; 15,98.

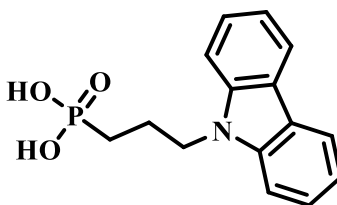
Apskaičiuota, %: C, 72,83; H, 9,55; N, 2,65, $\text{C}_{32}\text{H}_{50}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta, %: C 72,79; H 9,62; N 2,47.

2.1.2. Esterio hidrolizės reakcijos



Bendroji sintezė: Fosforo rūgšties esteris ištirpinamas dioksane argono aplinkoje. Sulašinamas bromotrimetilsilanas. Po paros, įvykus įpilama metanolio ir paliekama 3 valandoms.



[3-(9H-karbazol-9-il)propil]fosfono rūgštis (11) (3PACz)

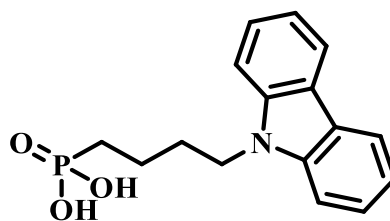
Junginys **6** (0,59 g, 1,71 mmol) ištirpinamas sausame dioksane (20 ml) ir sulašinamas $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$. (3 ml). Reakcija vykdyta argono aplinkoje, kambario temperatūroje. Reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija: *n*-heksanas:acetonas 1:4) dalis tirpiklio nudistiliuojama sumažintame slėgyje. Į reakcijos mišinį lašinamas distiliuotas vanduo, kol tirpalas susidrumsčia ir susidaro nuosėdos, kurios vėliau nufiltruojamos ir praplaunamo izopropanoliu. Gauta 0,38 g (77 %) baltų miltelių.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,15 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H, 4,5 Cz); 7,65 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz); 7,45 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,20 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,48 (t, $J = 6,8$ Hz, 2H, alif N-CH₂); 2,08–1,88 (m, 2H, alif -CH₂-); 1,57 (m, 2H, alif P-CH₂).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,99; 125,71; 122,03; 120,29; 118,73; 109,31; 42,46 (d, $J = 17,2$ Hz, N-CH₂); 25,02 (d, $J = 137,3$ Hz, CH₂), 22,66 (d, $J = 4,4$ Hz, P-CH₂)

Apskaičiuota, %: C, 62,28; H, 5,58; N, 4,84, $\text{C}_{15}\text{H}_{16}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta, %: C, 62,16; H, 5,43; N, 4,78



[4-(9H-karbazol-9-il)butil]fosfono rūgštis (12) (4PACz)

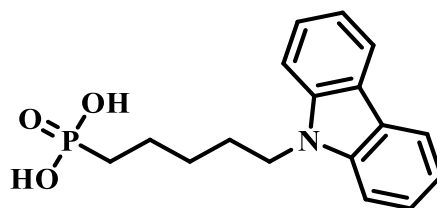
Junginys **7** (1 g 2,78 mmol) ištirpinamas sausame 1,4-dioksane (30 ml), sulašinamas $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (3 ml). Reakcija vykdoma argono aplinkoje, kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas 4:1) įpilama metanolio ir paliekama 3 val. Tirpiklio perteklius pašalinamas distiliuojant vakuuminiu rotaciniu garintuvu. Lašinamas distiliuotas vanduo, kol tirpalas susidrumsčia. Gautas produktas filtruojamas ir perplaunamas izopropanoliu. Gauta 0,68 g (81 %) baltos kietos medžiagos.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz, 2H 4,5 Cz); 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz, 2H, 1,8 Cz), 7,44 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H, 2,7 Cz); 7,18 (t, $J = 7,4$ Hz, 2H, 3,6 Cz); 4,36 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, alif., CH_2); 1,74 (kv, $J = 7,2$ Hz, 2H alif., CH_2); 1,51–1,36 (m, 4H alif., 2 x CH_2).

^{13}C BMR (101 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$): δ 140,2; 125,9; 122,2; 120,4; 118,8; 109,5; 42,2; 29,9; 29,7; 28,3; 26,9; 20,72; 20,67.

Apskaičiuota, %: C, 63,36; H, 5,98; N, 4,62, $\text{C}_{16}\text{H}_{18}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta %: C 63,25, H 6,11, N 4,54.



[5-(9H-karbazol-9-il)pentil]fosfono rūgštis (13) (5PACz)

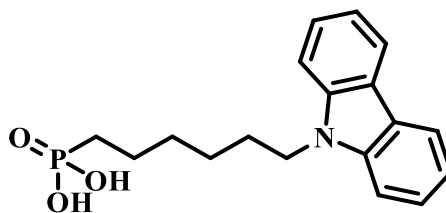
Junginys **8** (0,4 g 1,07 mmol) ištirpinamas dioksane (20 ml), sulašinamas $\text{Si}(\text{CH}_3)_3\text{Br}$ (1,2 ml). Reakcija vykdoma argono aplinkoje. Po 24 val. reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas 20:5) įpilama metanolio ir paliekama 3 val. Atliekama ekstrakcija etilacetatu ir tetrahidrofuranu. Tirpiklis pašalinamas distiliuojant rotaciniu garintuvu, gautas organinis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulfatu. Gautos nuosėdos ištirpinamos tetrahidrofurane ir sodinamos į etanolį. Gauta 0,27 g (79 %) baltos spalvos miltelių.

^1H BMR (400 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,14 (d, $J = 7,7$ Hz; 2H, 4,5 Cz); 7,58 (d, $J = 8,2$ Hz; 2H, 1,8 Cz); 7,44 (t, $J = 7,6$ Hz; 2H, 2,7 Cz); 7,19 (t, $J = 7,4$ Hz; 2H 3,6 Cz); 4,41–4,32 (m, 2H, alif. CH_2); 1,81–1,70 (m, 2H, alif. CH_2); 1,58–1,31 (m; 6H, alif. 3 x CH_2),

^{13}C BMR (101 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,94; 125,67; 122,02; 120,27; 118,63; 109,18; 67,03; 59,76; 42,11; 28,14; 22,55.

Apskaičiuota, %: C, 64,35; H, 6,35; N, 4,41, C₁₇H₂₀NO₃P

Rasta, %: C 63,25; H 6,11; N 4,54.



[6-(9H-karbazol-9-il)heksil]fosfono rūgštis (14) (6PACz)

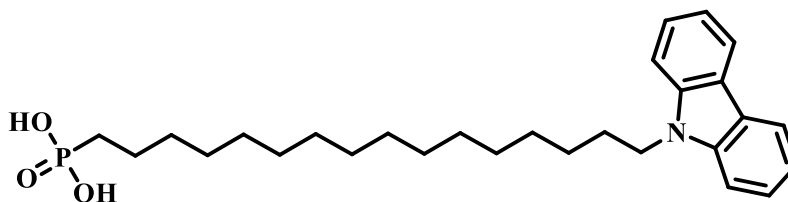
Junginys **9** (0,6 g, 3,61 mmol) ištirpinamas sausame 1,4-dioksane (30 ml), sulašinamas Si(CH₃)₃Br (2,7 ml). Reakcija vykdoma argono aplinkoje, kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijai pasibaigus (plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas 4:1) įpilama metanolio ir paliekama 3 val. Tirpiklio perteklius pašalinamas distiliuojant. Lašinamas distiliuotas vanduo, kol tirpalas susidrumsčia. Gautas produktas filtruojamas ir perplaunamas izopropanoliu. Gauta 0,38 (74 %) baltos kietos medžiagos.

¹H BMR (400 MHz, (CD₃)₂SO): δ 8,15 (d, J = 7,7 Hz, 2H, 4,5 Cz), 7,59 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,45 (t, J = 7,6 Hz, 2H, 2,7 Cz), 7,19 (t, J = 7,4 Hz, 2H, 3,6 Cz), 4,37 (t, J = 7,1 Hz, 2H, CH₂), 1,75 (q, J = 7,2 Hz, 2H, CH₂), 1,52–1,20 (m, 8H, 4 x CH₂).

¹³C BMR (101 MHz, (CD₃)₂SO): δ 140,0; 125,7; 122,0; 120,3; 118,6; 109,2; 42,2; 29,80; 29,64; 28,34; 28,10; 26,75; 26,15; 22,69; 22,64.

Apskaičiuota, %: C 65,25, H 6,69, N 4,23, C₁₈H₂₂NO₃P

Rasta, %: C 65,40, H 6,62, N 4,17.



