

(11) Patento numeris: **6540** (51) Int. Cl. (2018.01): **H01L 51/00**
C07D 209/00

(21) Paraiškos numeris: **2016 515**

(22) Paraiškos padavimo data: **2016-09-19**

(41) Paraiškos paskelbimo data: **2018-03-26**

(45) Patento paskelbimo data: **2018-06-25**

(62) Paraiškos, iš kurios dokumentas išskirtas, numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos numeris: —

(86) Tarptautinės paraiškos padavimo data: —

(85) Nacionalinio PCT lygio procedūros pradžios data: —

(30) Prioritetas: —

(72) Išradėjas:

Vytautas GETAUTIS, LT
Marytė DAŠKEVIČIENĖ, LT
Tadas MALINAUSKAS, LT
Mohammad Khaja NAZEERUDDIN, CH
Sanghyun PAEK, KR
Kasparas RAKŠTYS, LT

(73) Patento savininkas:

Kauno technologijos universitetas, K. Donelaičio g. 73, LT-44249 Kaunas, LT
ECOLE POLYTECHNIQUE FEDERALE DE LAUSANNE (EPFL), EPFL-TTO EPFL
Innovation Park J, 1015 Lausanne, CH

(74) Patentinis patikėtinis/atstovas:

Reda ŽABOLIENĖ, Advokatų profesinė bendrija „Žabalienė ir partneriai
METIDA“, Verslo centras VERTAS, Gynėjų g. 16, LT-01109 Vilnius, LT

(54) Pavadinimas:

Skyles transportuojančios organinės molekulės, turinčios enamino grupių,
skirtos optoelektroniniams bei fotoelektroniniams prietaisams

(57) Referatas:

Šis išradimas susijęs su naujais skyles transportuojančiais junginiais, turinčiais enamino grupių, kurie gali būti apibūdinti kaip skyliniai puslaidininkiai. Išradimo junginiai yra skirti panaudoti organiniuose optoelektroniniuose bei fotoelektrocheminiuose prietaisuose kaip skyles transportuojančios medžiagos. Šis išradimas pateikia naujas skyles transportuojančias medžiagas, užtikrinančias aukštą perovskitinių, organiniais dažikliais ar metaloorganiniais dažikliais sensibilizuotų saulės elementų efektyvumą bei tinkamas panaudoti optoelektroniniams prietaisams, kaip pvz. organiniams šviesą išspinduliuojantiems diodams (OLED), efektyviems lauko tranzistoriams (FET).

Išradimo sritis

Išradimas priskiriamas naujiems skyles transportuojantiems junginiams, turintiems enamino grupių, kurie gali būti apibūdinti kaip skyliniai puslaidininkiai. Išradimo junginiai yra skirti panaudoti organiniuose optoelektroniniuose prietaisuose kaip skyles transportuojančios medžiagos. Konkrečiai šios medžiagos tinkamos fotovoltiniams prietaisams, ypač organiniams-neorganiniams (hibridiniams) perovskitiniams saulės elementams, turinės heterosandūros, dažikliais sensibilizuotiems, organiniams bei kietos būsenos saulės elementams. Šis išradimas taip pat sietinas su organinių skylinių puslaidininkių, jų sluoksnių bei optoelektroninių prietaisų gavimo metodu.

Išradimo technikos lygis

Pastaraisiais dešimtmečiais pasaulyje stebimas ypatingas susidomėjimas atsinaujinančiais energijos šaltiniais. Pats galingiausias jų – Saulė. Į mūsų planetą kiekvieną valandą Saulė išspinduliuoja tiek energijos, kiek žmonija sunaudoja per vienerius metus (G. Tamulaitis, G. Juška. Energiją taupančios puslaidininkinės technologijos. Vilnius: ProgreTus, 2008, p.p. 116-121. ISBN 9789955781134). Taigi, tinkamai išstobulinus saulės elementus (toliau – SE), būtų galima patenkinti visos žmonijos energijos poreikį. Naudojant trečios kartos fotovoltinius prietaisus Saulės energijos konvertavimas į elektros srovę sparčiai patobulėjo. Paprasta ir pigi gamybos technologija, medžiagų su įvairiomis savybėmis platus pasirinkimas išryškino fotovoltinių prietaisų, kuriuose naudojamas mezoporinis anodas, organinis/neorganinis šviesos absorbentas (dažiklis) bei kietos būsenos elektrolitas, privalumą.

Nors jau žinomi nuo XIX a. organiniai-neorganiniai (hibridiniai) perovskitai dėl jų unikalių fizikinių savybių šiuo metu susilaukė didžiulio dėmesio fotovoltinių bei optoelektroninių technologijų bei jų prietaisų kūrime (B. Saparov and D. B. Mitzi. *Chem. Rev.* 2016, 116, 4558-4596). Pastarieji metai liudija apie spartų perovskitinių SE vystymąsi. Per pastaruosius penkerius metus hibridiniai perovskitai ($APbX_3$, A = metilamonio, formamidinio katijonai arba jų mišiniai; X = Br, I, Cl anijonai arba jų mišiniai) tapo didelio susidomėjimo objektu, kuriant naujos kartos saulės elementus, kurių efektyvumas jau viršijo 20 % (C. Zuo, H. J. Bolink, H. Han, J. Huang, D. Cahen, and L. Ding. *Adv. Sci.* 2016, 3, 1500324. M. Saliba, S. Orlandi, T. Matsui, S. Aghazada, M. Cavazzini, J. P. Correa-Baena, P. Gao, R. Scopelliti, E. Mosconi, K. H. Dahmen, F.

De Angelis, A. Abate, A. Hagfeldt, G. Pozzi, M. Graetzel, M. K. Nazeeruddin, *Nat. Energy* 2016, 1, 15017). Rekordinis perovskitinių SE efektyvumas sertifikuotas JAV Nacionalinėje atsinaujinančios energijos laboratorijoje (www.nrel.gov/ncpv/images/efficiency_chart.jpg, remiantis 2016 m. rugsėjo 16 d. duomenimis) yra 22,1 %.

Skyles transportuojančios medžiagos yra viena iš svarbiausių komponentų, tame tarpe ir perovskitiniuose, saulės elementuose. Šios medžiagos atsakingos už fotogeneruojamų skylių ekstrakciją bei transportą ir tuo smarkiai įtakoja perovskitinių SE efektyvumą. Skylių transportinė medžiaga turi pasižymėti pakankamai aukštu dreifiniu judriu, atitinkamu HOMO energetiniu lygmeniu, stabiliomis termodinaminėmis bei optinėmis savybėmis (Y. Shi, K. Hou, Y. Wang, K. Wang, H. C. Ren, M. Y. Pang, F. Chen, S. Zhang. *J. Mater. Chem. A*, 2016, 4, 5415-5422). Būtent šios medžiagos yra viena iš silpnųjų vietų, kuriant pigius, efektyvius bei stabilius perovskitinius SE. Nežiūrint didelių pastangų, kuriant naujas skyles transportuojančias medžiagas, šiuo metu vis dar dominuoja brangus spirofluoreno junginys 2,2',7,7'-tetrakis(N,N-di-*p*-metoksidifenilamino)-9-9'-spirobifluorenas (spiro-OMeTAD). Deja, šio puslaidininkio sintezė yra ilgas bei sudėtingas procesas apimantis penkių žingsnių reakcijas, kuriose naudojami brangūs paladžio katalizatoriai, įprastai aplinkai jautrūs (*n*-butillitis, Grinjaro) ir agresyvūs reagentai (Br₂) bei reikalinga žema temperatūra (-78 °C) (T. P. I. Saragi, T. Spehr, A. Siebert, T. Fuhrmann-Lieker, J. Salbeck, *Chem. Rev.*, 2007, 107, 1011–1065). Be to, aukšto efektyvumo perovskitinėms SE gauti, kaip ir daugeliui tam tikslui naudojamų skylių transportuojamų junginių, spiro-OMeTAD valomas sublimacija, kas kartu su aukščiau išvardytais faktoriais, nulemia šios medžiagos didelę kainą.

Daug pastangų buvo padėta, siekiant pakeisti spiro-OMeTAD alternatyviais skyliniais puslaidininkiais, pasižyminčiais aukštu krūvininkų dreifiniu judriu. Pavyzdžiui, šakotos struktūros metoksidifenilamino pakeisti fluorenai, paminėti patentinių dokumentų publikacijose WO2015161989, EP2937399, perovskitiniuose SE demonstruoja beveik 20 % efektyvumą. Nauja spiro-tipo molekulė kodiniu pavadinimu X59 (D. Bi, B. Xub, P. Gao, L. Sun, M. Grätzel, A. Hagfeldt, *Nano Energy*, 2016, 23, 138–144) savo savybėmis taip pat lygiuojasi į spiro-OMeTAD. Deja, visų šių skylių transportuojančių puslaidininkių sintezei naudojami brangūs (pvz. paladžio) katalizatoriai bei kelių žingsnių reakcijos.

Alternatyva yra organiniai polimerai, pvz. polipirolas, poli(3,4-

etilendioksitiofenas), polianilinas, poli(3-oktiltiofenas), poli(trifenildiaminas) ir poli(N-vinilkarbazolas), kurie buvo panaudoti kaip skyles transportuojančios medžiagos perovskitiniuose SE, tačiau jie savo savybėmis neprilygo sukonstruotoms SE, kuriuose buvo naudojamas spiro-OMeTAD. Iš skyles transportuojančių polimerų geriausių rezultatus parodė poli[bis(4-fenil)(2,4,6-trimetilfenil)aminas] (W. S. Yang, J. H. Noh, N. J. Jeon, Y. C. Kim, S. Ryu, J. Seo, S. I. Seok, *Science*, 2015, 348, 1234.). Tačiau šio polimero kaina ženkliai didesnė už spiro-OMeTAD, be to, kaip ir kitiems polimeriniams puslaidininkiams, čia egzistuoja sintezės atkartotinum problema.

Dėl komplikotos sintezės (pvz. spiro-OMeTAD atveju vykdomos penkių žingsnių reakcijos), brangių katalizatorių (pvz. paladžio), agresyvių reagentų (pvz. Br₂) bei reikalingų ypatingų sąlygų (pvz. žemos temperatūros, inertinės aplinkos) skyles transportuojančios medžiagos yra brangios. Jų sintezė trunka ilgai, reikalauja daug darbo sąnaudų bei nėra draugiška aplinkai. Šis išradimas leidžia sukonstruoti efektyvius saulės elementus, kurie greitai ir lengvai yra pagaminami iš lengvai gaunamų ir pigių puslaidininkių, kurių sintezei nereikia daugiapakopės sintezės, brangių katalizatorių, agresyvių reagentų bei ypatingų sąlygų (pvz. žemos temperatūros, inertinės aplinkos).

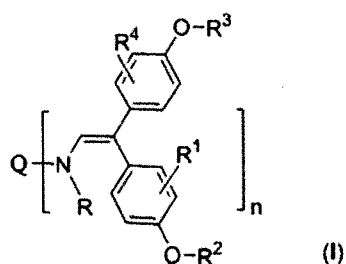
Išradimo esmė

Šio išradimo tikslas yra sukurti naujus puikiai skyles transportuojančius organinius junginius, pasižyminčius atitinkamu HOMO energetiniu lygmeniu, kurių sintezė yra paprasta, nereikalaujanti gryninimo procesų (pvz. sublimacijos), kurie reikalingi spiro-OMeTAD sintezės atveju.

Šis išradimas pateikia naujas skyles transportuojančias medžiagas, užtikrinančias aukštą perovskitinių, organiniais dažikliais ar metaloorganiniais dažikliais sensibilizuotų saulės elementų efektyvumą bei tinkamas panaudoti optoelektroniniams prietaisams, kaip pvz. organiniams šviesą išspinduliuojantiems diodams (OLED), efektyviems lauko tranzistoriams (FET).

Minėtas tikslas yra pasiekiamas visų išradimo apibrėžties 1-13 punktuose nurodytų požymių visuma.

