

Sinteza i karakterizacija novih aminoskvaraina primjenjivih u razvoju organskih fotovodljivih materijala

Gašparić, Davor

Master's thesis / Diplomski rad

2023

Degree Grantor / Ustanova koja je dodijelila akademski / stručni stupanj: **University of Zagreb, Faculty of Chemical Engineering and Technology / Sveučilište u Zagrebu, Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije**

Permanent link / Trajna poveznica: <https://um.nsk.hr/um:nbn:hr:149:884659>

Rights / Prava: [In copyright](#) / [Zaštićeno autorskim pravom](#).

Download date / Datum preuzimanja: **2025-03-20**



FKITMCMXIX

Repository / Repozitorij:

[Repository of Faculty of Chemical Engineering and Technology University of Zagreb](#)



SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Davor Gašparić

DIPLOMSKI RAD

Zagreb, studeni, 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
POVJERENSTVO ZA DIPLOMSKE ISPITE

Kandidat **Davor Gašparić**

Predao je izrađen diplomski rad dana: 27. studenog 2023.

Povjerenstvo u sastavu:

Doc. dr. sc. Dragana Vuk, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić, Sveučilište u Zagrebu Fakultet
kemijskog inženjerstva i tehnologije
Dr. sc. Jerome Le Cunff, znan. sur., Xellia d.o.o., Zagreb
Prof. dr. sc. Marijana Kraljić Roković, Sveučilište u Zagrebu
Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije (zamjena)

povoljno je ocijenilo diplomski rad i odobrilo obranu diplomskog
rada pred povjerenstvom u istom sastavu.

Diplomski ispit održat će se dana: 30. studenog 2023.

SVEUČILIŠTE U ZAGREBU
FAKULTET KEMIJSKOG INŽENJERSTVA I TEHNOLOGIJE
SVEUČILIŠNI DIPLOMSKI STUDIJ

Davor Gašparić

**SINTEZA I KARAKTERIZACIJA NOVIH AMINOSKVARAINA
PRIMJENJIVIH U RAZVOJU ORGANSKIH FOTOVODLJIVIH
MATERIJALA**

DIPLOMSKI RAD

Voditelj rada: doc. dr. sc. Dragana Vuk, FKIT

Članovi ispitnog povjerenstva:

1. doc. dr. sc. Dragana Vuk
2. izv. prof. dr. sc. Vilko Mandić
3. dr. sc. Jerome Le-Cunff

Zagreb, studeni, 2023.

Ovaj rad je izrađen na Zavodu za organsku kemiju na Fakultetu kemijskog inženjerstva i tehnologije Sveučilište u Zagrebu.

Zahvaljujem svojoj mentorici doc. dr. sc. Dragani Vuk, za početak, na pristanku i ukazanom povjerenju da bude moja mentorica, također zahvale na stručnom vodstvu, prenesenom znanju i danim savjetima prilikom pisanja ovoga rada i rada u laboratoriju, te na strpljenju i pomoći kroz cijeli proces, te na uvijek dobrom prijateljskom raspoloženju.

Također želim zahvaliti mag. appl. chem Vilmi Lovrinčević na ukazanoj pomoći prilikom provođenja eksperimenata i volji da moje vrijeme provedeno u laboratoriju bude što ugodnije i da eksperimenti budu što uspješniji.

SAŽETAK:

U sklopu ovog rada provedena je sinteza asimetričnih derivata skvareinske kiseline, kroz nekoliko koraka. Prvi stupanj odnosi se na pripravu alkoksidnog derivata skvareinske kiseline (**1** i **1'**), kako bi u sljedećem koraku bilo omogućeno uvođenje sekundarnog amina. Konačni produkti **11** – **16** dobiveni su reakcijom kondenzacije prethodno dobivenih aminoskvaraina **2** – **4** i odgovarajućeg aminoalkohola. Aminoalkohol **8** – **10** dobiven je neovisnom sintezom u dva stupnja. Prvi stupanj je reakcija aminacije kojom se uvodi sekundarni amin u organsku molekulu dok se u drugom stupnju dealkiliranjem dobiva konačni produkt. Svi spojevi su u potpunosti spektroskopski okarakterizirani.