[16-(9H-karbazol-9-il)dekaheksil]fosfono rūgštis (15) (16PACz)

Junginys **10** (0,9 g, 1,71 mol) ištirpinamas dioksane (30 ml), sulašinamas SiCH₃)₃Br (3 ml). Reakcija vykdoma argono aplinkoje, kambario temperatūroje. Po 24 val. reakcijai pasibaigus (acetonas:*n*-heksanas 4:1) įpilama metanolio ir paliekama 3 val. Atliekama ekstrakcija etilacetatu ir tetrahidrofuranu. Organnis sluoksnis džiovinamas bevandeniu natrio sulatu, tirpiklis pašalinamas distiliuojant rotaciniu garintuvu. Gautos nuosėdos ištirpinamos tetrahidrofurane ir sodinamos į etanolį. Gauta 0,2 g (25 %) baltos spalvos miltelių

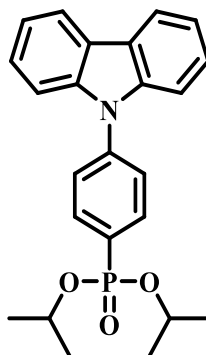
¹H BMR (400 MHz; (CD₃)₂SO) δ 8,14 (d; J = 7,7 Hz; 2H; 4,5 Cz); 7,58 (d; J = 8,2 Hz; 2H; 1,8 Cz); 7,44 (t; J = 7,6 Hz; 2H; 2,7 Cz); 7,18 (t; J = 7,4 Hz; 2H; 3,6 Cz); 4,38 (t; J = 7,0 Hz; 2H; N-CH₂); 1,75 (m; 2H; alif, CH₂); 1,59–1,38 (m; 4H; alif, 2 x CH₂); 1,34–1,11 (m; 24H; alif, 12 x CH₂).

^{13}C BMR (101 MHz; $\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 139,97; 125,61; 121,99; 120,24; 118,58; 109,21; 79,33; 42,17; 30,69; 29,03; 29,01; 28,99; 28,94; 28,89; 28,88; 28,87; 28,72; 28,60; 28,44; 28,32; 26,44; 22,75.

Apskaičiuota, %: C 71,31; H 8,98; N 2,97 $\text{C}_{28}\text{H}_{42}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta, %: C 71,29; H 8,89; N 2,85.

2.1.3. Junginių, turinčių fenilo fragmentą, sintezė



Diizopropil(4-(9H-karbazol-9-il)fenil)fosfonatas (16)

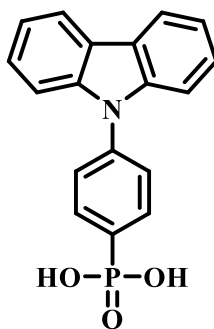
Argono aplinkoje 9H-karbazolas (1,5 g, 4,6 mmol) ištirpinamas trietilamine (3,8 ml, 5,1 mmol). Pridedama tetrakis(trifenilfosfino)paladžio (0) (0,14 g, 0,12 mmol) ir sulašinamas diizopropilfosfitas (0,85 g, 5,1 mmol). Po 4 val. (plonasluoksne chromatografija, acetonas: *n*-heksanas 7:18) į reakcijos mišinį įpilama 60 ml eterio ir reakcijos mišinys nufiltruojamas per celitą. Gelsvos spalvos filtratas nudistiliuojamas sumažintame slėgyje, produktas gryninamas koloneline chromatografija (eliuentas: acetonas:*n*-heksanas 1:4). Gaunama 1,59 g (84 %) baltų kristalų.

^1H BMR (400 MHz, $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 8,26 (d, $J = 7,8$ Hz, 2H); 7,99 (dd, $J = 12,7, 8,3$ Hz, 2H); 7,82 (dd, $J = 8,2, 3,2$ Hz, 2H); 7,53–7,41 (m, 4H); 7,32 (t, $J = 7,2$ Hz, 2H); 4,75–4,58 (m, 2H); 1,34 (d, $J = 6,2$ Hz, 6H); 1,26 (d, $J = 6,2$ Hz, 6H)

^{13}C BMR (101 MHz; $(\text{CD}_3)_2\text{SO}$) δ 140,32; 139,55; 133,24; 129,52; 126,46; 126,29; 123,09; 120,64; 120,59; 109,76; 70,49; 23,81; 23,70.

Apskaičiuota, %: C, 70,75; H, 6,43; N, 3,44 $\text{C}_{24}\text{H}_{26}\text{NO}_3\text{P}$

Rasta, %: C 70,82; H 6,52; N 3,48.



4-(9*H*-karbazol-9-il)fenil fosfono rūgštis (17) (PhPACz)

Junginys **16** (0,5 g, 1,21 mmol) ištirpintas 1,4-dioksane (12 ml) argono aplinkoje. Sulašinamas bromtrimetilsilanas (1,85 ml, 12,1 mmol). Po 24 val. (plonasluoksni chromatografija, acetonas: *n*-heksanas 4:1) įpilama metanolio ir paliekama 3 val. Lašinamas distiliuotas vanduo į tirpalą, kol jis nustoja drumstis. Paliekama 24 val. 4 °C temperatūroje. Gauta medžiaga nufiltruojama ir perplaunama izopropanoliu. Gauta 0,31 g (79 %) baltų kristalų.

¹H BMR (400 MHz, (CD₃)₂SO) δ 8,26 (d, *J* = 7,7 Hz; 2H); 7,98 (t, *J* = 8,6 Hz; 2H); 7,76 (t, *J* = 8,7 Hz; 2H); 7,50-7,39 (m, 4H); 7,26-7,36 (m, 2H)

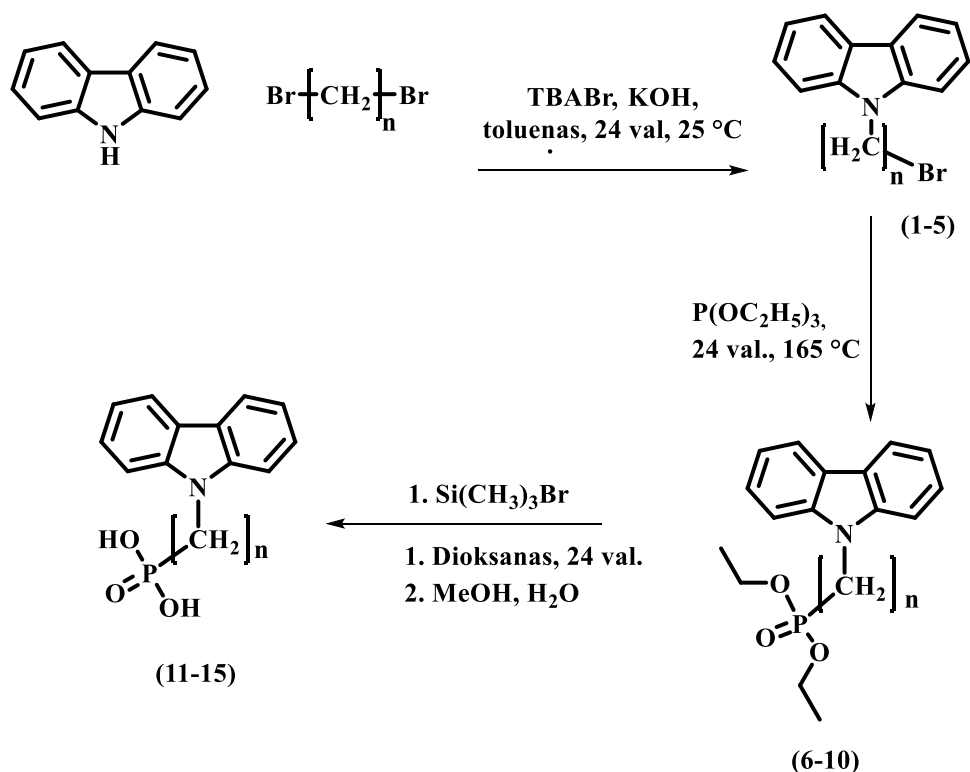
¹³C BMR (101 MHz; CD₃)₂SO) δ 139,75; 139,66; 132,98; 132,47; 126,41; 126,14; 122,98; 120,62; 120,41; 109,71.

Apskaičiuota, %: C 66,87; H 4,37; N 4,33, C₁₈H₁₄NO₃P

Rasta, %: C 66,96; H 4,43; N 4,28.

3. Tyrimų rezultatai ir jų aptarimas

Atlikus literatūros apžvalgą buvo nustatyta, kad monosluoksniai, turintys karbazolilo chromoforą, yra perspektyvūs taikymui PSE. Taikant 2PACz medžiaga, kaip modelinę struktūrą, buvo siekiama susintetinti panašios struktūros junginius, besiskiriančius jungiančiuoju fragmentu. Šio projekto metu susintetintos medžiagos, turinčios karbazolilo fragmentą ir fosfono rūgšties inkarinę grupę. Junginiai tarpusavyje skiriasi jungiamuoju fragmentu tarp karbazolo azoto ir fosfono rūgšties fosforo atomo. Naujų junginių, turinčių skirtingo ilgio alifatinės grandinės, sintezės schema pateikiama žemiau (žr. 3.1 pav.)