Pagrindinis siūlomo išradimo objektas yra nauji junginiai turintys enamino grupių, ir kurių bendroji formulė yra (I):



kurioje:

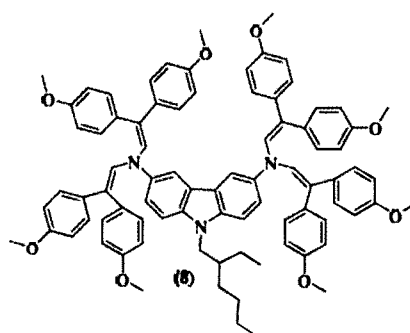
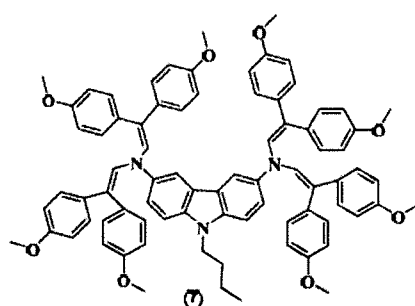
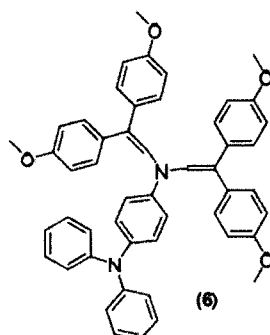
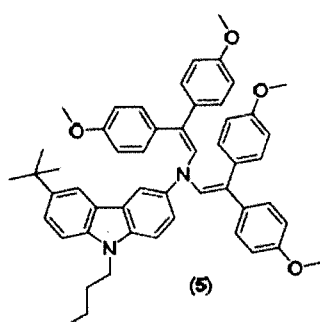
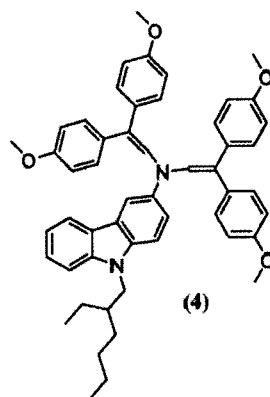
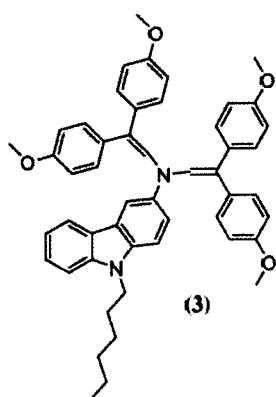
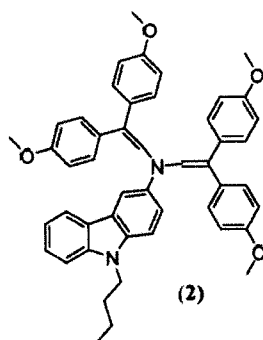
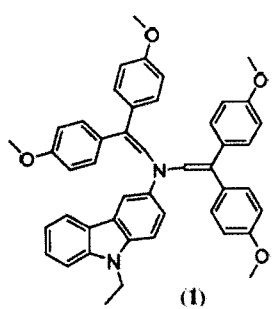
n yra 0,1,2,3,4,5, 6, 7, ar 8;

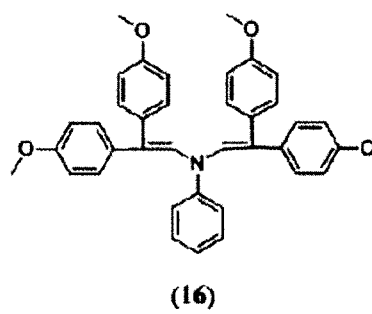
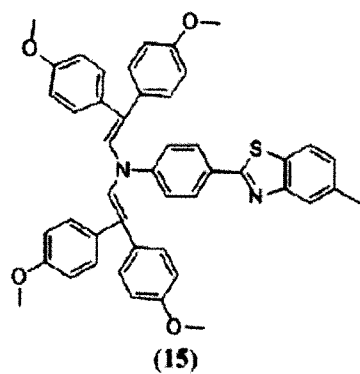
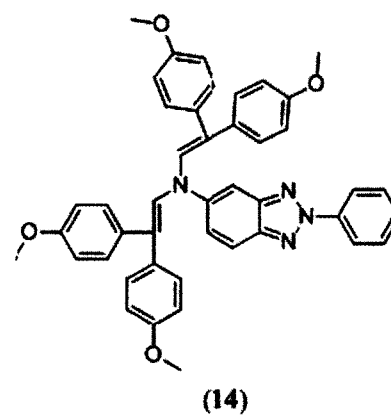
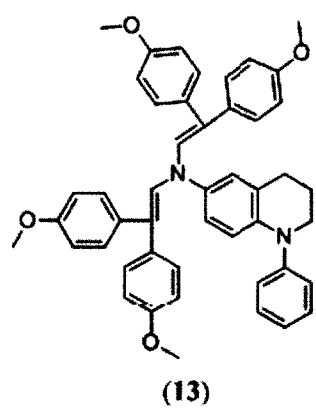
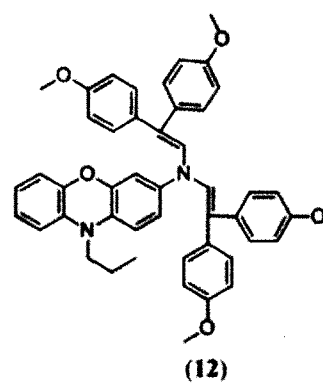
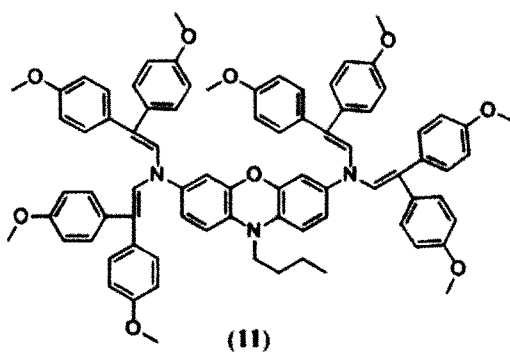
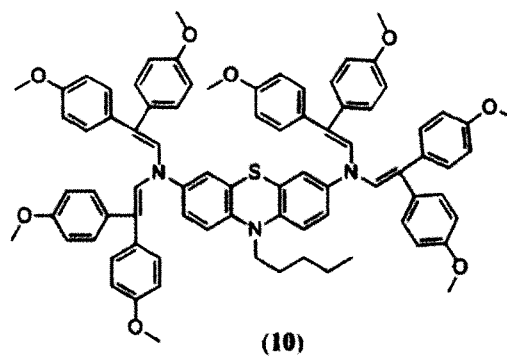
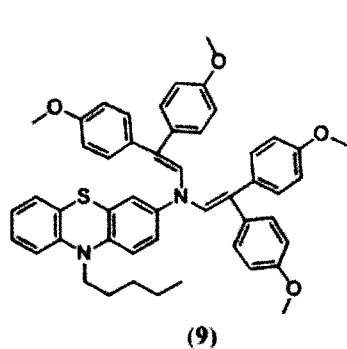
Q yra mono- ar policiklinė sistema, sudaryta bent iš vienos konjuguotų dvigubų jungčių poros (-C=C-C=C-). Policiklinė sistema apima kondensuotus aromatinčius, kovalentiniu ryšiu tarpusavy sujungtus monociklinius aromatinčius bei heteroaromatinčius žiedus. Heteroatomai gali būti N, O, S, Se, Si. Minėtos mono- ir policiklinės sistemos yra pakeistos H, halogenu, ciano, C1-C20 cianoalkilo, C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi, C1-C20 alkoksialkilo, C1-C20 haloalkilo, C1-C20 haloalkoksialkilo, C4-C20 arilo, C4-C20 alkilarilo, C4-C20 alkoksilarilo C4-C20 alkenilarilalkilo, C4-C20 alkoksilarilalkenilo, C4-C20 bisalkoksilarilalkenilo grupėmis. Jei minėtas cianoalkilo, alkilo, alkoksi, alkoksialkilo, haloalkilo, haloalkoksialkilo grupės sudaro 3 ar daugiau anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės. Halogenas yra Cl, F, Br ar I;

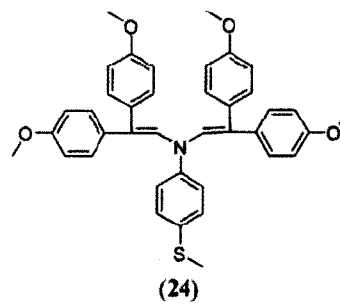
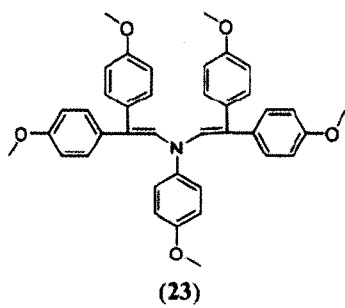
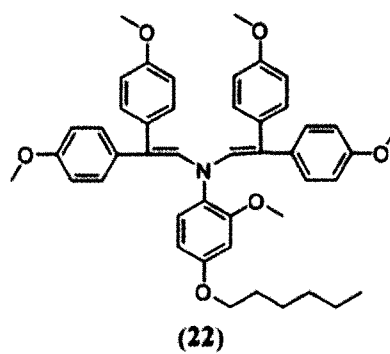
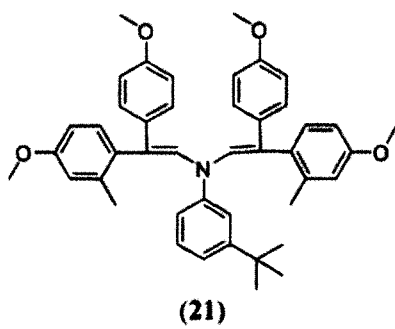
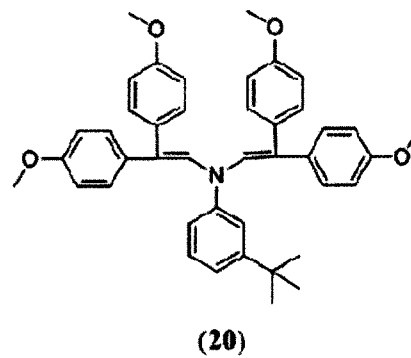
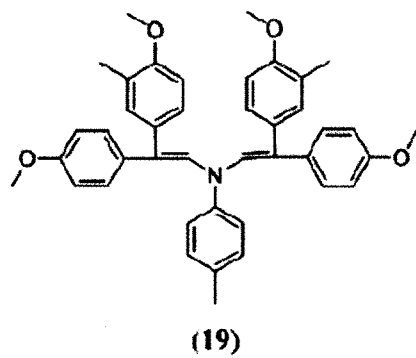
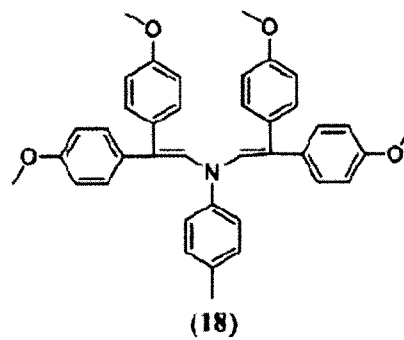
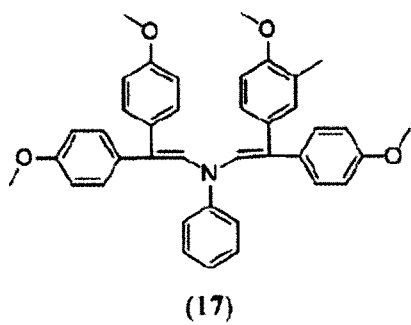
R yra C1-C20 alkilo, C2-C20 alkenilo, C4-C20 arilalkenilo, C4-C20 arilo grupės. Minėtos arilalkenilo ir arilo grupės gali būti nepakeistos arba pakeistos C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi pakaitais. Jei minėtas alkilo, alkenilo, alkoksi grupės sudaro 3 ar daugiau anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės;