Ključne riječi: sinteza, asimetrični skvaraini, sekundarni amin, kondenzacija, aminoskvarain, aminacija, dealkiliranje, aminoalkohol.

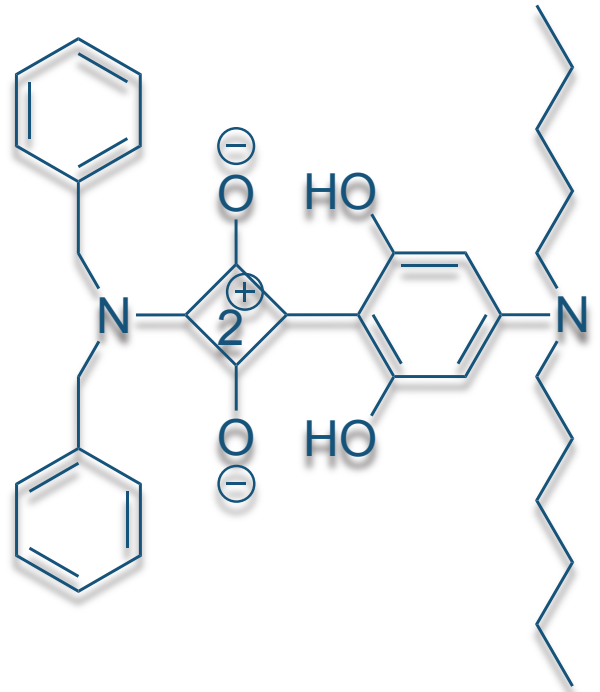
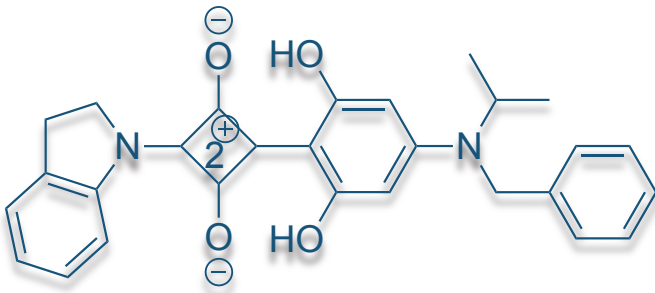
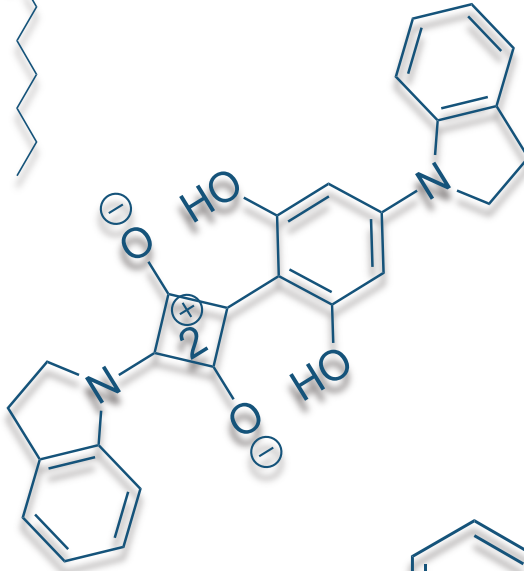
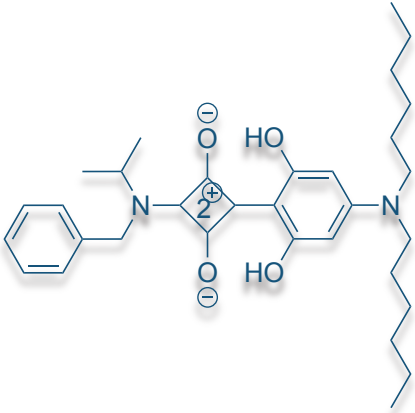
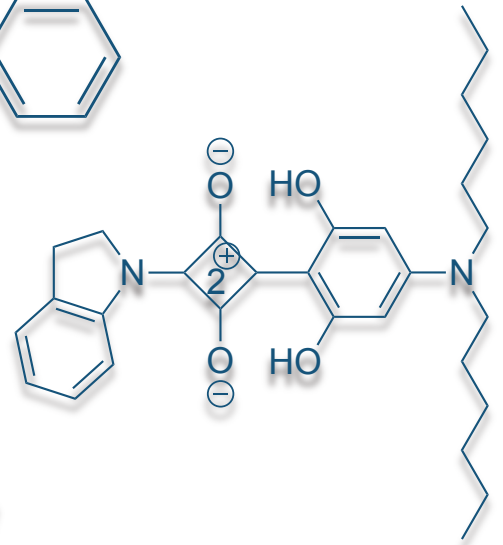
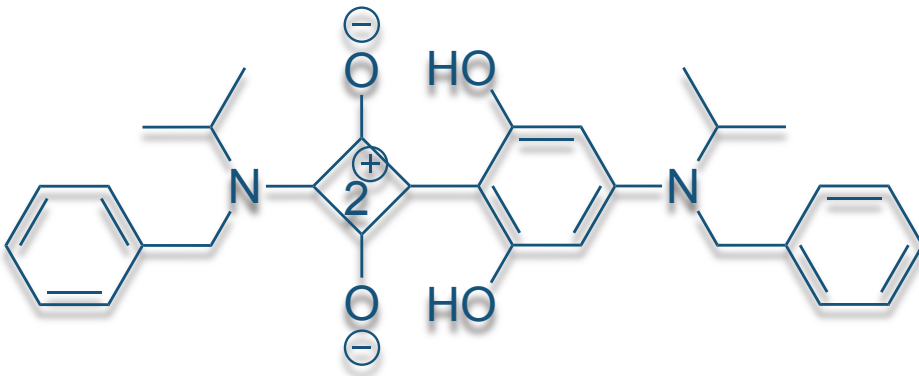
ABSTRACT:

As part of this work, the synthesis of asymmetric derivatives of squaric acid was performed through several steps. The first stage refers to the preparation of the alkoxide derivative of squaric acid (**1** and **1'**), in order to enable the introduction of the secondary amine in the next step. The final products **11** – **16** were obtained by the condensation reaction of previously obtained aminosquarains **2** – **4** and the corresponding amino alcohol. Amino alcohols **8** – **10** were obtained by independent synthesis in two steps. The first step is an amination reaction that introduces a secondary amine into the organic molecule, while the final product is obtained in the second step by dealkylation. All compounds have been fully spectroscopically characterized.

Key words: synthesis, asymmetric squarains, secondary amine, condensation, aminosquarain, amination, dealkylation, aminoalcohol.

SADRŽAJ:

1. UVOD.....	1
2. TEORIJSKI DIO.....	3
2.1. Organske solarne ćelije.....	4
2.2. Akceptorski sloj.....	9
2.3. Donorski sloj.....	10
2.4. Skvaraini kao elektron-donori u organskim solarnim ćelijama.....	11
2.4.1. Simetrični skvaraini kao elektron-donori.....	12
2.4.2. Asimetrični skvaraini kao elektron-donori.....	16
3. REZULTATI I RASPRAVA.....	21
3.1. Uvod.....	22
3.2. Sinteza aminoskvaraina 2 – 4	23
3.3. Sinteza alkohola 8 – 10	27
3.4. Sinteza asimetričnih skvaraina 11 – 16	29
4. EKSPERIMENTALNI DIO.....	32
4.1. Opće napomene.....	33
4.2. Sinteza spojeva 1 i 1'	33
4.3. Sinteza spojeva 2 – 4	34
4.4. Sinteza spojeva 5 – 7	35
4.5. Sinteza spojeva 8 – 10	37
4.6. Sinteza spojeva 11 – 16	39
5. ZAKLJUČAK.....	42
6. LITERATURA.....	44