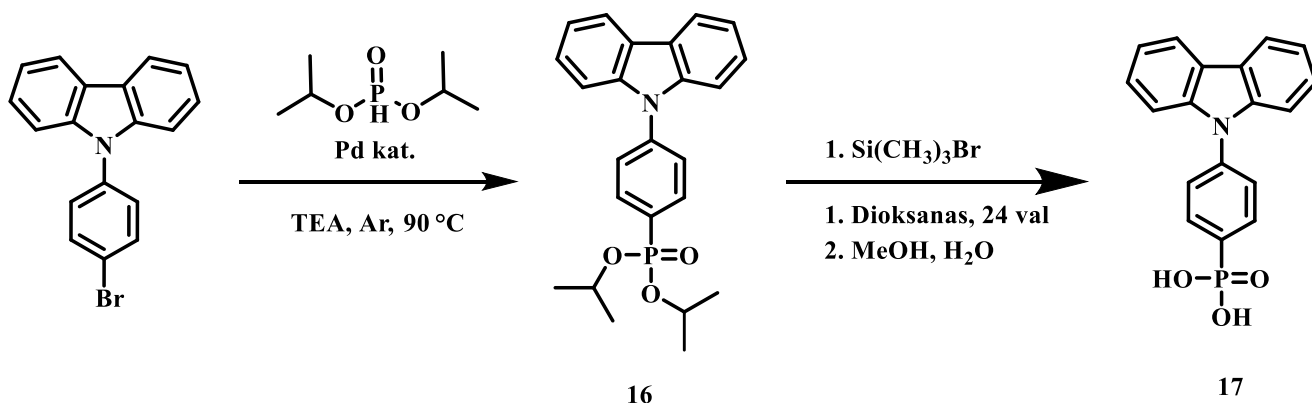


3.1 pav. Junginių, su skirtingu alifatinium fragmentu, sintezės schema

Pirmoje sintezės stadijoje 9H-karbazolas ištirpinamas toluene ir alkilinamas skirtingo ilgio dibromalkanais. Norint sumažinti junginio, turinčio prisijungusius du karbazolo chromoforus, susidarymo tikimybę yra naudojamas dibromalkano perteklius. Antroje stadijoje atliekama Arbūzovo reakcija, kurios metu alkilintas junginys veikiamas trietilfosfito pertekliumi, mišinio virimo temperatūroje. Susidarę esteriai gryninami kolonelinės chromatografijos būdu ir gaunami skysti esteriai. Paskutinėje stadijoje atliekama nukleofilinė esterio hidrolizė panaudojant bromtrimetilsilaną. Reakcijai įvykus, junginiai išsodinami lašinant distiliuotą vandenį į reakcijos mišinį. Mišinį nufiltravus ir perplovus izopropanoliu, gaunami balti miltelių pavidalo junginiai, kuriems papildomas gryninimas nėra taikomas.

Tokiu būdu buvo gauti junginiai su skirtingo ilgio jungiančiu alifatinium fragmentu. Ilgiausias alifatinis fragmentas sudarytas iš šešiolikos anglių grandinės (**16PACz**), tačiau dėl prasto tirpumo tolimesniuose tyrimuose nėra lyginamas su trumpesnius jungiamuosius fragmentus turinčiais junginiais.

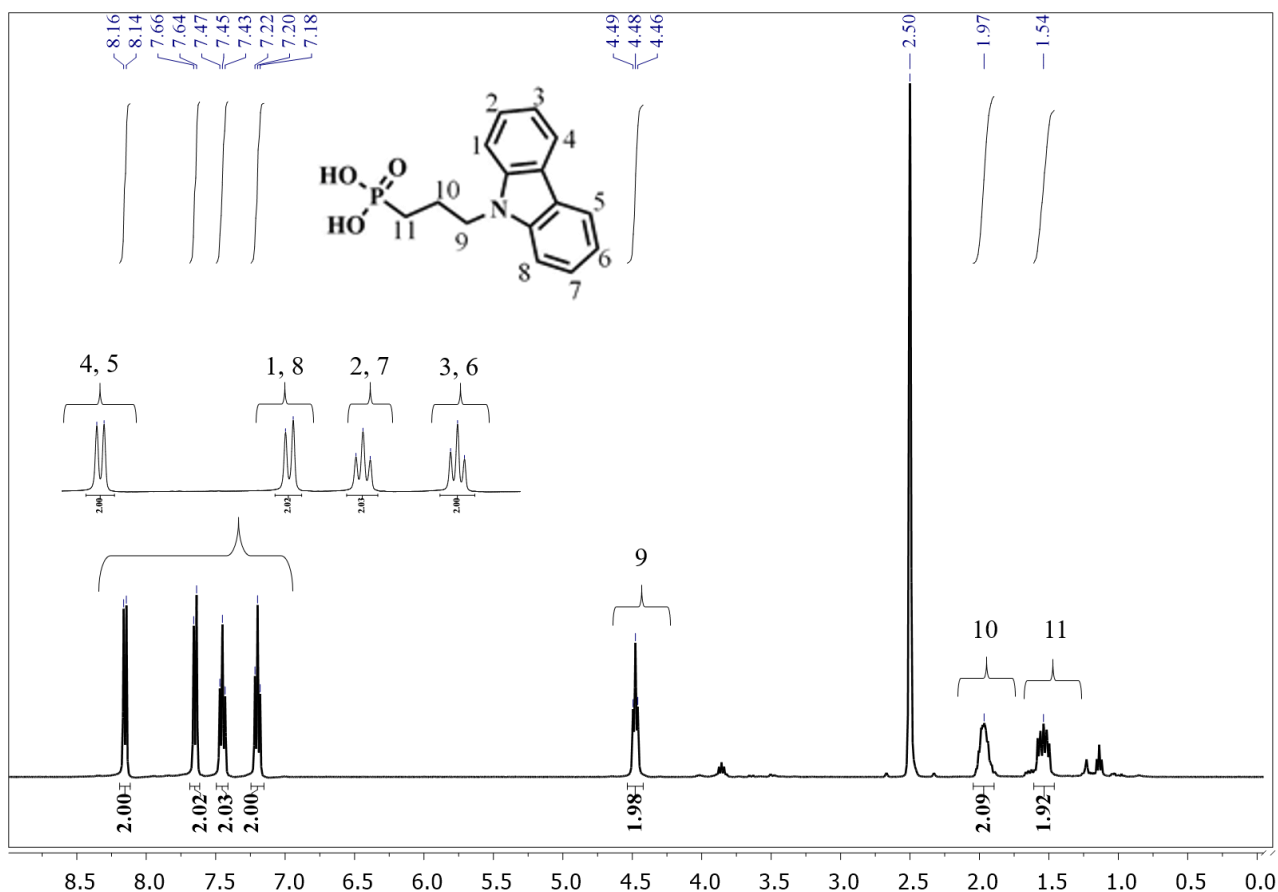
Kadangi ilginat alifatinį fragmentą yra didinamas izoliuojantis fragmentas, buvo nuspręsta palyginimui įterpti aromatinį fragmentą tarp karbazolo ir fosfono rūgšties inkarinės grupės. Dėl dalinės konjugacijos tarp karbazolo ir fenilo pakaito buvo tikimasi, kad krūvininkų judėjimas fosfono rūgštimi galėtų tapti efektyvesnis. Junginio sintezės schema pateikiama 3.2 paveikslėlyje.



3.2 pav. Junginio, su aromatinium fragmentu, sintezės schema

Tikslinis produktas **17** gaunamas per dvi stadijas, pradedant nuo komercinių junginių. Pirmosios stadijos metu vykdoma *Hirao coupling* reakcija [37]. Reakcijos metu 9-(4-bromfenil)karbazolas veikiamas diizopropilfosfitu argono aplinkoje naudojant paladžio katalizatorių. Antrosios stadijos metu susidaręs esteris hidrolizuojamas bromtrimetilsilanu. Junginys išsodinamas į reakcijos mišinį lašinant distiliuotą vandenį ir reakcijos mišinį paliekant parą 4 °C temperatūroje. Gauti balti kristalai nufiltruojami, perplaunami izoprapanoliu. Papildomas gryninimas medžiagai nėra taikomas.

Gautų junginių struktūros patvirtintos elementinės analizės ir branduolių magnetinio rezonanso metodais. Atkreiptinas dėmesys, jog junginių, turinčių esterio funkcines grupes, spektruose matomas signalo skaidymas į dubletus, dėl sąveikos su fosforo atomu. Toliau pateikiamas vieno iš tikslinių junginių ¹H BMR spektras.