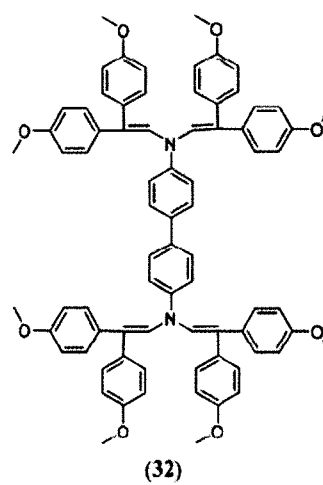
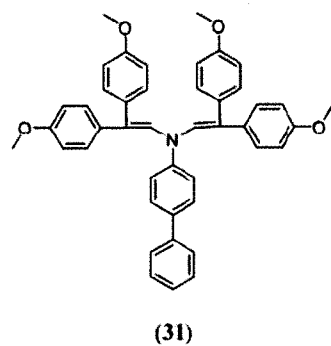
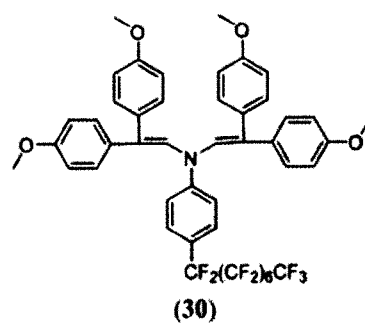
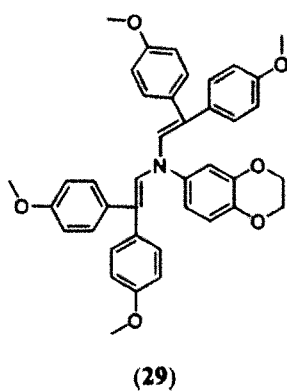
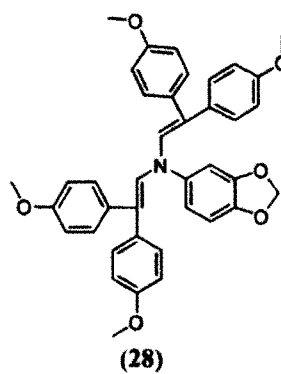
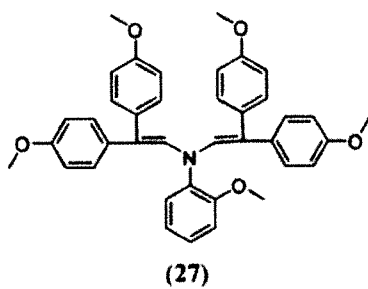
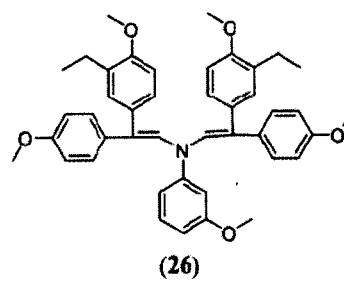
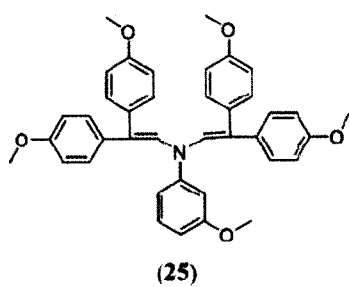
R¹, R², R³, R⁴ yra pakaitai, nepriklausomai vienas nuo kito, parinkti iš halogeno, ciano, C1-C20 cianoalkilo, C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi, C1-C20 alkoksialkilo, C1-C20 haloalkilo, C1-C20 haloalkoksialkilo grupių. Jei minėtas cianoalkilo, alkilo, alkoksi, alkoksialkilo, haloalkilo, haloalkoksialkilo grupės sudaro 3 ar daugiau anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės. Halogenas yra Cl, F, Br ar I.

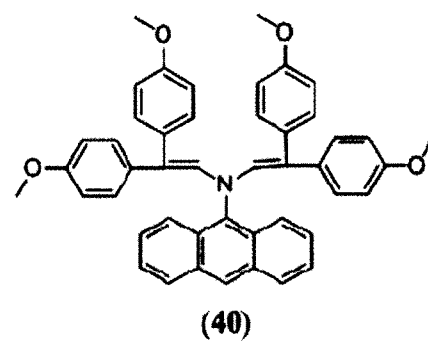
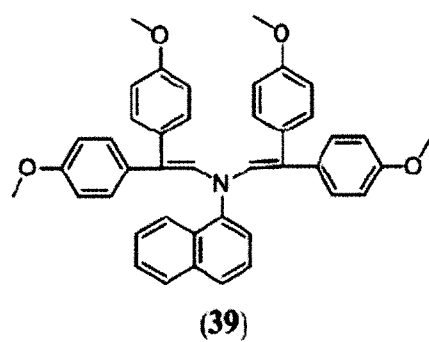
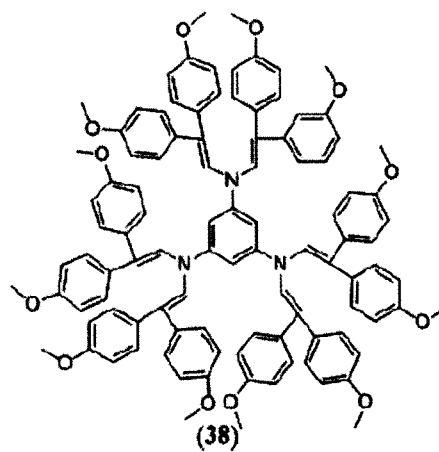
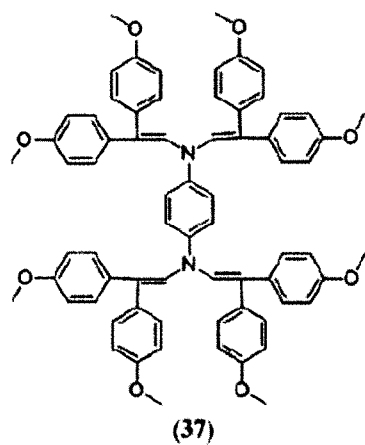
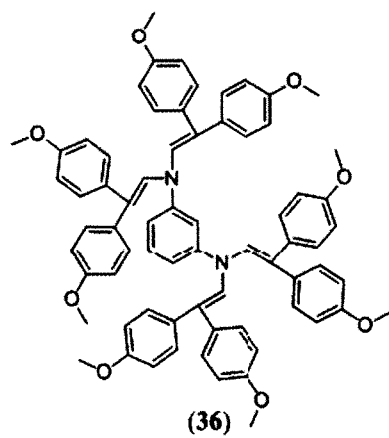
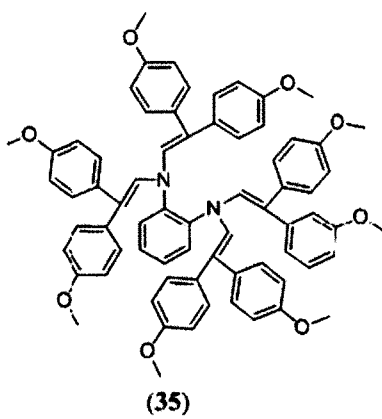
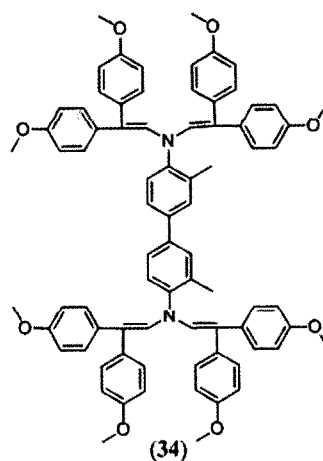
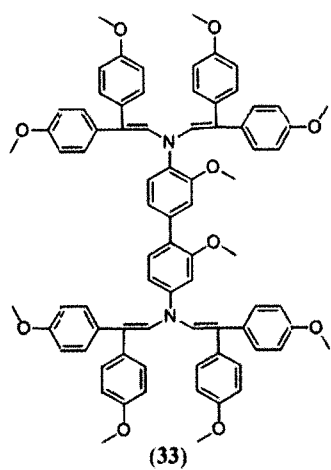
Tikslinių skyles transportuojančių junginių, turinčių enamino grupių, pavyzdžiai, kurie neapriboja visų galimų junginių, atitinkančių bendrą formulę (I), yra junginiai 1-44:

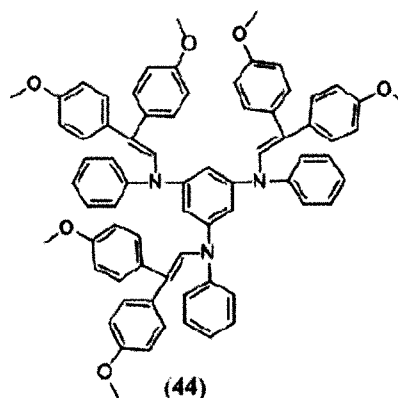
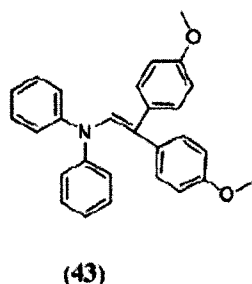
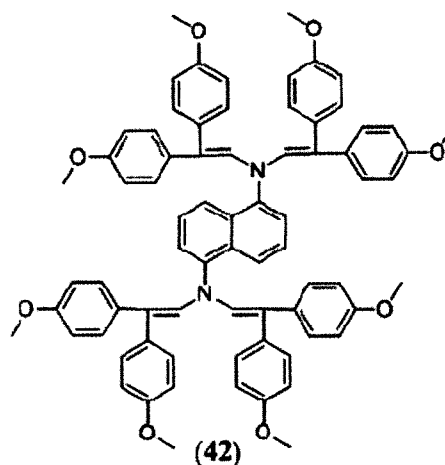
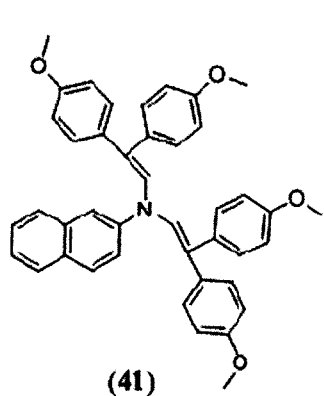












Konkrečiau, šis išradimas sietinas su mažiausiai vienu junginiu, atitinkančiu bendrąją formulę (I), pasižyminčiu skylių pernaša, arba kelių šių junginių deriniu. Minėti (I) bendrosios formulės junginiai yra skirti panaudoti kaip organinis nepolimerinis puslaidininkis.

Konkrečiau, šis išradimas pateikia skyles transportuojančią medžiagą, parinktą iš mažiausiai vieno (I) bendros formulės junginio.

Taip pat šis išradimas sietinas su optoelektroniniu ir (arba) fotoelektrocheminiu prietaisu, apimančiu bent vieną junginį atitinkantį bendrąją formulę (I).

Konkrečiau, šis išradimas pateikia optoelektroninį ir (arba) fotoelektrocheminį prietaisą, apimantį skyles transportuojančią medžiagą, kur minėta skyles transportuojanti medžiaga yra parinkta iš mažiausiai vieno (I) bendros formulės junginio.

Šiame išradime optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas yra

parinktas iš fotovoltinio prietaiso, ypač turinės heterosandūros, dažikliais sensibilizuoto, organinio bei kietos būsenos saulės elemento, fototranzistoriaus, šviesą išspinduliuojančiu šviesos diodo (LED), organiniu šviesą išspinduliuojančio šviesos diodo (OLED).

Konkrečiau, šiame išradime optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas yra kietos būsenos fotovoltinis elementas, kurį sudaro elektrai laidus pagrindas su padidinto paviršiaus elektronus transportuojančia struktūra, šviesą sugerianti medžiaga (sensibilizatorius) arba jos sluoksnis, skyles transportuojantis junginys arba jo sluoksnis bei vidinis elektrodasir (arba) metalo sluoksnis.

Konkrečiau, šiame išradime optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas yra kietos būsenos fotovoltinis prietaisas, kuriame kaip sensibilizatorius yra sluoksnio formos organinis-neorganinis perovskitas.

Konkrečiau, šiame išradime optoelektroninio ir (arba) fotoelektrocheminio prietaiso sensibilizatoriaus sluoksnis, pagamintas iš organinio-neorganinio perovskito, yra padengtas sluoksniu, apimančiu (I) bendrosios formulės junginį.