1. UVOD

Solarne ćelije smatraju se važnom tehnologijom za rješavanje ekoloških problema i iskorištavanje obnovljive energije. Danas su razvijene različite vrste solarnih ćelija. Tijekom posljednjih nekoliko desetljeća, organske fotonaponske ćelije intenzivno se istražuju kao alternativa silicijskim fotonaponskim ćelijama i postignut je značajan napredak u pogledu učinkovitosti pretvorbe energije i stabilnosti.^[1] Glavne prednosti organskih solarnih ćelija uglavnom su njihova niska cijena, fleksibilnost, prozirnost i savitljivost/rastezljivost.^[2,3] Kako bi se postigla dobra izvedba organskih solarnih ćelija, koristi se heterospoj kao aktivni sloj koji maksimizira specifičnu površinu sučelja i sastoji se od malih organskih molekula kao elektron donora i akceptora elektrona na bazi fulerena u otopini.^[4] U sklopu ovog rada sintetizirana je skupina malih organskih molekula, skvaraina koji su derivati skvareinske kiseline i čija su elektron-donorska svojstva pokazala obećavajući potencijal za korištenje u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija. Veća važnost je dana asimetričnim skvarainima, koji se sastoje od dvije različite grupe vezane na skvareinsku jezgru, zbog bolje topljivosti u uobičajenim organskim otapalima u odnosu na simetrične skvaraine i veće sintetičke fleksibilnosti za fino podešavanje optoelektroničkih svojstava. U sljedećim poglavljima dan je kratki teorijski pregled, koji opisuje način funkcioniranja organske solarne ćelije i niz skvaraina korištenih u njima, te sintetski put i karakterizaciju novih asimetričnih skvaraina kao potencijalnih spojeva u razvoju organskih fotovodljivih materijala.

2. TEORIJSKI DIO

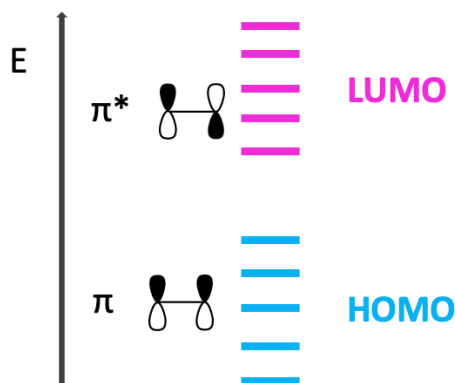
2.1. Organske solarne ćelije

Organski poluvodiči su pod intenzivnim istraživanjem još od otkrića kompleksa visoke vodljivosti perilen jodida 1954. godine^[5] dok se njihova potencijalna primjena pojavila pojavom OLED 1970-ih.^[6] Uz jedinstvena svojstva organskih poluvodiča kao što su fleksibilnost, tankoća i jednostavnost procesa izrade, njihovim otkrićem stvorila se proizvodnja fleksibilnih i ultratankih zaslona koji su se komercijalno pronašli u mnogim mobilnim uređajima i zaslonima televizora. Dodatno, osim OLED organski poluvodiči su pronašli primjenu u organskim solarnim ćelijama koje apsorbiraju svjetlost stvarajući električnu energiju. Svojim jednostavnim i jeftinim procesom izrade organske solarne ćelije dale su si veliku prednost nad industrijom anorganskih solarnih ćelija.^[7]

Organski poluvodiči su materijali na bazi ugljika koji posjeduju svojstva poluvodiča. Atomi unutar molekule organskog poluvodiča povezani su konjugiranim π -vezama, dok su molekule međusobno povezane slabom van der Waalsovom vezom koja se značajno razlikuje od kovalentne strukture koju imaju anorganski poluvodiči. Upravo ta vezivna struktura daje organskim poluvodičima njihovu jedinstvenu fleksibilnost, malu težinu i nisku točku sublimacije što omogućuje laku obradu. S makroskopskog gledišta vrpčana struktura organskih poluvodiča može se poistovjetiti vrpčanoj strukturi anorganskih poluvodiča. Valentna vrpca je energetski najviša vrpca popunjena elektronima dok je vodljiva vrpca energetski najniža vrpca bez elektrona. U organskim poluvodičima imamo HOMO i LUMO gdje je HOMO najviša zauzeta molekulska orbitala (*Highest Occupied Molecular Orbital*), dok je LUMO najniža nezauzeta molekulska orbitala (*Lowest Unoccupied Molecular Orbital*). HOMO i LUMO organskih poluvodiča predstavljaju hibridizaciju između vezanja i protuvezivanja konjugiranih π -elektrona.^[8,9]