3.3 pav. 3PACz ¹H BMR spektras

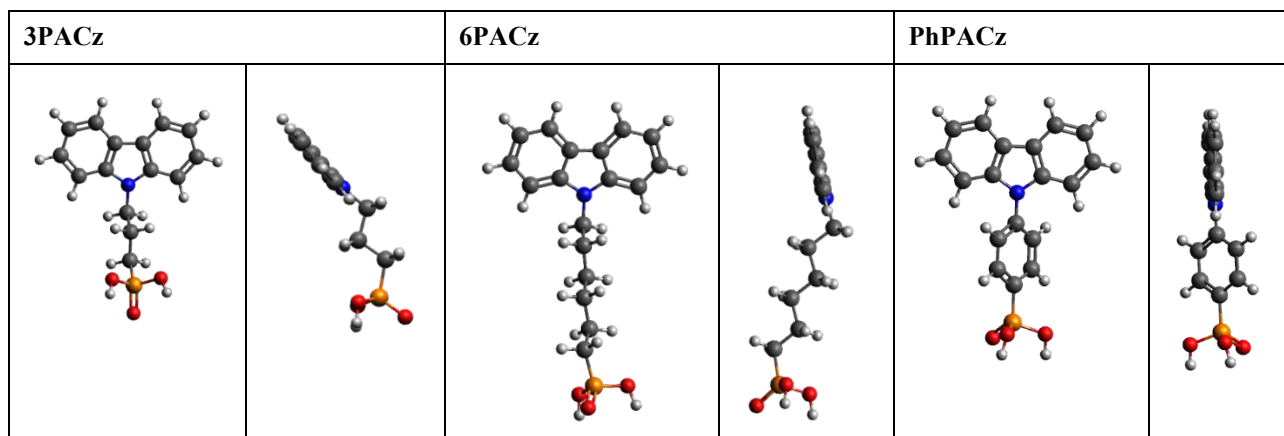
Prieš atliekant tyrimą, junginys ištirpintas deuteriuotame dimetilsulfoksido, kurio signalas matomas ties 2,5 m. d. Ties 1,54 m. d. matomas multiplėtas vaizduoja CH₂ grupės, pažymėtos 11, protonų signalus. Ties 1,97 esantis multiplėtas vaizduoja 10 CH₂ grupės protonų signalus. Ties 4,48 m. d. triplėtas priskiriamas arčiausiai 9H-karbazolilo chromoforo azoto atomo esančios CH₂ grupės protonams. 8,16–7,18 m. d. intervale fiksuojami karbazolilo fragmento protonų signalai. Triplėtai ties 7,22–7,18 m. d. ir 7,47–7,43 m. d. atitinkamai priklauso vandeniliams, esantiems 3, 6 ir 2, 7 padėtyse. Dublėtas ties 7,66–7,64 m. d. nurodo vandenilius esančius arčiausiai azoto atomo, 1 ir 8 padėtyse. Dublėtas ties 8,16–8,14 m. d. vaizduoja 4, 5 – padėtyse esančius vandenilius.

Kitų galutinių junginių, su skirtingomis alifatinėmis grandinėėmis, spektriniai signalai atitinka pateikto junginio signalus.

3.1. Molekulių geometrija

Siekiant įvertinti jungiančio fragmento įtaką molekulių geometrijai, junginių struktūros buvo optimizuotos pasinaudojus tankio funkcionalo teorijos (DFT) skaičiavimais. 5 lentelėje pateikiamas grafinis vaizdas molekulių, turinčių nelyginį (**3PACz**) ir lyginį (**6PACz**) skaičių CH_2 fragmentų. DFT skaičiavimų metu nustatytas skirtingas chromoforo išsidėstymas, lyginant su inkariniu fragmentu, priklausantis nuo lyginio ar nelyginio anglies atomų skaičiaus grandinėje. Tai gali turėti įtakos karbazolilo chromoforo išsidėstymo kampui galutiniame monosluoksnyje, tačiau eksperimentiškai tai įvertinti yra sudėtinga. Verta atkreipti dėmesį, kad ant paviršiaus susiformavusio sluoksnio geometrija gali skirtis nuo teoriškai apskaičiuotos, dėl tokių faktorių kaip molekulių susipakavimas, inkarinės grupės sąveikos su substratu pobūdžio bei oksido paviršiaus nelygumo.

5 lentelė. DFT skaičiavimų rezultatai

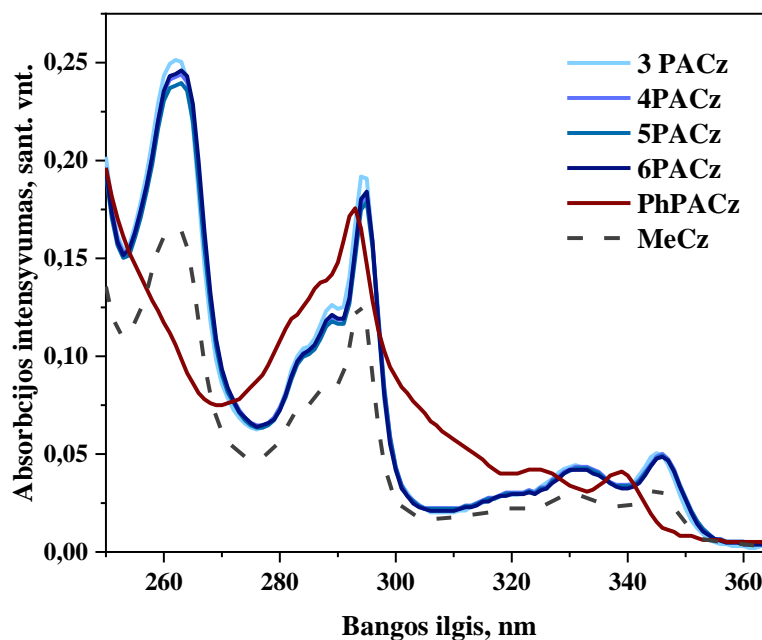


Panašiai chromoforas ir fosfono rūgšties funkcinė grupė yra išsidėstę ir kituose, alifatinę grandinę turinčiuose junginiuose, su lyginiu ar nelyginiu CH_2 fragmentų skaičiumi.

Įterpus aromatinį fragmentą tarp karbazolo ir fosfono rūgšties inkarinės grupės buvo tikimasi padidinti konjuguotą sistemą. Skaičiavimų rezultatai, nustatyta geometrinė struktūra, parodo galimą dalinę konjugaciją tarp fenilo ir karbazolilo fragmentų. Apie tai galima spręsti iš karbazolilo ir fenilo fragmentų tarpusavio išsidėstymo. Jei šie fragmentai būtų išsidėstę statmenai vienas kito atžvilgiu, tai reikštų, kad konjugacija nutrūksta. Šiuo atveju π orbitalės yra dalinai persidengusios ir tai leidžia tikėtis dalinės konjugacijos tarp fragmentų.

3.2. Optinės savybės

Norint charakterizuoti susintetintų junginių optines savybes, buvo užrašyti UV/RŠ ir FL spektrai. Iš UV/RŠ sugerties spektrų duomenų galima spręsti apie junginio konjuguotos sistemos dydį, nuo kurio priklauso krūvininkų transporto savybės organiniame puslaidininkyje. Kuo didesnė junginio konjuguotų dvigubų jungčių sistema, tuo spektras labiau pasislinkęs ilgesniųjų bangų link, t.y. stebimas bathochrominis poslinkis. Taip pat, gautus duomenis galima panaudoti junginio energetinių lygmenų apskaičiavime ir sužinoti optinės draustinės juostos dydį. Išmatuotos tirpalų absorbcijos vertės UV regione ir RŠ yra pateiktos 3.4 paveikslėlyje.

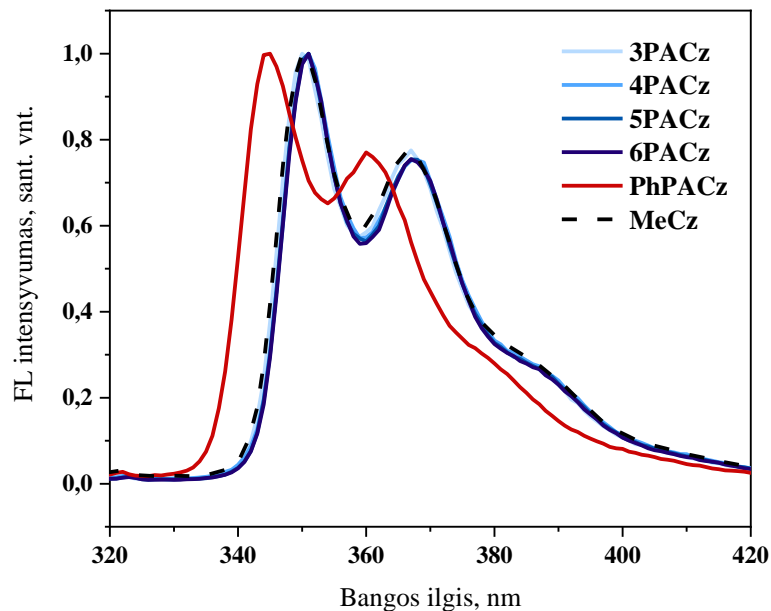


3.4 pav. Susintetintų junginių UV/RŠ absorbcijos kreivės (THF, $c = 10^{-4}$ mol/l)

Iš pateiktų duomenų galima matyti, kad junginių su skirtingo ilgio alifatinėmis grandinėmis sugerties maksimumai atitinka palyginimui parinkto junginio – metilkarbazolo (MeCz) sugerties spektrą, ir praktiškai nesiskiria tarpusavyje. Tai parodo, kad fosfono rūgšties inkarinė grupė ir jos atstumas iki chromoforo neturi pastebimo efekto medžiagų konjuguotai sistemai.