Šiame išradime optoelektroninį ir (arba) fotoelektrocheminį prietaisą, ypač kietos būsenos fotovoltinį elementą, sudaro skyles kaupiantis sluoksnis, kurį sudaro šio išradimo skyles transportuojanti medžiaga, laidus sluoksnis, elektronus blokuojantis sluoksnis, sensibilizatoriaus sluoksnis bei elektronus kaupiantis sluoksnis; kur skyles kaupiantis sluoksnis yra padengtas laidžiu sluoksniu; kur elektronus blokuojantis sluoksnis yra tarp laidaus ir sensibilizatoriaus sluoksnio, kuris kontaktuoja su srovės kaupiamuoju sluoksniu ir yra metalas arba laidininkas.

Konkrečiau, šiame išradime laidų medžiaga gali būti laidūs polimerai arba skyles transportuojančios medžiagos, kurios yra parinktos iš poli(3,4-etilendioksitiofenas):poli(stirensulfonatas) (PEDOT:PSS), poli(3,4-etilendioksitiofenas):poli(stirensulfonatas):grafeno nanokompozitas (PEDOT:PSS:grafenas), poli(Nvinilkarbazolas) (PVK) ir sulfonintas poli(difenilaminas). Laidūs polimerai yra polianilinas, polipirolas, politiofenas, polibenzenas, polietilendioksitiofenas, polipropilendioksitiofenas, poliacetilenas bei dviejų ar daugiau anksčiau minėtų medžiagų derinys.

Elektrai laidus pagrindas yra skaidrus didžiajai regimosios šviesos spektro daliai. Jis gali būti skaidrus ir visam regimosios šviesos spektrui arba ir neregimosios

srities daliai, pvz., UV ar IR spinduliuotei. Elektrai laidus sluoksnis funkcionuoja kaip srovės kolektorius, kaupiantis kietos būsenos fotovoltinio prietaiso generuojamą srovę. Jis yra pagamintas iš indžio alavo oksido (ITO), fluoro alavo oksido (FTO), $\text{ZnO-Ga}_2\text{O}_3$, $\text{ZnO-Al}_2\text{O}_3$, alavo oksido, SrGeO_3 , cinko oksido, kuriais dažniausiai būna padengtas skaidrus substratas, kuris tampa laidžiu elektrai.

Šiame išradime saulės elemente padidinto paviršiaus elektronus transportuojanti struktūra yra nanostruktūrinė ir (arba) nanoporinė. Ji gaunama iš arba joje yra metalo oksido, pvz. SiO_2 , TiO_2 , SnO_2 , Fe_2O_3 , ZnO , WO_3 , Nb_2O_5 arba puslaidininkinių medžiagų, pvz. CdS , ZnS , PbS , Bi_2S_3 , CdSe , CdTe , SrTiO_3 , GaAs , InP , GaAs , CuInP , GaAs , CuInS_2 , CuInSe_2 bei bet kurio iš jų derinių.

Šviesą sugerianti medžiaga (sensibilizatorius) saulės elementuose pagal šį išradimą yra parinkta iš plačios medžiagų įvairovės. Pavyzdžiai apima metalų kompleksinius dažiklius, tame tarpe, Ru(II) -dažiklius (pavyzdžiai yra randami WO 98/50393 – puslapiai nuo 8 iki 11); indolino dažiklius (pavyzdžiai yra randami Adv. Mater. 2005, 17, 813); oksazino dažiklius (pavyzdžiai yra randami US 6 359 211); tiazino dažiklius (pavyzdžiai yra randami US 6 359 211); akridino dažiklius (pavyzdžiai yra randami US 6 359 211); porfirino dažiklius; metininius dažiklius tokius kaip cianiniai dažikliai, merocianiniai dažikliai (pavyzdžiai yra randami WO 2009/007 340 puslapiai nuo 4 iki 7), kvadrato rūgšties dažikliai; rileno dažikliai, įskaitant perileno dažiklius ir naftalenomonoimido dažiklius (pavyzdžiai yra randami WO 2007/054 470 puslapiai nuo 13 iki 18); arba chinolino dažikliai (pavyzdžiai yra randami WO 2009/109 499 puslapiai nuo 42 iki 51). Pirmenybė teikiama Ru(II) dažikliams, perileno dažikliams, naftalenomonoimido dažikliams arba chinolino dažikliams.

Kitos šviesą sugeriančios medžiagos apima kvantinius taškus, tokius kaip CdS kvantiniai taškai, ir perovskitines šviesą sugeriančias medžiagas. Geriau yra naudoti perovskitines šviesą sugeriančias medžiagas.

Šio išradimo aprašyme terminas „perovskitas“ naudojamas apibūdinti „perovskito struktūrai“, o ne konkrečiai medžiagai Perovskitui (CaTiO_3). Šiame išradime „perovskitas“ apima ir pageidautinai yra susijęs su bet kokia medžiaga, pasižyminčia tokia pat kristaline struktūra kaip ir kalcio titano oksidas. Perovskito struktūra turi bendrą stochiometriją AMX_3 , kur „A“ ir „M“ yra katijonai, ir „X“ yra anijonas. „A“ ir „M“ katijonai gali turėti įvairiausių krūvius. Originaliame Perovskito minerale (CaTiO_3) A katijonas yra divalentis, o M katijonas yra keturvalentis.

Toliau paraiškoje optoelektroninio ir (arba) fotoelektrocheminio prietaiso organinio-neorganinio perovskito sluoksnio medžiaga yra sudaryta iš perovskito struktūros atitinkančios bendrą formulę:



kurioje:

A yra šarminio metalo jonas, toks kaip Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; arba amonio jonas, kuriame vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į alkilo arba acilo grupę; arba formamidinio jonas, kuriame vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į alkilo arba acilo grupę. Amonio jonai, kuriose vienas ar daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į alkilo grupę, apima monoalkilamonio jonus, dialkilamonio jonus, trimetilamonio jonus ir tetrametilamonio jonus. Optimaliai pakaitas yra C1-C6-alkilgrupė ar grupės, nepriklausomos viena nuo kitos, geriausiai metilo ar etilo grupė. Amonio jonai, kuriuose vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeisti alkilinėmis grandinėmis, apima amidinio jonus, N-alkilamidinio bei imidinio jonus, geriau amidinio jonus. Optimaliai, amidinio ar imidinio jonai yra C1 iki C6 karboksamido grupės, geriau formamido ar acetamido grupė. Organiniuose katijonuose A vandenilio atomai yra pakeisti halogenais, tokiais kaip F, Cl, I ir Br, geriau F arba Cl.

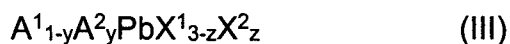
Optimaliai A yra Cs^+ arba metilamonio jonas (MA^+) arba formamidinio jonas (FA^+).

M yra divalentis metalo katijonas, geriau Pb^{2+} arba Sn^{2+} .

X yra vienvaleintis anijonas, parinktas iš grupės, susidedančios iš Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- ir NCO^- , geriau Cl^- , Br^- ir I^- . X reiškia vienodus arba skirtingus anijonus.

Specifiniai perovskito pavyzdžiai: metilamonio švino halogenidai, tokie kaip metilamonio švino jodidas ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$); metilamonio švino mišrūs halogenidai, tokie kaip $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbClI}_2$; formamidinio švino halogenidai, tokie kaip formamidinio švino jodidas ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$), formamidinio švino bromidas ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$) arba formamidinio švino chloridas jodidas ($\text{HC}(\text{NH}_2)_2\text{PbClI}_2$); arba cezio švino jodidas (CsPbI_3), cezio alavo jodidas (CsSnI_3).

Atskiras pavyzdys yra mišrūs perovskitai, kuriose A yra dviejų ar daugiau katijonų, apibrėžtų aukščiau, mišinys, o X yra dviejų ar daugiau anijonų, apibrėžtų aukščiau, mišinys. Optimaliu variantu, kai A yra dviejų katijonų mišinys, M yra Pb, o X yra dviejų anijonų mišinys, (II) formulė gali būti išreikšta kaip:



kurioje:

A^1 ir A^2 yra organiniai monovalentiniai katijonai, kurie yra tokie, kaip apibūdinta aukščiau prie A;

X^1 ir X^2 gali būti vienodi arba skirtingi ir yra vienvaleščiai anijonai, parinkti iš grupės, susidedančios iš Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- , ir NCO^- ;

y yra intervale nuo 0,1 iki 0,9;

z yra intervale nuo 0,2 iki 2.

Trumpas paveikslų aprašymas

Svarbiausios išradimo junginių savybės yra iliustruotos 1 pav. ir 2 pav., kuriuose pavaizduota:

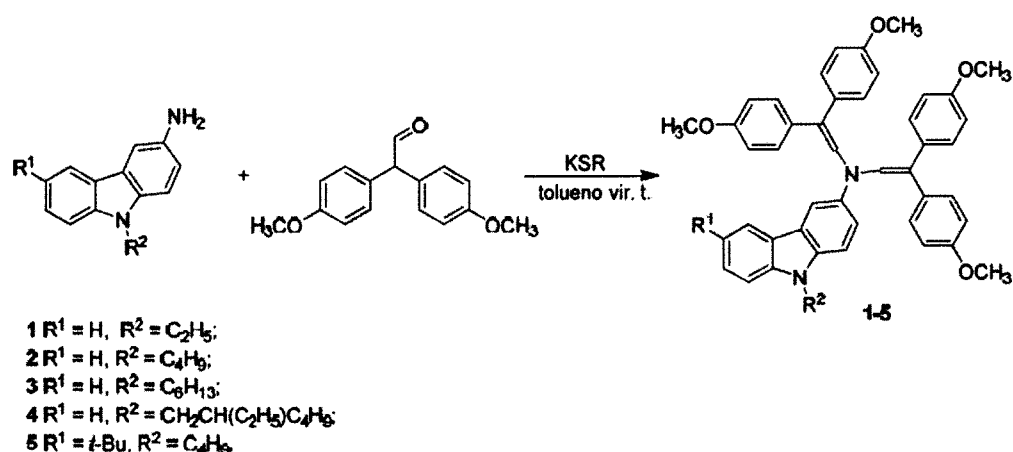
1 pav. Saulės elementų, kuriuose skyles transportuojančiomis medžiagomis yra V-950 ir Spiro-OMeTAD, srovės-įtampos (JV) priklausomumas.

2 pav. Saulės elementų, kuriuose skyles transportuojančiomis medžiagomis yra V-950 ir Spiro-OMeTAD, krentančios šviesos energijos konversijos į elektros energiją efektyvumas (IPCE).

Detalus išradimo aprašymas

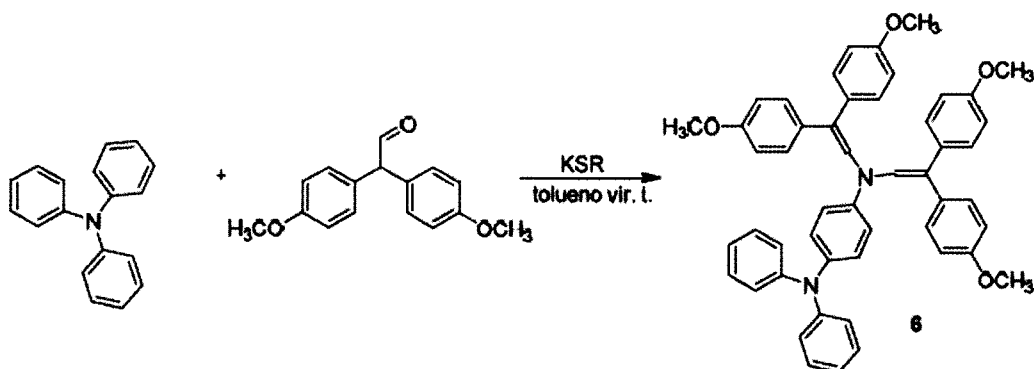
(I) formulės junginių bendroji sintezės schema.