Organski poluvodiči sastoje se od organskih molekula koje tvore π -konjugirani sustav. Atomi ugljika su sp^2 hibridizirani i sp^2 veze tvore tri jake σ -veze sa susjednim atomima. Preostale p-orbitale C atoma tvore delokalizirani oblak elektrona stvaranjem slabijih π -veza. Ova struktura veza tvori kvazi-jednodimenzionalnu strukturu za konjugirane organske poluvodiče. Sustav p-veze može imati različite konfiguracije veza prema preklapanju valne funkcije elektrona

susjednih atoma. Slika 1. prikazuje dva različita stanja π -veza, pri čemu vezno i antivezno stanje odgovaraju različitim razinama energije.^[9]

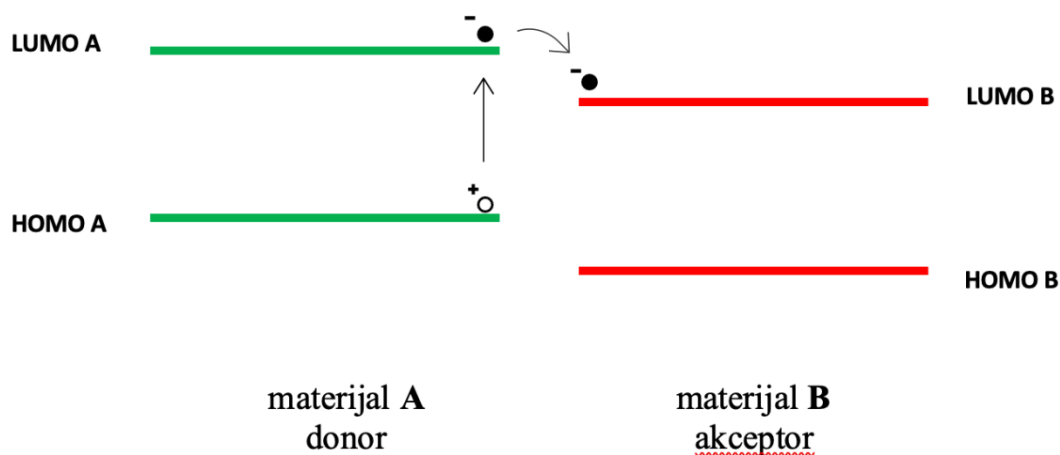


Slika 1. Ilustracija vezne i anti-vezne interakcije između HOMO i LUMO razina organskog poluvodiča.^[7]

Apsorpcijom fotona organski poluvodič se pobuđuje iz HOMO u LUMO, što je analogno pobuđivanju elektrona iz valentne vrpce u vodljivu vrpcu anorganskih poluvodiča. Međutim, zbog niske dielektrične konstante i lokaliziranih valnih funkcija elektrona i šupljina u organskim poluvodičima,^[10,11] između para elektron-šupljina postoji jako Coulombovo privlačenje. Dobiveni vezani par elektron-šupljina naziva se eksciton, s energijom vezanja od 0,1 do 1,4 eV, za razliku od puno niže energije vezanja od nekoliko eV u anorganskim poluvodičima. Nadalje, mogućnost generiranja slobodnih nositelja naboja nakon apsorpcije fotona u anorganskom poluvodiču je veća, jer se parovi elektron-šupljina lako odvajaju apsorbirajući toplinsku energiju, dok se u organskim poluvodičima stvaraju jako vezani ekscitoni.^[11]

Nakon generiranja ekscitona, postavlja se pitanje kako razdvojiti vezani par elektron-šupljina za generiranje slobodnog naboja što na kraju dovodi do veće učinkovitosti. Izvrsno rješenje pružili su Tang i suradnici koji su pokazali da korištenje dva različita organska materijala s ispravno poravnatim razinama vrpce može rezultirati učinkovitim solarnim ćelijama.^[12] Spoj između dva materijala naziva se heterospoj. Od tog otkrića, heterospoj je postao osnova dizajna organskih solarnih ćelija. Da bi se postigla disocijacija ekscitona, dva organska materijala s poravnatim pojaskom prikazanim na slici 2 postavljena su jedan uz drugi. Razlika između HOMO materijala