Junginių su skirtingomis alifatinėmis grandinėmis (**3PACz**, **4PACz**, **5PACz**, **6PACz**) sugerties spektruose matomi intensyvesni maksimumai ties 262 nm ir 294 nm. Žemesnės energijos spektro dalyje stebimi du sugerties maksimumai ties 332 nm ir 345 nm. Sugerties maksimumas ties 345 nm yra svarbus optinės draustinės juostos pločio nustatymui.

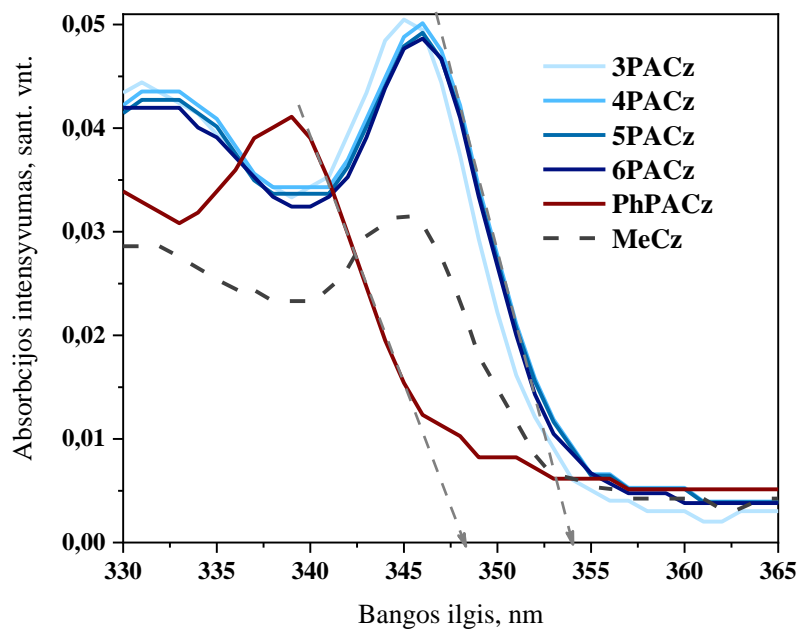
Junginys su fenilo pakaitu neturi maksimumo ties 262 nm ir matomas maksimumas ties 293 nm ir 339 nm. Pastarasis, lyginant su alifatinę grandinėle turinčiais junginiais, yra pasislinkęs trumpesniųjų bangų kryptimi (hipsochrominis poslinkis). Tai parodo, kad nepaisant papildomo aromatinio žiedo atsiradimo, konjuguotos sistemos padidėjimas nėra pastebimas ir junginiui sužadinti bus reikalaujama daugiau energijos dėl platesnės draustinės juostos.



3.5 pav. Susintetintų junginių FL emisijos kreivės (THF, $c = 10^{-5}$ mol/l)

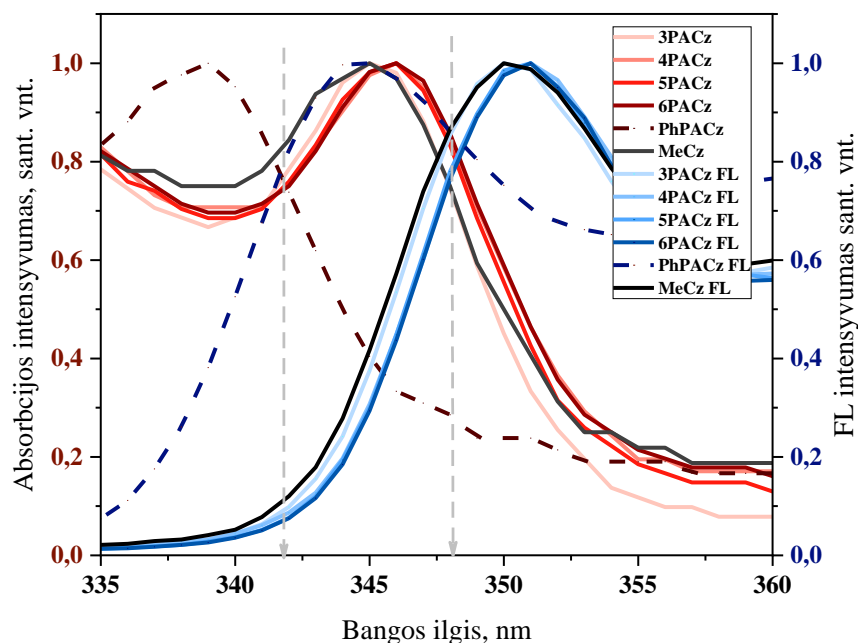
Junginių su skirtingomis alifatinėmis grandinėėmis ir MeCz emisijos maksimumai yra ties 350 nm ir 367 nm, fenilo pakaitą turinčio junginio ties 345 nm ir 360 nm. Maksimumai ties 350 nm ir 345 nm panaudojami optinės draustinės juostos skaičiavimams.

Pasitelkiant junginio absorbcijos UV/RŠ ir emisijos spektrus buvo nustatytos optinės draustinės juostos pločio vertės [36]. Pirmuoju būdu skaičiuojama remiantis tik absorbcijos spektro duomenimis. Brėžiamos liestinės, kurių sankirta su x ašimi yra ieškomas dydis.



3.6 pav. Susintetintų junginių absorbcijos spektras, optinės draustinės juostos skaičiavimas

Taip pat optinės draustinės juostos reikšmės galima gauti naudojant normalizuotus absorbcijos ir emisijos spektrus. Naudojamas grafikas pateiktas 3.7 paveikslėlyje.



3.7 pav. Susintetintų junginių absorbcijos ir emisijos spektrai

Iš grafikų nustatomos bangos ilgių reikšmės perskaičiuojamos panaudojant formulę:

$$E_g = h \cdot \frac{c}{\lambda} \approx \frac{1240}{\lambda(\text{nm})} \quad (1)$$

Kur E_g – draustinės juostos plotis, h – Planko konstanta, c – šviesos greitis vakume, λ – bangos ilgis nm.

Gautos draustinių juostų dydžių vertės pateiktos 6 lentelėje.

6 lentelė. Apskaičiuotos optinių draustinių juostų vertės

	Iš absorbcijos spektro		Iš absorbcijos ir emisijos spektrų	
	λ, nm	E_g, eV	λ, nm	E_g, eV
Alifatiniai junginiai*	354,0	3,50	348,0	3,56
PhPACz	348,0	3,56	342,0	3,62
MeCz	353,5	3,51	347,5	3,57

*3PACz, 4PACz, 5PACz, 6PACz

Skirtingais metodais nustatomos junginių draustinės juostos pločio vertės tarpusavyje skiriasi per 0,06 eV. Gautos vertės yra artimos junginio 2PACz draustinės juostos pločiui (3,5 eV). Žinant draustinės juostos lygmenis ir HOMO lygmenį, nustatytą remiantis jonizacijos potencialo matavimais, galima apskaičiuoti LUMO lygmenį (skaičiavimo rezultatai pateikiami 3.4 skyrelyje)

3.3. Susintetintų junginių terminės savybės

Terminės junginių savybės yra svarbios jų sluoksnio formavimo būdo parinkimui ir stabilumui SE. Terminės savybės nustatomos terminės gravimetrijos analizės (TGA) ir diferencinės skenuojamosios kalorimetrijos (DSK) metodais. Matavimų rezultatai pateikiami 7 lentelėje.