Skyles transportuojantys enamino grupės ($-N-C=C$) turintys junginiai, atitinkantys bendrąją formulę (I), buvo sintetinami grįžtamąsios reakcijos metu, 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehidui (T. Koder, K. Torizuka (Mitsubishi Paper Mills, Ltd.), Jpn. Kokai Tokkyo Koho JP 11043458, 1999) reaguojant su pirminiu arba antriniu heterociklo aminu, pvz. 3-amino-9-etil-9H-karbazolu (Sigma-Aldrich), tolueno virimo temperatūroje, esant rūgštiniam katalizatoriui (+/-)kamparo-10-sulfonrūgščiai (KSR) (Sigma-Aldrich) bei naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Šis sintezės būdas skiriasi nuo literatūroje (*Synthetic Metals*, Vol. 158, 2008, 993) pateikto tuo, kad naudojamas vandens surinktuvas. Tokiu būdu sutrumpėja reakcijos trukmė. Naudojant šį metodą buvo susintetinti junginiai 1-5 (1 schema):



1 schema. Skyles transportuojančių junginių 1-5 sintezė

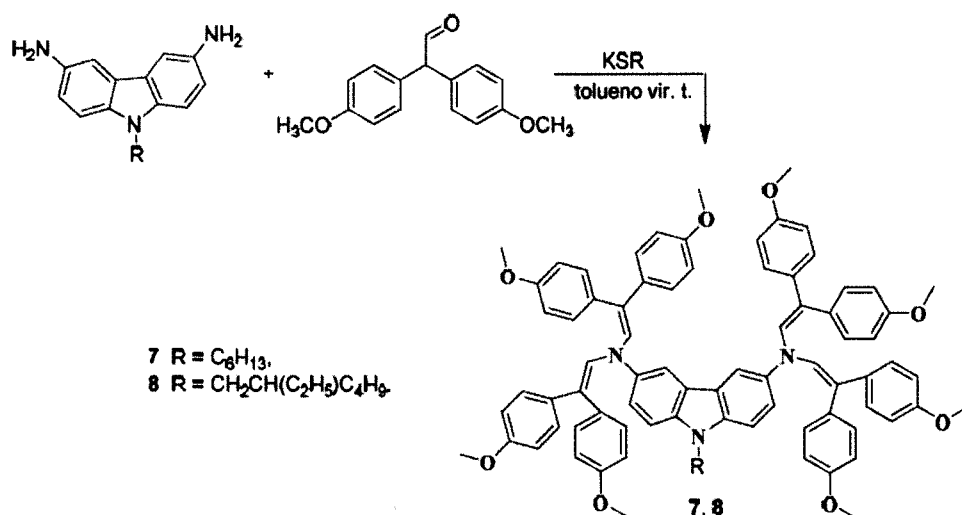
Analogiškai, skyles transportuojantis junginys 6, turintis enamino fragmentų ir atitinkantis bendrąją išradimo formulę (I), buvo sintetinamas 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehydai reaguojant su aromatinio aminoru, šiuo atveju pirminiu, t.y. 4-aminotrifetilaminu (TCI Europe N.V.), reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui KSR bei naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą (2 schema).



2 schema. Skyles transportuojančio junginio 6 sintezė

Žinoma, kad organiniuose fotopulsuodiniuose struktūrose krūvio pernešimo procese yra labia svarbūs π elektronai. Todėl buvo sintetinami didesnės π konjuguotos struktūros junginiai, kas užtikrina geresnį krūvių pernešimo procesą. Dėl šios priežasties enaminių sintezei buvo panaudoti 9-alkil-9H-karbazolai, turintys kelias amino grupes, pvz. 3,6-diamino-9H-butylkarbazolai bei 3,6-diamino-9H-(2-

etilheksil)karbazolas. Juos veikiant 2,2-bis(4-metoksifenilvinil)acetaldehido pertekliumi, reakcijoje dalyvaujant katalizatoriui KSR, buvo susintetinti junginiai 7 ir 8 (3 schema).



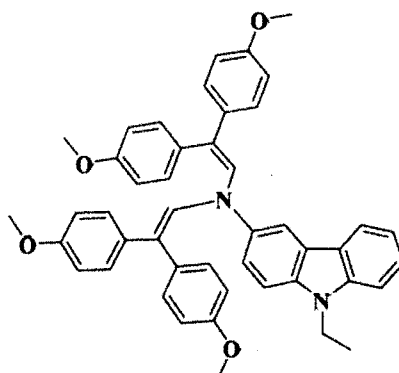
3 schema. Skyles transportuojančių junginių 7 ir 8 sintezė

Išradimo įgyvendinimo pavyzdžiai

Žemiau pateikiama informacija apie konkrečius pavyzdžius, aprašančius, koku būdu buvo gauti išradimo junginiai (1-8), bei šių junginių savybes. Ši informacija pateikiama iliustravimo tikslais ir neapriboja išradimo apimtys.

1 pavyzdys

9-etil-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9H-karbazolas (1 schema, junginys 1 arba V-950):



3-amino-9-etilkarbazolas (250 mg, 1,19 mmol) ištirpinamas toluene (5 ml + Dino-Starkovandens surinktuvo tūris), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgšties (KSR) (276 mg, 1,19 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (915 mg, 3,57 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (2 val., plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis ištirpinamas etanolyje šildant. Susikristalinęs produktas nufiltruojamas, praplaunamas šaltu etanoliu, perkristalinamas iš tolueno bei etanolio mišinio (1:2), nufiltruojamas bei džiovinamas vakuume 40 °C temperatūroje. Gauta 590 mg (64 %) geltonos spalvos junginio 1 kristalų; lydymosi temp. 226-228°.

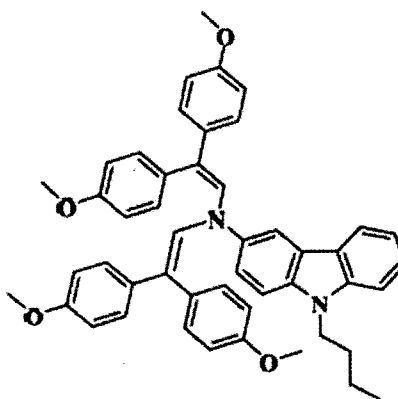
¹H BMR (700 MHz, DMSO-*d*₆, δ): 8,15 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,80 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,58-7,54 (m, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,44-7,40 (m, 1H 6-*H*, Ht); 7,24 (d, *J* = 7,0 Hz, 1H, 8-*H*, Ht); 7,11-7,08(m, 1H, 7-*H*, Ht), 6,96 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,88 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 9,0 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,44 (d, *J* = 8,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,79 (s, 2H, NCH); 4,42 (kv, *J* = 7,0 Hz, 2H, NCH₂); 3,79 (s, 6H, OCH₃); 3,70 (s, 6H, OCH₃); 1,31 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (176 MHz, DMSO-*d*₆ δ): 159,1; 139,1; 136,4; 134,5; 132,6; 132,3; 130,7; 129,3; 128,7; 127,6; 126,3; 123,43; 122,33; 121,37; 118,76; 117,16; 114,35; 114,24; 113,53; 110,14; 109,47; 108,72; 55,1 (OCH₃); 55,51 (OCH₃); 37,46 (CH₂); 14,15 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,44; H 6,16; N 4,08. C₄₆H₄₂N₂O₄.
Gauta, %: C 80,17; H 6,02; N 3,91.

2 pavyzdys

9-butyl-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas
(1 schema, junginys 2 arba V-1013):



3-amino-9-butil-9*H*-karbazolas (1 g, 4,2 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (2,69 g, 10,5 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val., plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gauta liekana valoma kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Liekana tirpinama etanolyje ir susidarę kristalai nufiltruojami bei praplaunami etanoliu. Gauta 1,65 g (55 %).

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,05 (d, *J* = 8,9 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,44 (t, *J* = 7,2 Hz, 1H, 6-*H*, Ht); 7,39-7,33 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,33 (t, *J* = 7,5 Hz, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,17 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,07 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,83 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 8,7 Hz, 8Hz, 4H, *p*-Ph); 6,54 (d, *J* = 8,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,89 (s, 2H, NCH); 4,30 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 1,88-1,82 (m, 2H, NCH₂); 1,55 (s, 2H, NCH₂CH₂); 1,44-1,39 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0,96 (t, *J* = 7,2 Hz, 3H, CH₃).

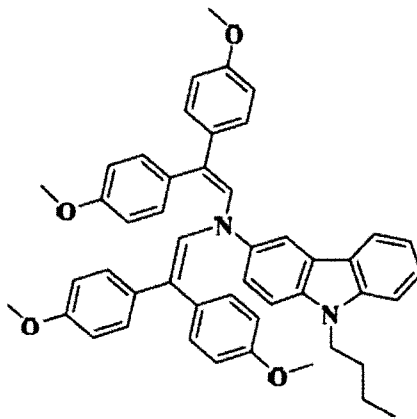
¹³C BMR (75 MHz, CDCl₃ δ): 159,0; 158,7; 141,2; 139,2; 136,9; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,9; 123,7; 122,6; 120,9; 118,5; 116,9; 114,6; 114; 113,2; 109,1; 108,8; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,1 (CH₂); 31,4 (CH₂); 20,7 (CH₂); 14,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,64; H 6,49; N 3,92. C₄₈H₄₆N₂O₄.
Gauta, %: C 80,44; H 6,29; N 3,72.

3 pavyzdys

9-heksil-3-{*N,N*-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas

(1 schema, junginys 3 arba V-1001):



3-amino-9-heksil-9*H*-karbazolas (1 g, 3,8 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (2,41 g, 9,4 mmol) ir toliau mišinys virinamas, naudojant Dino-Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val., plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Nudistiliavus eliuentą, liekana ištirpinama etanolyje, o gauti kristalai nufiltruojami ir džiovinami. Gauta 1,56 g (55 %) geltonos spalvos junginio 3 kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,07 (d, *J* = 7,7 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,8 (s, 1H, 4-*H*, Ht), 7,38 (d, 1H, *J* = 8,2 Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,33 (t, *J* = 3,6 Hz, 2H, 6-*H*, Ht); 7,12-7,19 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,07 (t, *J* = 5,7 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,84 (t, *J* = 5,8 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,65-6,68 (m, 4H, *p*-Ph); 6,53-6,56 (m, 4H, *p*-Ph); 5,89 (s, 2H, NCH); 4,8 (t, *J* = 7,2 Hz, 2H, NCH₂); 3,84 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 1,85-1,89 (m, 2H, NCH₂CH₂); 1,37-1,41 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 1,29-1,33 (m, 4H, NCH₂CH₂CH₂CH₂CH₂); 0,88 (t, *J* = 7,0 Hz, 3H, CH₃).

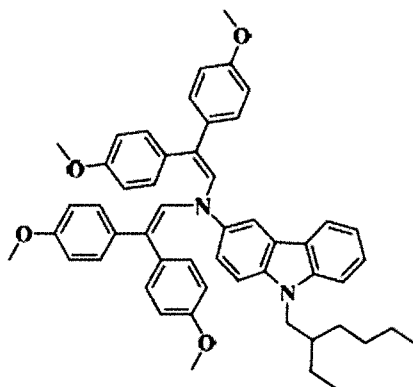
¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 159,0; 158,7; 141,2; 139,2; 136,2; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,9; 123,7; 122,6; 120,9; 118,6; 116,9; 114,6; 114,0;

113,2; 109,1; 108,7; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,4 (CH₂); 31,8 (CH₂); 29,1 (CH₂); 27,1 (CH₂); 22,7 (CH₂); 14,2 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 80,83; H 6,78; N 3,77. C₅₀H₅₀N₂O₄.
Gauta, %: C 80, 63; H 6,68; N 3,57.