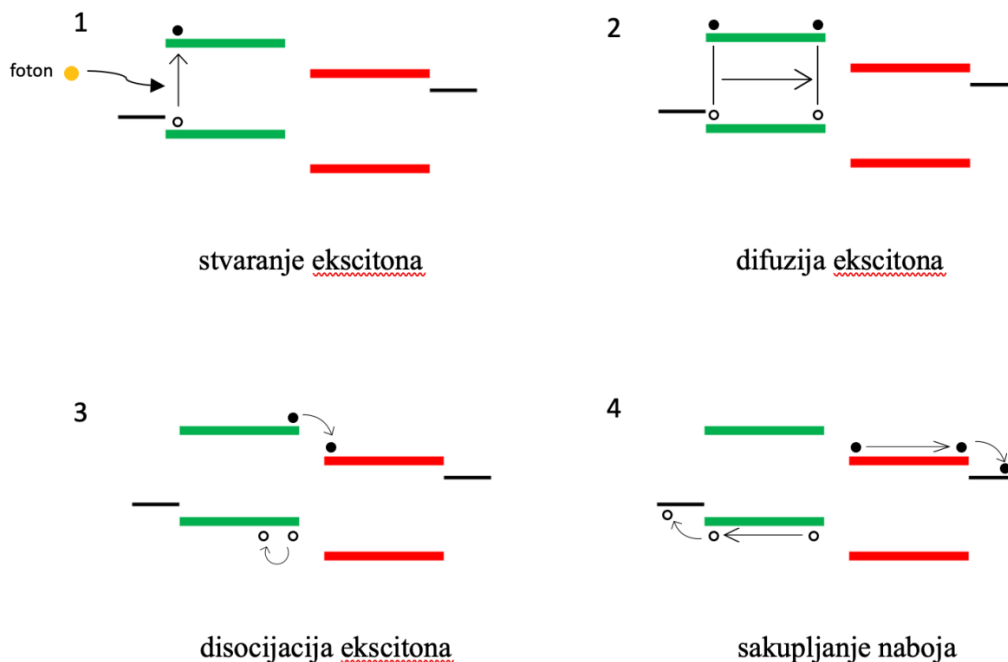
A i LUMO materijala B mora biti niža od potencijalne razlike između vezanog para elektron-šupljina, tj. zabranjenog pojasa materijala A ili B umanjenoj za energiju vezivanja ekscitona. Na primjer kada se eksciton generira u materijalu A, on migrira prema heterospojnici. Budući da je potencijalna razlika između LUMO (B) i HOMO (A) niža od energije ekscitona, prijenos elektrona od ekscitona do LUMO (B) je energetski povoljan proces. Elektron se stoga prenosi iz ekscitona u HOMO (B), dok u HOMO (A) ostaje rupa. Kao rezultat ovog procesa prijenosa naboja, materijali A i B nazivaju se donor i akceptor. Nakon disocijacije, parovi elektron-šupljina formiraju par naboja koji se naziva geminatni par, a to su naboji koji su još uvijek vezani i moraju biti odvojeni unutarnjim poljem.^[13]



Slika 2. Poravnanje pojasa donorskih i akceptorskih materijala u heterospojnju.^[7]

Udaljenost kroz koju ekscitoni mogu difundirati prije rekombinacije naziva se duljina difuzije ekscitona. Uobičajene duljine difuzije ekscitona u organskim poluvodičima su vrlo male, nekoliko desetaka nanometara.^[14,15] Ekscitoni generirani na udaljenosti većoj od ove duljine od heterospojnice će se rekombinirati prije nego što dođu do heterospojnice, što će rezultirati nižom učinkovitošću disocijacije ekscitona. Stoga aktivni slojevi moraju biti tanki kako bi se osiguralo da je razdvajanje faza između donora i akceptora unutar duljine disocijacije ekscitona. Međutim, tanak aktivni sloj rezultira ozbiljnim kompromisom niske učinkovitosti apsorpcije. Stoga je važno imati veliko područje sučelja za disocijaciju ekscitona i odgovarajuće odvajanje faza kako bi se osigurala učinkovita disocijacija ekscitona. Da bi se to postiglo, predložene su inovativne arhitekture uređaja kao što su nanostrukturirani aktivni slojevi.