7 lentelė. Junginių terminės savybės

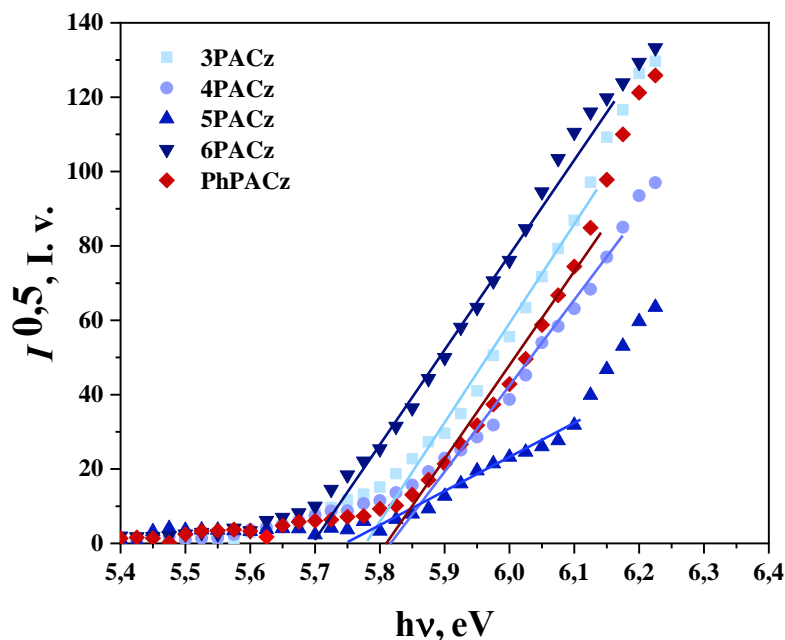
Junginys	t_{lyd} [°C]	t_{st} [°C]	t_{dest} [°C]
2PACz ^[4]	231	–	–
3PACz	159	38	293
4PACz	163	45	217
5PACz	155	50	288
6PACz	155	27	230
PhPACz	94	35	159

t_{lyd} – lydymosi temperatūra, nustatoma DSK metodu, t_{st} – stiklėjimo temperatūra, nustatoma DSK metodu, t_{dest} – junginio destrukcijos temperatūra fiksuojama, kai junginys praranda 5 % masės, nustatoma TGA metodu.

Junginio, turinčio fenilo pakaitą, lydymosi temperatūra mažesnė, nei junginių su skirtingo ilgio alifatinėmis grandinėmis. Atitinkamai lydymosi temperatūra mažesnė junginio turinčio fenilo pakaitą. Susintetintiems junginiams nustatytos žemos t_{st} temperatūros. Žemas stiklėjimo temperatūras turintys junginiai įprastai sunkiau pritaikomi SE. Tačiau, stiklėjimo temperatūra yra savybė, kuri aktualesnė apibūdinant storesnius sluoksnius. Iš susintetintų medžiagų formuojami monosluoksniai, todėl žemesnė t_{st} neturėtų lemti prietaiso stabilumo. Iš TGA duomenų matyti, jog medžiagos pasižymi pakankamu terminiu stabilumu, ir visų medžiagų t_{dest} viršija praktiškai pasiekiamas SE temperatūras eksploataavimo metu (~80 °C) bei temperatūras naudojamas perovskito sluoksnio formavimui (100 °C).

3.4. Energetinės savybės

Vieni iš parametru, svarbių charakterizuojant STM, yra energetinių lygmenų vertės. Medžiagų HOMO energetinio lygmens vertė gali būti įvertinta atliekant jonizacijos potencialo (I_p) matavimus. Vėliau, pasinaudojant anksčiau nustatytais E_g vertėmis, galima apskaičiuoti LUMO energetinių lygmenų vertes.



3.8 pav. Susintetintų junginių jonizacijos potencialo vertės

Iš grafiko nustatytos I_p vertės pateikiamos 8 lentelėje.

8 lentelė. Susintetintų junginių jonizacijos potencialo vertės ir LUMO skaičiavimo rezultatai

	$-I_p$, HOMO (eV)	LUMO, apskaičiuotas (eV)
2PACz [4]	-5,60	-2,10
3PACz	-5,78	-2,22
4PACz	-5,83	-2,27
5PACz	-5,75	-2,19
6PACz	-5,70	-2,14
PhPACz	-5,82	-2,20

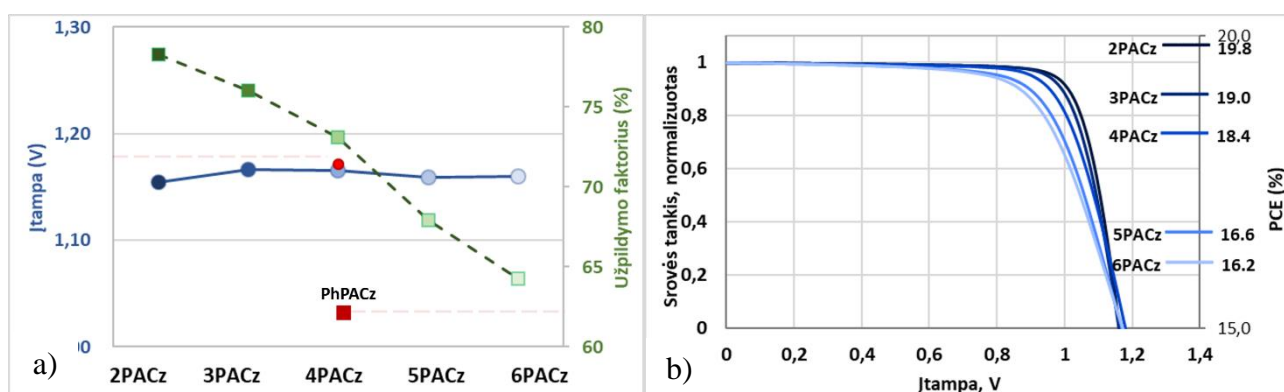
Iš pateiktų duomenų matoma, jog visų naujų medžiagų I_p vertės yra nuo 5,70 eV iki 5,83 eV. Tai parodo, kad šių medžiagų HOMO lygmuo yra nulemiamas chromoforo ir nepriklauso nuo jungiamojo fragmento ilgio. Gautos HOMO vertės yra neįprastos PSE (dažniausiai minimos vertės yra tarp 5,0–5,4 eV) [16]. Dėl aukštesnių HOMO lygmenų, gali būti sutrikdytas skylių perėjimas iš perovskito į STM sluoksnį. Tačiau ankstesniuose tyrimuose panaši energetinių lygmenų vertė buvo nustatyta ir 2PACz medžiagai, turinčiai tokį pat chromoforą bei pasižyminčiai aukštu efektyvumu PSE [4]. Aukštas našumas, nepaisant žemesnės HOMO vertės, gali būti susijęs su perovskito/monosluoksnio kontakto įtaka energetinių lygmenų vertėms. Dėl šios sąveikos tampa

įmanoma efektyvi skylių pernaša iš šviesą sugeriančio sluoksnio į STM. Taip pat, aukštas šių medžiagų LUMO lygmuo turėtų užtikrinti efektyvų elektronų blokavimą, dėl šios priežasties sumažėja krūvininkų rekombinacijos rizika.

3.5. Matavimai sluoksniuose

Tolimesniuose tyrimuose PSE susintetintos medžiagos buvo naudojamos kaip monosluoksniai ant oksido paviršiaus. Pirmiausia, monosluoksnio susidarymas buvo įrodytas atliekant drėkinimo kampo matavimus. Buvo nustatyta, kad distiliuoto vandens lašo drėkinimo kampas ant nemodifikuoto stiklo paviršiaus yra apie 50 laipsnių. Tuo tarpu po modifikavimo, atlikto įmerkiant 24 val. stiklo substratus į 0,01 M koncentracijos monosluoksnio tirpalus izopropanolyje, atkaitinant juos 100 °C temperatūroje bei papildomai perplaunant izopropanoliu, drėkinimo kampas padidėjo iki 68-74 laipsnių

Siekiant ištirti gautų junginių struktūros įtaka PSE našumui, Helmholco centre buvo pagaminti ir išmatuoti p-i-n architektūros PSE, su monosluoksniais kaip STM. Gautų duomenų analizė pateikiama žemiau esančiuose grafikuose ir lentelėje. Norint palyginti rezultatus su žinoma medžiaga, pateikiamas rezultatas su komerciniu junginiu 2PACz. Šio junginio alifatinė grandinė sudaryta iš dviejų CH₂ fragmentų. Kadangi J_{sc} vertės tarp SE su monosluoksniais, turinčiais 3–6 CH₂ ir fenilo fragmentus skiriasi nežymiai (±2,5 %), o iš ankstesnių tyrimų yra žinoma, kad srovės tankis beveik nepriklauso nuo naudojamos medžiagos, ir skirtumai yra labiau nulemiami variacijų perovskitiniame sluoksnyje, J-V rezultatai grafike pateikiami normalizavus J_{sc} (žr. 3.9 pav.)