4 pavyzdys

9-(2-etilheksil)-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9H-karbazolas
(1 schema, junginys 4 arba V-1000):



3-amino-9-(2-etilheksil)-9H-karbazolas (1 g, 3,4 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgšties (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas

20 min. Tada į reakcijos mišinį įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (2,18 g, 8,5 mmol) ir toliau virinama, naudojant Dino-Starko vandens rinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val., plonasluoksnė chromatografija, acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Tuomet ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas, bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 0,5:24,5). Nudistiliavus surinktą eliuentą likutis tirpinamas etanolyje, o susidarę produkto kristalai nufiltruojami bei praplaunami etanoliu. Gauta 1,45 g (57 %) geltonos spalvos junginio 4 kristalų.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 8,06 (d, *J* = 7,8 Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-*H*, Ht); 7,7 (t, *J* = 7,7 Hz, 1H, 6-*H*, Ht); 7,36-7,34 (m, 1H, 8-*H*, Ht); 7,33-7,31 (m, 2H, 1,2-*H*, Ht); 7,17 (t, *J* = 7,4 Hz, 1H, 7-*H*, Ht); 7,07 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,84 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,54 (d, *J* = 8,4 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,89

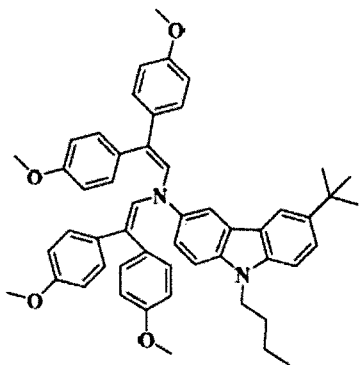
(s, 2H, NCH); 4,18-4,11 (m, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,77 (s, 6H, OCH₃); 2,08-2,05 (m, 1H, NCH₂CH); 1,44-1,32 (m, 6H, NCH₂(CH₂)₃); 1,32-1,27 (m, 2H, NCH₂CHCH₂); 0,93 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₂CH₃); 0,89 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₂CH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 159,0; 158,7; 141,7; 139,2; 137,4; 134,9; 133,2; 130,8; 129,8; 128,9; 127,9; 125,8; 123,6; 122,6; 120,9; 118,6; 116,9; 114,6; 114,0; 113,2; 109,4; 109,1; 108,7; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 47,7 (CH); 39,7 (CH₂); 31,2 (CH₂); 29,0 (CH₂); 24,5 (CH₂); 23,2 (CH₂); 14,2 (CH₃); 11,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,01; H 7,06; N 3,63. C₅₂H₅₄N₂O₄. Gauta, %: C 80,81; H 6,84; N 3,43.

5 pavyzdys

9-butil-6-(*tret*-butil)-3-{*N,N*-[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolas
(1 schema, junginys 5 arba V-1004):



3-amino-6-(*tret*-butil)-9-butil-9*H*-karbazolas (1 g, 3,4 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada pridedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (2,18 g, 8,5 mmol) ir toliau virinama, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (30 min., acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistilijuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (THF:*n*-heksanas, 1:24). Išvalyto produkto 20 %-inis THF tirpalas, intensyviai maišant išpilamas į 20 kartų didesnį metanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 1,5 g (57 %) junginio 5.

¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 8,09 (d, $J = 1,7$ Hz, 1H, 5-*H*, Ht); 7,81 (s, 1H, 4-

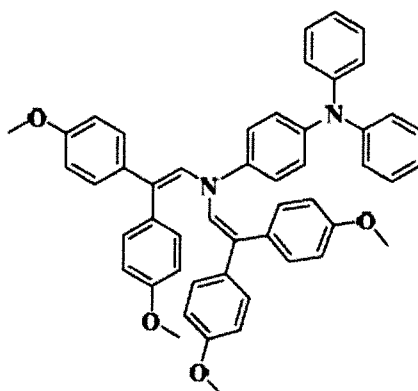
^1H , Ht); 7,54-7,50 (m, 1H, 6- H , Ht); 7,33-7,27 (m, 3H, Ht); 7,26 (s, 1H, 7- H , Ht); 7,08 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, p -Ph); 6,84 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, p -Ph); 6,68 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, p -Ph); 6,55 (d, $J = 8,8$ Hz, 4H, p -Ph); 5,90 (s, 2H, NCH); 4,27 (t, $J = 7,0$ Hz, 2H, NCH₂); 3,85 (s, 6H, OCH₃); 3,78 (s, 6H, OCH₃); 1,43 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,47-1,39 (m, 2H, CH₂); 0,96 (t, $J = 7,3$ Hz, 3H, CH₃).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 159,0; 158,7; 141,7; 139,5; 139,4; 138,9; 137,4; 134,9; 133,2; 130,8; 129,6; 129,5; 128,9; 128,1; 123,8; 122,3; 117,2; 116,6; 114,0; 113,2; 109,0; 108,7; 108,2; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 43,1 (CH₂); 34,9 (CH₂); 32,2 (CH₂); 31,5 (CH₃); 23,8 (CH₃); 20,8 (CH₃); 14,1 (CH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,01; H 7,06; N 3,63. C₅₂H₅₄N₂O₄.
Gauta, %: C 80,81; H 6,86; N 3,43.

6 pavyzdys

4- $\{N,N$ -bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}trifenilaminas (2 schema, junginys 6 arba V-1012):



4-aminotrifetilaminas (1 g, 3,8 mmol) ištirpinamas toluene (18 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (2,46 g, 9,6 mmol) ir toliau reakcija tęsiama, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (30 min., THF: n -heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gauta liekana valoma kolonėlinės chromatografijos būdu (THF: n -heksanas, 1:24). Išvalyto produkto 20 %-inis THF tirpalas, intensyviai maišant išpilamas į 20 kartų didesnį metanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir

išdžiovinamos. Gauta 1,6 g (58 %) junginio 6.

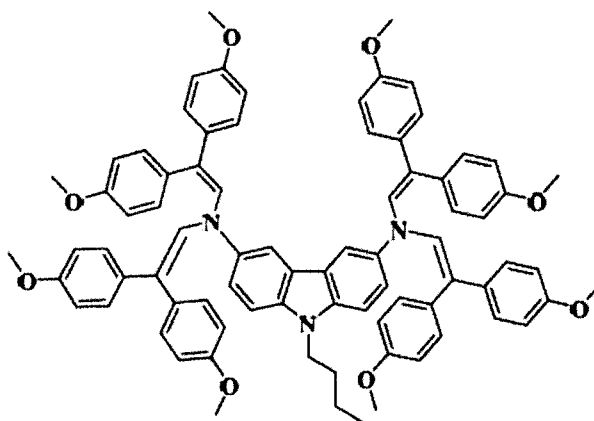
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃, δ): 7,31-7,22 (m, 4H, Ar); 7,15-6,93 (m, 14H, Ar); 6,88 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,67 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p*-Ph); 6,53 (d, *J* = 8,3 Hz, 4H, *p*-Ph); 5,83 (pl.s, 2H, NCH); 3,89 (s, 6H, OCH₃); 3,78 (s, 6H, OCH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃, δ): 158,9; 158,6; 148,1; 141,8; 134,4; 132,7; 136,7; 130,2; 129,1; 128,8; 126,4; 123,2; 122,0; 117,9; 114,4; 113,8; 113,0; 99,9; 55,4 (OCH₃); 55,2 (OCH₃).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 81,50; H 6,02; N 3,80. C₅₀H₄₄N₂O₄.
Gauta, %: C 81,20; H 5,82; N 3,48.

7 pavyzdys

9-butyl-3,6-bis{N3,N3,N6,N6-tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil]diamino}-9H-karbazolas (3 schema, junginys 7 arba V-1020):



9-butyl-9H-karbazolo-3,6-diaminas (1 g, 4,8 mmol) ištirpinamas toluene (21 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (5,04 g, 19,7 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1 val., acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 3:22). Išvalyto produkto 20 %-inis THF tirpalas, intensyviai maišant išpilamas į 20 kartų didesnį etanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 3,2 g (55 %)

junginio 7.

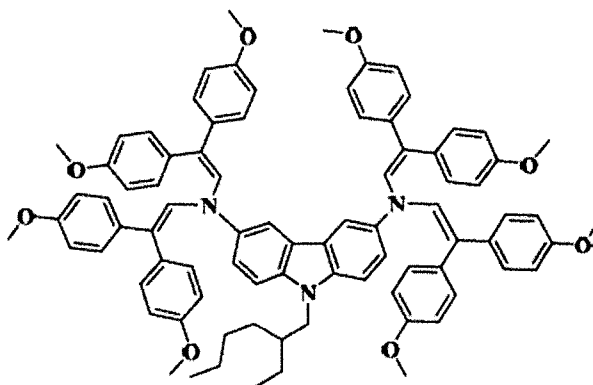
¹H BMR (400 MHz, CDCl₃ δ): 7,76 (s, 2H, 4,5-*H*, Ht); 7,35-7,26 (m, 4H, 1,2,7,8-*H*, Ht); 7,06 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,82 (d, *J* = 8,2 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,63 (d, *J* = 8,2 Hz, 8H, *p*-Ph); 6,49 (d, *J* = 8,7 Hz, 8H, *p*-Ph); 5,86 (s, 4H, =CH); 4,27 (s, 2H, NCH₂); 3,84-3,81 (m, 12H, OCH₃); 3,77-3,74 (m, 12H, OCH₃); 1,87-1,83 (m, 2H, N CH₂CH₂); 1,44-1,39 (m, 2H, NCH₂CH₂CH₂); 0,96 (t, *J* = 7,3 Hz, 3H, CH₃).

¹³C BMR (100 MHz, CDCl₃ δ): 158,9; 158,6; 147,9; 143,7; 134,9; 133,2; 130,8; 128,9; 126,7; 117,6; 113,9; 113,1; 111,5; 109,0; 89,6; 84,5; 55,6 (OCH₃); 55,4 (OCH₃); 23,0 (CH₂); 20,7 (CH₂); 16,7 (CH₂); 14,1 (CH₂).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 79,64; H 6,27; N 3,48. C₈₀H₇₅N₃O₈.
Gauta, %: C 79, 44; H 6,07; N 3,28.

8 pavyzdys

9-(2-etilheksil)-3,6-bis{N3,N3,N6,N6-tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil]vinil)diamino}-9Hkarbazolas (3 schema, junginys 8 arba V-1021):



9-(2-etilheksil)-9H-kabazolo-3,6-diaminas (1 g, 3,2 mmol) ištirpinamas toluene (17 ml), pridedama (+/-)kamparo-10-sulfonrūgštis (1 g, 4,3 mmol) ir gautas reakcijos mišinys virinamas 20 min. Tada įdedama 2,2-bis(4-metoksifenil)acetaldehido (4,1 g, 16 mmol) ir toliau reakcija vykdoma, naudojant Dino Starko vandens surinktuvą. Pasibaigus reakcijai (1,5 val., acetonas:*n*-heksanas, 1:4) reakcijos mišinys ekstrahuojamas etilacetatu. Ekstraktas džiovinamas bevandeniu Na₂SO₄, nufiltruojamas bei organiniai tirpikliai nudistiliuojami rotaciniu garintuvu. Gautas likutis valomas kolonėlinės chromatografijos būdu (acetonas:*n*-heksanas, 3:22). Išvalyto produkto 20 %-inis THF tirpalas, intensyviai maišant išpilamas į 20 kartų didesnį

etanolio tūrį. Iškritusios nuosėdos nufiltruojamos ir išdžiovinamos. Gauta 2 g (49 %) junginio 8.

^1H BMR (400 MHz, CDCl_3 δ): 7,76 (s, 2H, 4,5-*H*, Ht); 7,35-7,26 (m, 4H, 1,2,7,8-*H*, Ht); 7,06 (d, $J = 8,6$ Hz, 8H, *p*-Ph); 6,82 (d, $J = 8,3$ Hz, 8H, *p*-Ph); 6,67-6,60 (m, 8H, *p*-Ph); 6,49 (d, $J = 8,6$ Hz, 8H, *p*-Ph); 5,86 (s, 4H, =CH); 4,11 (d, $J = 8,3$ Hz, 2H, NCH_2); 3,84 (s, 12H, OCH_3); 3,74 (s, 12H, OCH_3); 2,04 (s, 1H, NCH_2CH); 1,45-1,26 (m, 8H, $\text{NCH}_2\text{CH}(\text{CH}_2)_4$); 0,91 (m, 6H, $(\text{CH}_3)_2$).

^{13}C BMR (100 MHz, CDCl_3 δ): 158,9; 158,6; 144,2; 143,6; 140,6; 134,9; 133,2; 130,9; 129,6; 128,9; 128,0; 123,2; 119,7; 117,7; 117,6; 115,1; 114,6; 113,9; 113,1; 109,3; 89,5; 55,6 (OCH_3); 55,4 (OCH_3); 47,7 (CH); 39,6 (CH_2); 32,8 (CH_2); 31,1 (CH_2); 29,0 (CH_2); 23,3 (CH_2); 14,3(CH_3); 11,0 (CH_3).