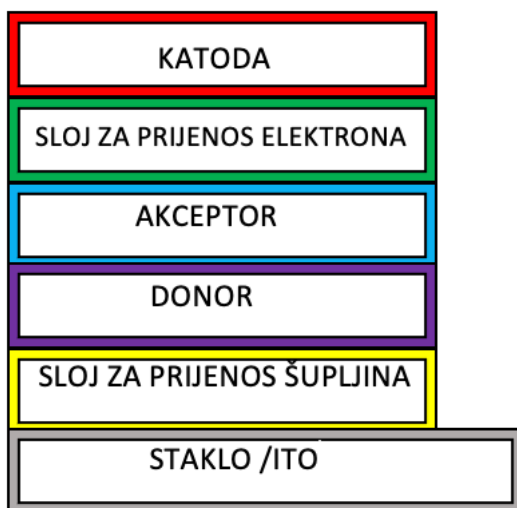
Ukupni rad solarnih ćelija može se opisati u četiri koraka (slika 3): (1) apsorpcija fotona koja dovodi do stvaranja ekscitona; (2) difuzija ekscitona na heterospoj donor/akceptor; (3) disocijacija ekscitona na heterospojnici radi formiranja geminatih parova; (4) transport nosača i ekstrakcija nosača na elektrodama.^[7]



Slika 3. Shematski prikaz rada organskih solarnih ćelija.^[7]

Moderna generacija solarnih ćelija su „sendvič“ solarne ćelije. Često dolaze u obliku inverzne konfiguracije. Struja teče od katode prema anodi (tj. od pozitivnog prema negativnom polu) i sloj za prijenos elektrona je takozvani sloj za prijenos elektrona (*electron transport layer*) koji je najčešće cinkov oksid (ZnO) ili kositrov oksid (SnO) čiji zadatak je da usmjeri gibanje elektrona prema elektrodi (katodi) koja je najčešće srebro. Postoji i aktivni sloj čija uloga je fotonaponski efekt i on se sastoji od donorskog i akceptorskog materijala. Donorski materijal čine jedinice bogate elektronima, dok akceptorski materijal čine uglavnom velike organske molekule poput derivata fulerena. Postoji i sloj za prijenos šupljina (*hole transport layer*) koji je zaslužan za prijenos šupljina. Princip je da smjer u kojem putuju šupljine, elektroni putuju u suprotnom smjeru, pri čemu je svrha sloja za prijenos šupljina spriječiti prijelaz elektrona od metalne elektrode. Svjetlost dolazi na staklenu elektrodu, koju karakterizira prozirnost i velika vodljivost, nakon čega dolazi do pobude elektrona u aktivnom sloju, koji prelaze iz HOMO orbitale u

LUMO orbitalu, a na mjestu elektrona formira se šupljina. Što je energetska razlika manja između HOMO i LUMO, elektron će lakše iskočiti i više će se energije od sunca iskoristiti za proizvodnju struje. Svi ostali slojevi pomažu generirati struju aktivnog sloja odnosno pomažu razdvajanju elektrona i šupljine.



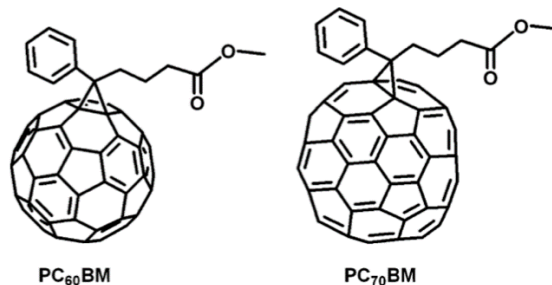
Slika 4. Struktura dvoslojne organske solarne ćelije.