3.9 pav. PSE su naujais junginiais (a) J-V kreivės ir (b) V_{oc} ir FF priklausomybė nuo jungiančio fragmento ilgio

Kaip ir tikėtasi, nepaisant aukštų I_p verčių, visi susintetinti junginiai pasižymėjo >10 % efektyvumu PSE. Iš pateiktų duomenų matyti, jog alifatinės grandinės turinčių junginių V_{oc} vertės praktiškai nepriklauso nuo jungiančio fragmento ir tik nežymiai skiriasi. Tai patvirtina prielaidą, kad V_{oc} yra nulemiamas chromoforo ir jo sąveikos su perovskito sluoksniu. Tuo tarpu FF nuosekliai mažėja ilgėjant alifatinei grandinei. Tai parodo, kad ilgėjant izoliuojančiam fragmentui krūvininkams vis sunkiau pasiekti elektroda.

10 lentelė. Junginių saulės elementų charakteristikos

	J_{sc} (mA/cm²)	V_{oc} (V)	FF (%)	PCE (%)
2PACz [4]	21,5	1,17	79	19,8
3PACz	20,7	1,16	78	19,0
4PACz	21,0	1,18	73	18,0
5PACz	20,8	1,17	69	16,6
6PACz	20,4	1,17	67	16,2
PhPACz	17,8	1,18	62	13,0

Tuo tarpu teigiamas efektas dėl aukštesnio sluoksnio tvarkingumo, esant ilgesnei alifatinei grandinėlei, neduoda pastebimo rezultato. Tai gali reikšti, kad net ir trumpiausią alifatinę grandinę turinčio junginio monosluoksnis yra pakankamai tvarkingai išsidėstęs indžio alavo oksido paviršiuje. Įdomu tai, kad ilgėjant jungiamajam fragmentui, stebimas beveik tiesinis FF mažėjimas, kas tolimesniuose darbuose gali padėti išsiaiškinti krūvininkų pernašos per monosluoksnį mechanizmą. Galiausiai, konjuguoto fenilo fragmento įvedimas nepagerino FF, kas patvirtina iš UV/RŠ matavimų gautą išvadą, kad nebuvo pasiekta efektyvios konjugacijos padidėjimo.

Išvados

1. Atlikus trijų pakopų sintezę, susintetintos skirtingo ilgio alifatinius jungiančius fragmentus tarp karbazolilo chromoforo ir fosfono inkarinės grupės turinčios medžiagos. Papildomai, siekiant įvertinti jungiamojo fragmento konjugacijos įtaką saulės elementų veikimui, per du sintetinius žingsnius gauta medžiaga su fenilo jungiamuoju fragmentu. Susintetintų junginių struktūros buvo patvirtintos ^1H ir ^{13}C BMR analizės metodais.
2. Nustatyta, kad susintetintų medžiagų jonizacijos potencialo vertės yra aukštesnės (nuo 5,70 eV iki 5,82 eV) nei yra įprasta laikyti optimaliomis vertėmis (5,0–5,4 eV). Nepaisant to, su visomis medžiagomis pasiektas >10 % efektyvumas, panaudojant jas kaip skylės transportuojančias medžiagas perovskitiniuose saulės elementuose.
3. Išanalizavus rezultatus, gautus iš perovskitinių saulės elementų matavimų, nustatyta, kad efektyvumas mažėja, ilgėjant alifatinei grandinei, dėl sumažėjusio užpildymo koeficiento. Gauti duomenis bus panaudoti siekiant išsiaiškinti skylės transportuojančio monosluoksnio veikimo principus bei atliekant tolimesnius struktūros optimizavimus.

Literatūros sąrašas

1. NREL efficiency chart, 2019 <https://www.nrel.gov/pv/assets/images/efficiency-chart.png>, [žiūrėta: 2021-05-20]
2. MAGOMEDOV, A. et al. Pyridination of hole transporting material in perovskite solar cells questions the long-term stability. *Journal of Materials Chemistry C* . 2018, 6(33), 8874–8878. ISSN 2050-7526 DOI:10.1039/C8TC02242A.
3. MAGOMEDOV, A. et al. Self-Assembled Hole Transporting Monolayer for Highly Efficient Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* . 2018, 8(32), 1801892. ISSN 16146832 DOI:10.1002/aenm.201801892.
4. AL-ASHOURI, A. et al. Conformal monolayer contacts with lossless interfaces for perovskite single junction and monolithic tandem solar cells. *Energy & Environmental Science* . 2019, 12(11), 3356–3369. ISSN 1754-5692 DOI:10.1039/C9EE02268F.
5. SHOCKLEY, W. - QUEISSER, H.J. Detailed Balance Limit of Efficiency of p-n Junction Solar Cells. *Journal of Applied Physics* . 1961, 32(3), 510–519. ISSN 0021-8979 DOI:10.1063/1.1736034
6. FRIEDRICH, J. Methods for Bulk Growth of Inorganic Crystals: Crystal Growth. Reference Module in Materials Science and Materials Engineering . [s.l.]: Elsevier, 2016. DOI:10.1016/B978-0-12-803581-8.01010-9.
7. GONG, J. et al. Cation engineering on lead iodide perovskites for stable and high-performance photovoltaic applications. *Journal of Energy Chemistry* . 2018, 27(4), 1017–1039. ISSN 20954956 DOI:10.1016/j.jechem.2017.12.005
8. KOJIMA, A. et al. Organometal Halide Perovskites as Visible-Light Sensitizers for Photovoltaic Cells. *Journal of the American Chemical Society* . 131(17), 6050–6051. ISSN 0002-7863. DOI:10.1021/ja809598r
9. BURSCHEKA, J. et al. Sequential deposition as a route to high-performance perovskite-sensitized solar cells. *Nature* . 2013, 499(7458), 316–319. ISSN 0028-0836 DOI:10.1038/nature12340.
10. HAMED, M.S.G. - MOLA, G.T. Mixed Halide Perovskite Solar Cells: Progress and Challenges. *Critical Reviews in Solid State and Materials Sciences* . 2020, 45(2), 85–112. ISSN 1040-8436 DOI:10.1080/10408436.2018.1549976.
11. SALIBA, M. et al. Cesium-containing triple cation perovskite solar cells: improved stability, reproducibility and high efficiency. *Energy & Environmental Science* . 2016, 9(6), 1989–1997. ISSN 1754-5692 DOI:10.1039/C5EE03874J.
12. HÖSEL, M. et al. Organic solar cells (OSCs). *Handbook of Organic Materials for Optical and (Opto)electronic Devices Elsevier*. 2013. p. 473–507. DOI:10.1533/9780857098764.3.473.
13. ANDREANI, L.C. et al. Silicon solar cells: toward the efficiency limits. *Advances in Physics: X* . 2019, 4(1), 1548305. ISSN 2374-6149 DOI:10.1080/23746149.2018.1548305.
14. Basic Characteristics and Characterization of Solar Cells. *Materials Concepts for Solar Cells* . [s.l.]: WORLD SCIENTIFIC (EUROPE), 2018. p. 3–43. DOI:10.1142/9781786344496_0001.
15. HUSSAIN, I. et al. Functional materials, device architecture, and flexibility of perovskite solar cell. *Emergent Materials* . 2018, 1(3–4), 133–154. ISSN 2522-5731 DOI:10.1007/s42247-018-0013-1.

16. ZHOU, W. et al. Less is More: Dopant-Free Hole Transporting Materials for High-Efficiency Perovskite Solar Cells. *Advanced Energy Materials* . 2018, 8(9), 1702512. ISSN 16146832 DOI:10.1002/aenm.201702512.
17. BING, J. et al. A Review on Halide Perovskite Film Formation by Sequential Solution Processing for Solar Cell Applications. *Energy Technology* . 2020, 8(4), 1901114. ISSN 2194-4288 DOI:10.1002/ente.201901114.
18. MOHAMAD, D.K. et al. Spray-Cast Multilayer Organometal Perovskite Solar Cells Fabricated in Air. *Advanced Energy Materials* . 2016, 6(22), 1600994. ISSN 16146832 DOI:10.1002/aenm.201600994.
19. FAURE, B. et al. Dispersion and surface functionalization of oxide nanoparticles for transparent photocatalytic and UV-protecting coatings and sunscreens. *Science and Technology of Advanced Materials* . 2013, 14(2), 023001. ISSN 1468-6996 DOI:10.1088/1468-6996/14/2/023001.
20. PINMALI, S.S. - HONG, C.K. p-i-n/n-i-p type planar hybrid structure of highly efficient perovskite solar cells towards improved air stability: synthetic strategies and the role of p-type hole transport layer (HTL) and n-type electron transport layer (ETL) metal oxides. *Nanoscale* . 2016, 8(20), 10528–10540. ISSN 2040-3364 DOI:10.1039/C6NR02276F.
21. LEE, K.-M. et al. Selection of anti-solvent and optimization of dropping volume for the preparation of large area sub-module perovskite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* . 2017, 172368–375. ISSN 09270248 DOI:10.1016/j.solmat.2017.08.010.
22. SAHLI, F. et al. Fully textured monolithic perovskite/silicon tandem solar cells with 25.2% power conversion efficiency. *Nature Materials* . 2018, 17(9), 820–826. ISSN 1476-1122 DOI:10.1038/s41563-018-0115-4.
23. JENA, A.K. et al. Halide Perovskite Photovoltaics: Background, Status, and Future Prospects. *Chemical Reviews* . 2019, 119(5), 3036–3103. ISSN 0009-2665 DOI:10.1021/acs.chemrev.8b00539.
24. MALINAUSKAS, T. et al. Enhancing Thermal Stability and Lifetime of Solid-State Dye-Sensitized Solar Cells via Molecular Engineering of the Hole-Transporting Material Spiro-OMeTAD. *ACS Applied Materials & Interfaces* . 2015, 7(21), 11107–11116. ISSN 1944-8244 DOI:10.1021/am5090385.
25. MEILLAUD, F. et al. Efficiency limits for single-junction and tandem solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells* . 2006, 90(18–19), 2952–2959. ISSN 09270248 DOI:10.1016/j.solmat.2006.06.002.
26. STOLTERFOHT, M. et al. Approaching the fill factor Shockley–Queisser limit in stable, dopant-free triple cation perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* . 2017, 10(6), 1530–1539. ISSN 1754-5692 DOI:10.1039/C7EE00899F.
27. PETROVIĆ, M. et al. Limitations of a polymer-based hole transporting layer for application in planar inverted perovskite solar cells. *Nanoscale Advances*. 2019, 1(8), 3107–3118. ISSN 2516-0230 DOI:10.1039/C9NA00246D.
28. KO, Y. et al. Investigation of Hole-Transporting Poly(triarylamine) on Aggregation and Charge Transport for Hysteresisless Scalable Planar Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces*. 2018, 10(14), 11633–11641. ISSN 1944-8244 DOI:10.1021/acsami.7b18745