Elementinė analizė: Apskaičiuota, %: C 79,91; H 6,63; N 3,33. $\text{C}_{84}\text{H}_{83}\text{N}_3\text{O}_8$. Gauta, %: C 79, 71; H 6,43; N 3,13.

9 pavyzdys

Jonizacijos potencialo (I_p) matavimai

Skyles transportuojančių junginių 1-8 jonizacijos potencialas matuotas fotoemisijos metodu, eksperimentą atliekant oro atmosferoje (E. Miyamoto, Y. Yamaguchi, M. Masaaki, *Electrophotography*, 1989, vol. 28, pp.364). Paprastai fotoemisijos eksperimentai atliekami vakuume, nes metalai ir daugelis neorganinių medžiagų ore pasidengia oksido plėvele arba susidaro dujų adsorbcijos sluoksnis, tačiau organinės medžiagos yra pakankamai atsparios oro deguoniui ir tyrimas galimas ore arba inertinių dujų aplinkoje. Bandiniai buvo ruošiami tiriamosios medžiagos tirpalą THF liejant ant aliuminio plokštelės, padengtos plonu ($<1 \mu\text{m}$) metilmetakrilato ir metakrilo rūgšties kopolimero adheziniu sluoksniu. Tiriant jonizacijos potencialą bandinys buvo apšviečiamas monochromatine UV šviesa ir buvo matuojamas elektronų fotoemisijos sąlygotos srovės stiprumo priklausomybė nuo krentančios šviesos energijos. Buvo naudojamas spektrofotometro CФ-26 monochromatorius su deuterio lempa. Krintančios į pavyzdėlį šviesos galingumas buvo $5 \cdot 10^{-8} \text{ W}$ eilės. Prie bandinio buvo prijungta stabili -330 V įtampa iš stabilizuoto įtampos šaltinio. Srovės stiprumas buvo matuojamas elektrometru BK2-16 atviro įėjimo režimu, t. y. buvo kaupiamas krūvis kondensatoriuje, kurio talpumas buvo 25 pF , ir buvo

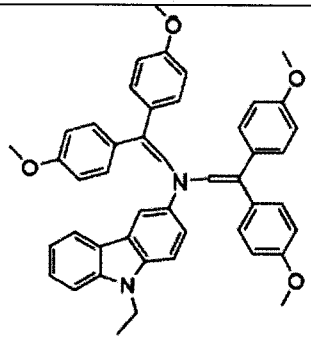
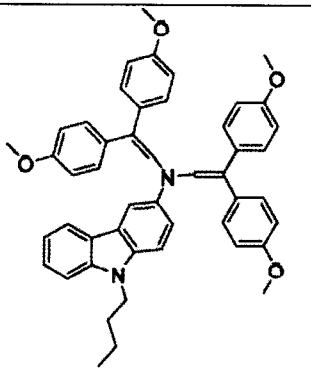
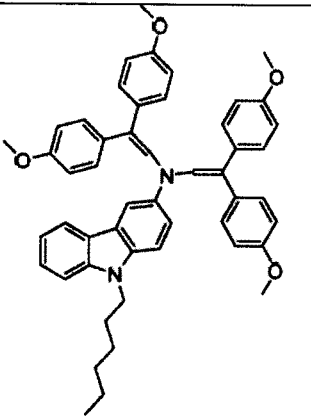
matuojamas kondensatoriaus potencialo kitimo greitis, kuris yra proporcingas fotoemisijos srovei. Fotoemisijos spektras pavaizduojamas horizontalioje ašyje atidedant į bandinį krintančios monochromatinės šviesos kvanto energiją $h\nu$, o vertikalioje – fotoemisijos srovės stiprumo kvadratinę šaknį. Teoriškai srovė neturi būti stebima kai kvanto energija $h\nu$ yra mažesnė už jonizacijos potencialą I_p . Kai $h\nu > I_p$ fotosrovė turi būti proporcinga $(h\nu - I_p)^2$. Ši priklausomybė eksperimente gerai pasitvirtina. Jonizacijos potencialas I_p randamas pagal ekstrapoliuojančių tiesių susikirtimo su horizontalia ašimi tašką. Kadangi eksperimento taškai negula ant idealios tiesės susidaro jonizacijos potencialo nustatymo paklaida, kurios dydis yra $\sim \pm 0,03$ eV. Nustatytos junginių 1-8 reikšmės pateiktos žemiau 1 lentelėje.

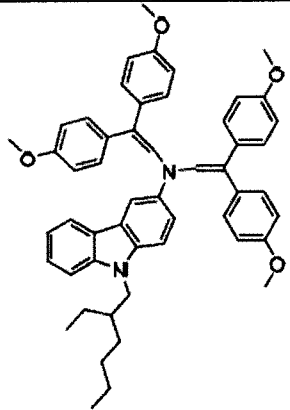
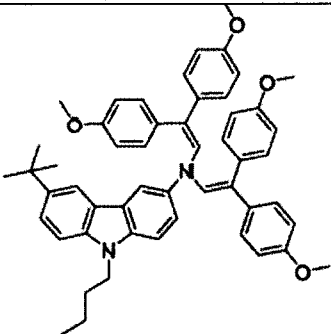
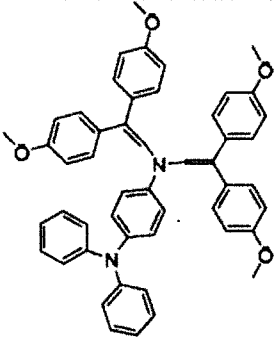
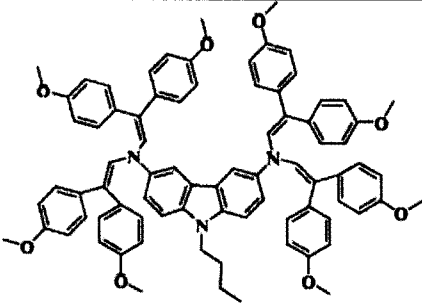
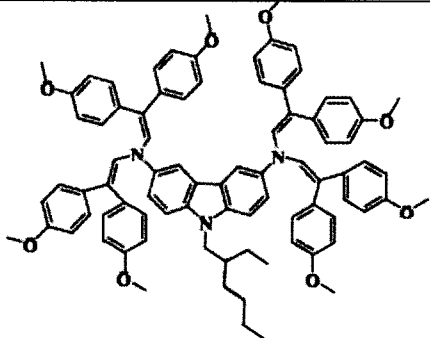
10 pavyzdys

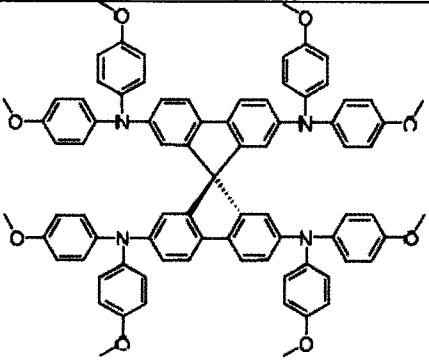
Krūvininkų dreifinio judrio (μ) matavimai

Skyles transportuojančių junginių 1-8 dreifinis krūvininkų judris nustatomas elektrofotografiniu lėkio trukmės matavimo metodu (XTOF) (Vaezi-Nejad, S. M., *Int. J. Electronics*, 1987, 62, No 3, 361-384). Bandiniai ruošiami tiriamosios medžiagos THF arba chlorbenzeno (7 ir 8 junginių atveju) tirpalą paliejant ant aliuminiu padengtos poliesterio plėvelės. Išlieti sluoksniai 1 val. džiovinami 80 °C temperatūroje. Optiniu mikroskopu išmatuotas transportinio sluoksnio storis yra 1-4 μm . Dreifinis skylių judris (μ) nustatomas elektrofotografiniu režimu, esant $0,5 \div 1 \cdot 10^6$ V/cm elektriniam laukui, kuris sukuriamas vainikinio išlydžio būdu. Krūviai generuojami sluoksnio paviršiuje, apšviečiant 2 ns trukmės azoto lazerio impulsais ($\lambda = 337$ nm). Sluoksnio paviršiaus potencialas mažėja, kadangi impulsinis apšvietimas sudaro tik 1-5 % pradinio potencialo prieš apšvietimą. Talpinis zondas, prijungtas prie plataus dažnių diapazono elektrometro, matuoja paviršiaus potencialo kritimą dU/dt . Lėkio laikas t_l bandiniams su tiriamąja medžiaga nustatomas iš kreivės užlinkimo dU/dt dviguboje tiesinėje skalėje. Kitais atvejais, kai srovės sklaida yra didesnė, naudojama logaritminė skalė. Dreifinis krūvininkų judris skaičiuojamas pagal formulę $\mu = d^2/U_0 t t$, kur d yra sluoksnio storis, U_0 – paviršiaus potencialas apšvietimo metu. Nustatytos junginių 1-8 μ reikšmės pateiktos žemiau 1 lentelėje.

1 lentelė. Skyles transportuojančių junginių 1-8 bei Spiro-OMeTAD jonizacijos potencialas (I_p) bei krūvininkų dreifinis judris (μ)

Junginio numeris	Struktūra	I_p , eV	μ_0 , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (prie 0 V/cm)	μ , $\text{cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (prie $6,4 \cdot 10^5$ V/cm)
1 arba V-950		5,01	$1,98 \cdot 10^{-5}$	$8 \cdot 10^{-4}$
2 arba V-1013		4,97	$2,7 \cdot 10^{-5}$	$5,5 \cdot 10^{-4}$
3 arba V-1001		5,01	$3,2 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$

4 arba V-1000		5,00	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$9,4 \cdot 10^{-4}$
5 arba V-1004		5,00	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$4,6 \cdot 10^{-4}$
6 arba V-1012		5,11	$2,6 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-4}$
7 arba V-1020		5,00	$1,2 \cdot 10^{-5}$	$1,1 \cdot 10^{-4}$
8 arba V-1021		4,93	$6 \cdot 10^{-5}$	$2,1 \cdot 10^{-4}$

Spiro-OMeTAD		5,00	$4,1 \cdot 10^{-5}$	$5 \cdot 10^{-4}$
--------------	---	------	---------------------	-------------------

Susintetintų junginių I_p reikšmės yra siaurame intervale – nuo 4,93 eV iki 5,11 eV. Jos labai yra artimos Spiro-OMeTAD ($I_p = 5,00$ eV), kurį naudojant šiuo metu konstruojami efektyviausi perovskitiniai saulės elementai. Patentuojamų junginių 1-6 bei junginio 8 krūvininkų dreifinio judrio reikšmės taip pat yra panašios Spiro-OMeTAD judrio reikšmėms ir silpnuosiuose elektros laukuose viršija $10^{-5} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$. Tuo tarpu patentuojamo junginio 7 (V-1020), turinčio keturis enamino grupės fragmentus ($-\text{N}=\text{C}=\text{C}$), dreifinis judris yra $1,2 \cdot 10^{-4} \text{ cm}^2/\text{V} \cdot \text{s}$ (elektriniame lauke, prilygintame 0 V/cm), t.y. jis visa eile aukštesnis negu Spiro-OMeTAD.

11 pavyzdys

Saulės elemento, kuriame skyliniu puslaidininkiu naudojamas junginys 1 (V-950), gamyba ir fotovoltinės charakteristikos

Junginys V-950 buvo išbandytas kaip skyles transportuojanti medžiaga perovskitiniuose saulės elementuose, sekančios konstrukcijos: FTO/kompaktinis TiO_2 /mezoporinis TiO_2 /mišrus perovskitas/V-950/Au, kur mišrus perovskitas paruošiamas, naudojant katijonų (metilamonio (MA), formamidinio (FA)) bei anijonų (I, Br) mišinius. Detalus šių saulės elementų bei jų komponentų paruošimas bei charakterizavimas aprašytas literatūros šaltinyje (T. J. Jacobsson, J.P. Correa-Baena, M. Pazoki, M. Saliba, K. Schenk, M. Grätzel and A. Hagfeldt. *Energy Environ. Sci.*, 2016, 9, 1706-1724).

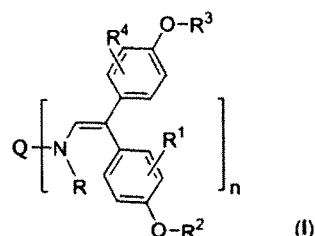
Sukonstruotų saulės elementų, kuriuose junginys V-950 buvo išbandytas kaip teigiamus krūvininkus transportuojanti medžiaga, didžiausias efektyvumas (PCE) siekė 17,8 %, apšvietus AM 1,5 G šviesa. Esant užpildos faktoriui (FF) 0,74, saulės elemento generuojamos trumpo jungimo elektros srovės stipris (I_{sc}) buvo 22,5 mA/cm^2 , tuo tarpu atviros grandinės įtampa (V_{oc}) siekė 1,07 V. Aukšta I_{sc} reikšmė

parodo, kad vyksta efektyvus fotogeneruotų krūvininkų ištraukimas, o aukšta atviros grandinės įtampa demonstruoja gerą perovskito bei skylių transportinės medžiagos V-950 energetinių lygmenų suderinamumą. Aukšta V_{oc} taip pat rodo, kad iš perovskito injektuotų skylių ir elektronų iš TiO_2 rekombinacija yra lėta. Saulės elemento, veikiančio skyles transportuojančio junginio V-950 pagrindu, srovės-įtampos (JV) priklausomumas pateiktas 1 pav. Šiame paveiksle palyginimui pateikta ir saulės elemento su Spiro-OMeTAD, fotovoltinės charakteristikos tose pačiose sąlygose. Tuo tarpu krentančios šviesos energijos konversijos į elektros energiją efektyvumas (IPCE) pateiktas 2 pav.

Tokiu būdu, aukščiau pateiktos perovskitinių saulės elementų fotovoltinės charakteristikos byloja, kad susintetinti nauji organiniai junginiai funkcionuoja kaip skyles transportuojančios medžiagos. Jų pagrindu sukonstruoti perovskitiniai saulės elementai savo efektyvumu nenusileidžia analogui Spiro-OMeTAD.

IŠRADIMO APIBRĖŽTIS

1. Junginiai, kurių bendroji formulė (I):



kurioje:

n yra 0,1,2,3,4,5, 6, 7 arba 8;

Q yra mono- ar policiklinė sistema, sudaryta bent iš vienos konjuguotų dvigubų jungčių poros (-C=C-C=C-), kur:

policiklinė sistema apima kondensuotus aromatinius, kovalentiniu ryšiu tarpusavyje sujungtus monociklinius aromatinius bei heteroaromatinius žiedus, kur heteroatomas yra parinktas iš N, O, S, Se, Si;

minėta mono- arba policiklinė sistema yra pakeista H, halogenu, ciano, C1-C20 cianoalkilo, C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi, C1-C20 alkoksialkilo, C1-C20 haloalkilo, C1-C20 haloalkoksialkilo, C4-C20 arilo, C4-C20 alkilarilo, C4-C20 alkoksiarilo, C4-C20 alkenilarilalkilo, C4-C20 alkoksiarilalkenilo, C4-C20 dialkoksiarilalkenilo grupėmis, su sąlyga, kad jeigu minėtas cianoalkilo, alkilo, alkoksi, alkoksialkilo, haloalkilo, haloalkoksialkilo grupės sudaro 3 ar daugiau anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės, kur halogenas yra parinktas iš Cl, F, Br ar I;

R yra C1-C20 alkilo, C2-C20 alkenilo, C4-C20 arilalkenilo, C4-C20 arilo grupės, kur minėtos arilalkenilo ir arilo grupės gali būti nepakeistos arba pakeistos C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi pakaitais, su sąlyga, kad jeigu minėtas alkilo, alkenilo, alkoksi grupės sudaro 3 ar daugiau anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės;

R1, R2, R3, R4 yra pakaitai, nepriklausomai vienas nuo kito parinkti iš halogeno, ciano, C1-C20 cianoalkilo, C1-C20 alkilo, C1-C20 alkoksi, C1-C20 alkoksialkilo C1-C20 haloalkilo, C1-C20 haloalkoksialkilo grupių, su sąlyga, kad jeigu minėtas cianoalkilo, alkilo, alkoksi, alkoksialkilo, haloalkilo, haloalkoksialkilo grupės sudaro 3 ar daugiau

anglies atomų, jos gali būti linijinės, šakotos ar ciklinės, kur halogenas yra parinktas iš yra Cl, F, Br ar I.

2. (I) bendros formulės junginių pagal 1 punktą gamybos būdas, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad siekiant gauti enamino grupes turinčius (I) bendros formulės junginius, aromatiniai ar heterocikliniai pirminiai bei antriniai aminai reaguoja su difenilacetaldehido dariniais tolueno virimo temperatūroje, esant rūgštiniam katalizatoriui (+/-)kamparo-10-sulfonrūgščiai bei naudojant vandens surinktuvą.

3. (I) bendrosios formulės junginys pagal 1 punktą, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad jis yra parinktas iš grupės, susidedančios iš:

9-etil-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (1);

9-butil-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (2);

9-heksil-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (3);

9-(2-etilheksil)-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (4);

9-butil-6-(tret-butil)-3-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}-9*H*-karbazolo (5);

4-{N,N-bis[2,2-bis(4-metoksifenil)vinil]amino}trifenilamino (6);

9-butil-3,6-bis{N3,N3,N6,N6-tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil)vinil]diamino}-9*H*-karbazolo (7);

9-(2-etilheksil)-3,6-bis{N3,N3,N6,N6-tetrakis(2,2-bis[4-metoksifenil)vinil]diamino}-9*H*-karbazolo (8).

4. (I) bendrosios formulės junginiai pagal bet kurį ankstesnį punktą, skirti naudoti kaip organinis nepolimerinis puslaidininkis.

5. Skyles transportuojanti medžiaga, **b e s i s k i r i a n t i s** tuo, kad ji yra parinkta iš mažiausiai vieno iš (I) bendrosios formulės junginių pagal bet kurį iš 1-4 punktų.

6. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis apima (I) bendrosios formulės junginį pagal bet kurį iš 1-4 punktų.

7. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal 6 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis apima skyles transportuojančią medžiagą, kur minėta skyles transportuojanti medžiaga apima (I) bendrosios formulės junginį.

8. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal bet kurį 6 arba 7 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis yra parinktas iš fotovoltinio prietaiso, konkrečiai tūrinės heterosandūros, dažikliais sensibilizuoto, organinio bei kietos būsenos saulės elemento, fototranzistoriaus, šviesą išspinduliuojančio šviesos diodo (LED), organinio šviesą išspinduliuojančio šviesos diodo (OLED).

9. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal bet kurį iš 6-8 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jis yra kietos būsenos fotovoltinis elementas, kuriame organinis-neorganinis perovskitas sudaro sensibilizatoriaus sluoksnį.

10. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal bet kurį iš 6-9 punktų, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad sensibilizatoriaus sluoksnis, pagamintas iš organinio-neorganinio perovskito yra padengtas sluoksniu, apimančiu (I) bendrosios formulės junginį pagal bet kurį iš 1-4 punktų.

11. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal 9 punktą, b e s i s k i r i a n t i s tuo, kad jo organiniame-neorganiniame perovskitiniame sluoksnyje yra perovskitinės struktūros, atitinkančios bendrąją formulę (II):



kurioje:

A reiškia šarminio metalo joną, tokį kaip Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ , Cs^+ ; arba amonio joną, kuriame vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į alkilo arba acilo grupę; arba formamidinio joną, kuriame vienas arba daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į

alkilo arba acilo grupę; kur optimaliai pakaitas yra C1-C6-alkilo grupė ar grupės, nepriklausomos viena nuo kitos, geriausiai metilo ar etilo grupė;

kur amonio jonai, kuriuose vienas ar daugiau vandenilio atomų yra pakeisti į alkilo grupę, nepriklausomai yra parinkti iš monoalkilamonio jonų, dialkilamonio jonų, trimetilamonio jonų ir tetrametilamonio jonų;

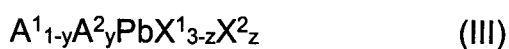
kur amonio jonai, kuriuose vienas arba daugiau vandenilio atomai yra pakeisti alkilinėmis grandinėmis, yra parinkti iš amidinio jonų, N-alkilamidinio bei imidinio jonų, geriau amidinio jonų, kur optimaliai, amidinio ar imidinio jonai yra C1 iki C6 karboksamido dariniai, geriau formamido ar acetamido; kur organiniuose katijonuose A vandenilio atomai gali būti pakeisti halogenais, tokiais kaip F, Cl, I ir Br, geriau F arba Cl;

optimaliai A yra Cs^+ arba metilamonio jonas (MA^+) arba formamidinio jonas (FA^+);

M yra divalentis metalo katijonas, parinktas iš grupės, susidedančios iš Pb^{2+} arba Sn^{2+} .

X yra vienvaleintis anijonas, vienodas arba skirtingas, parinktas iš grupės, susidedančios iš Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- , ir NCO^- , geriau Cl^- , Br^- , I^- .

12. Optoelektroninis ir (arba) fotoelektrocheminis prietaisas pagal 9 punktą, kuriame organiniame-neorganiniame perovskitiniame sluoksnyje yra perovskitinės struktūros, atitinkančios bendrąją formulę (III):



kurioje:

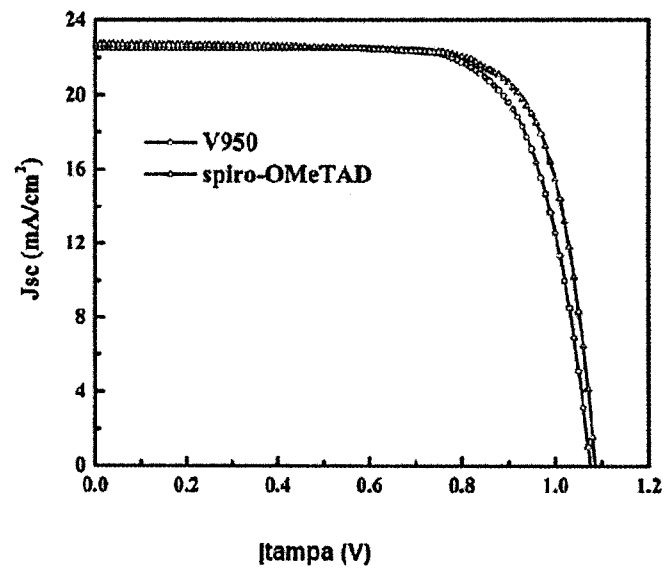
A^1 ir A^2 yra organiniai monovalentiniai katijonai, kurie yra tokie, kaip apibūdinta aukščiau prie A;

X^1 ir X^2 gali būti vienodi arba skirtingi ir yra vienvalečiai anijonai, parinkti iš grupės, susidedančios iš Cl^- , Br^- , I^- , NCS^- , CN^- , ir NCO^- ;

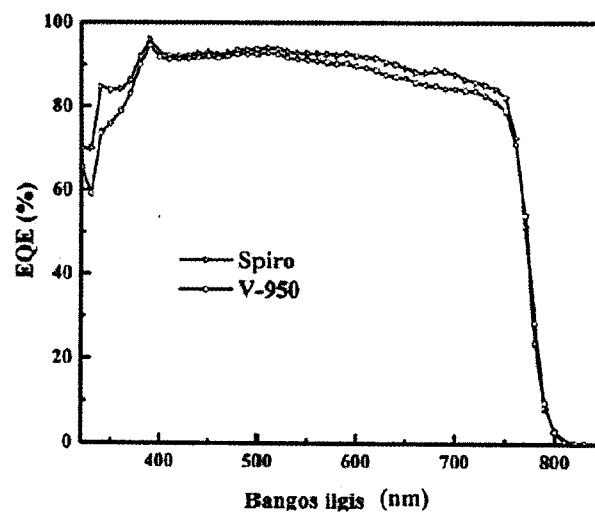
y yra intervale nuo 0,1 iki 0,9;

z yra intervale nuo 0,2 iki 2.

13. (I) bendrosios formulės junginio pagal bet kurį iš 1-4 punktų panaudojimas kaip skylės transportuojančios medžiagos optoelektroniniame ir (arba) fotoelektroniniame prietaise.



1 pav.



2 pav.