29. YU, W. et al. Simple Is Best: A p -Phenylene Bridging Methoxydiphenylamine-Substituted Carbazole Hole Transporter for High-Performance Perovskite Solar Cells. *ACS Applied Materials & Interfaces* . 2019, 11(33), 30065–30071. ISSN 1944-8244 DOI:10.1021/acsami.9b06933.
30. ZHANG, J. et al. A simple and dopant-free hole-transporting material based on (2-ethylhexyl)-9 H -carbazole for efficient planar perovskite solar cells. *Journal of Materials Chemistry C* . 2017, 5(48), 12752–12757. ISSN 2050-7526 DOI:10.1039/C7TC03683C.
31. BENHATTAB, S. et al. Simply designed carbazole-based hole transporting materials for efficient perovskite solar cells. *Organic Electronics*. 2018, 5627–30. ISSN 15661199 DOI:10.1016/j.orgel.2017.12.031.
32. YALCIN, E. et al. Semiconductor self-assembled monolayers as selective contacts for efficient PIN perovskite solar cells. *Energy & Environmental Science* . 2019, 12(1), 230–237. ISSN 1754-5692 DOI:10.1039/C8EE01831F
33. BAO, W. et al. Carbazole nematic liquid crystals. *Liquid Crystals* . 2010, 37(10), 1289–1303. ISSN 0267-8292 DOI:10.1080/02678292.2010.504862.
34. DUBEY, M. et al. Structure and Order of Phosphonic Acid-Based Self-Assembled Monolayers on Si(100). *Langmuir* . 2010, 26(18), 14747–14754. ISSN 0743-7463 DOI:10.1021/la1021438.
35. SPORI, D.M. et al. Influence of Alkyl Chain Length on Phosphate Self-Assembled Monolayers. *Langmuir* . 2007, 23(15), 8053–8060. ISSN 0743-7463 DOI:10.1021/la700474v.
36. COSTA, J.C.S. et al. Optical band gaps of organic semiconductor materials. *Optical Materials* . 2016, 5851–60. ISSN 09253467 DOI:10.1016/j.optmat.2016.03.041.
37. BELABASSI, Y. et al. Revisiting the Hirao cross-coupling: improved synthesis of aryl and heteroaryl phosphonates. *Journal of Organometallic Chemistry* . 2008, 693(19), 3171–3178. ISSN 0022328X DOI:10.1016/j.jorganchem.2008.07.020.
38. HAN, G. et al. Toward Efficient and Stable Perovskite Photovoltaics with Fluorinated Phosphonate Salt Surface Passivation. *ACS Applied Energy Materials* . 2021, 4(3), 2716–2723. ISSN 2574-0962 DOI:10.1021/acsaem.1c00011.
39. LIN, Y. et al. Self-Assembled Monolayer Enables Hole Transport Layer-Free Organic Solar Cells with 18% Efficiency and Improved Operational Stability. *ACS Energy Letters* . 2020, 5(9), 2935–2944. ISSN 2380-8195 DOI:10.1021/acsenerylett.0c01421.

Publikacijų sąrašas

Straipsniai recenzuojamuose periodiniuose mokslo leidiniuose

1. RAKSTYS, K.; PAEK, S.; DREVILKAUSKAITE, A.; KANDA, H.; DASKEVICIUTE, S.; SHIBAYAMA, N.; DASKEVICIENE, M.; GRUODIS, A.; KAMARAUSKAS, E.; JANKAUSKAS, V.; GETAUTIS, V.; NAZEERUDDIN, M. K.. Carbazole-terminated isomeric hole transporting materials for perovskite solar cells. *ACS applied materials & interfaces*. Washington: American Chemical Society, 2020, 12(17), 19710-19717. ISSN 1944-8244 doi:10.1021/acsami.9b23495

Straipsniai, išsiųsti į recenzuojamus periodinius mokslo leidinius

1. IGAL L.; AL-ASHOURI, A.; MUSIIENKO, A.; HEMPEL, H.; MAGOMEDOV, A.; DREVILKAUSKAITE, A.; GETAUTIS, V.; MENZEL, D.; HINRICHS, K.; UNOLD, T.; ALBRECHT, S.; DITTRICH, T. Charge Transfer Rates and Electron Trapping at Buried Interfaces of Perovskite Solar Cells. *Joule*.

Mokslinių tyrimų, susijusių su projekto tema, rezultatų skelbimas konferencijose

1. DREVILKAUSKAITĖ, A.; et al. Karbazolo fragmentą turintys monosluoksniai perovskitiniams saulės elementams // Studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2021“ pranešimų medžiaga: respublikinė studentų mokslinė konferencija, 2021 05 14 Kaunas : Kauno technologijos universitetas. eISSN 2538-7332. 2021, p. 147
2. DREVILKAUSKAITĖ, A.; et al. Carbazole-based monolayers for perovskite solar cells // Open readings 2021: 64th international conference for students of physics and natural sciences, March 16-19, Vilnius, Lithuania Vilnius : Vilnius University Press, 2021. ISBN 9786090705902. p. 263.
3. DREVILKAUSKAITĖ, A. at al. Skylėms selektyvūs monosluoksniai skirti saulės elementams. Studentų moksliniai tyrimai 2019/2020: konferencijos pranešimų santraukos. Vilnius: Lietuvos mokslo taryba, 2020, p. 108-109. ISSN 2669-2074.
1. DREVILKAUSKAITĖ, A.; et al. Synthesis and investigation of the carbazole based phosphonic acids with different aliphatic linkers. In: Open Readings 2020: 63rd international conference for students of physics and natural sciences, March 17-20, Vilnius, Lithuania: abstract book. Vilnius: Vilnius University, 2020, P1-74, pp. 178-178. ISBN 9786090703779.

Kitų mokslinių tyrimų rezultatų skelbimas konferencijose

1. DREVILKAUSKAITĖ, A. et al. Synthesis and characterization of new V886 analogues: poster. In: Advanced materials and technologies: book of abstracts of the 21st international conference-school, 19-23 August 2019, Palanga, Lithuania. Kaunas: Kaunas University of Technology, 2019, P122, pp. 159-159. ISSN 1822-7759.
2. DREVILKAUSKAITĖ, A.; GETAUTIS, V. Naujų V886 analogų su didesniu kabazolilo chromoforų skaičiumi sintezė ir savybių tyrimas. In: Matematika ir gamtos mokslai: teorija ir taikymai: XVII studentų konferencijos pranešimų medžiaga = Mathematics and natural sciences: theory and applications: material of the 17th students' presentation conference. Bronė Narkevičienė (ats. redaktorė). Kaunas: KTU, 2019, pp. 24-25. eISSN 2669-056X.
3. DREVILKAUSKAITĖ, A.; GETAUTIS, V. Keturis papildomus karbazolilo chromoforus turinčių V886 analogų sintezė ir savybių tyrimas . In: Respublikinės studentų mokslinės konferencijos „Chemija ir cheminė technologija 2019“ pranešimų medžiaga = Proceedings of the national scientific students' conference "Chemistry and chemical technology“