HOMO i LUMO energetske nivoe ovise o strukturi samih molekula. Sintaza strukturno različitih skvaraina se provodi kako bi se dobili topljiviji spojevi te kako bi se produbio HOMO i LUMO nivo, odnosno kako bi se dobio manji energetska razmak između HOMO i LUMO orbitala. Elektroni uvijek idu u određenom smjeru s višeg energetske stanja na niže energetske stanje, kako bi mogli prijeći s donorskog sloja (skvaraina) na akceptorski sloj (fuleren) te na sloj za prijenos elektrona (ZnO) i na metalnu elektrodu. Šupljine idu prema suprotnom smjeru, pri čemu je ključno da njihov prolaz bude neometan, jer bilo kakva blokada odnosno sakupljane šupljina će za posljedicu imati rekombinaciju s elektronima te učinkovitost solarne ćelije znatno opada.

2.2. Akceptorski sloj

Mnogi organski spojevi pokazali su potencijalna svojstva kao materijali za akceptore elektrona, ali samo se mali broj materijala za akceptore elektrona može koristiti u visoko učinkovitim organskim fotonaponskim uređajima. Akceptorska jedinica odnosi se na skupine s nedostatkom elektrona ili siromašne elektronima. Gotovo svaka akceptorska jedinica sadrži iminski dušik koji privlači elektron kao što je primjerice benzotiadiazol, kinoksalin, tienopirazin, bitiazol, tiazolotiazol, benzobis-tiazol, benzotriazol i druge. Na temelju svojih sposobnosti primanja elektrona, akceptorske jedinice mogu se klasificirati u tri kategorije: slabi akceptori, srednji akceptori i jaki akceptori. U osnovi, sposobnost prihvatanja elektrona ocjenjuje se prema razini LUMO energije jedinice. Što je niža razina LUMO energije, to je jača sposobnost prihvatanja elektrona.^[16]

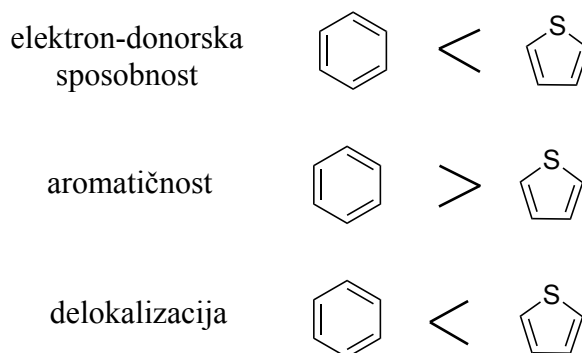
Fuleren i njegovi derivati svrstali su se među najuspješnije elektron-akceptorske materijale. Fuleren C₆₀ ima dobro simetričnu strukturu i pokazuje dobru pokretljivost elektrona, a kao što je poznato, jedna molekula C₆₀ može primiti četiri elektrona. Godine 1992. po prvi puta je upotrijebljen C₆₀ kao akceptor elektrona i otkriven njegov ultrabrzi prijenos elektrona između donora i akceptora elektrona. Međutim, C₆₀ pokazuje vrlo ograničenu topljivost u većini uobičajeno korištenih organskih otapala. Kako bi se poboljšala njegova topljivost i izbjeglo ozbiljno odvajanje faza donor/akceptor mješavine, fuleren C₆₀ zamijenjen je s metilnim esterom (6,6)-fenil-C₆₁-maslačne kiseline (PC₆₀BM). U proteklom desetljeću PC₆₀BM i njegov odgovarajući C₇₀ derivat (PC₇₀BM) dominantno su korišteni kao akceptori u organskim solarnim ćelijama. U usporedbi s PC₆₀BM, PC₇₀BM posjeduje jaču apsorpciju u vidljivom području, te je stoga u zadnje vrijeme privukao veliki interes. Međutim, C₇₀ je mnogo skuplji od C₆₀ zbog procesa pročišćavanja, što ograničava njegovu primjenu.^[7]



Slika 5. Struktura PC₆₀BM i PC₇₀BM.^[7]

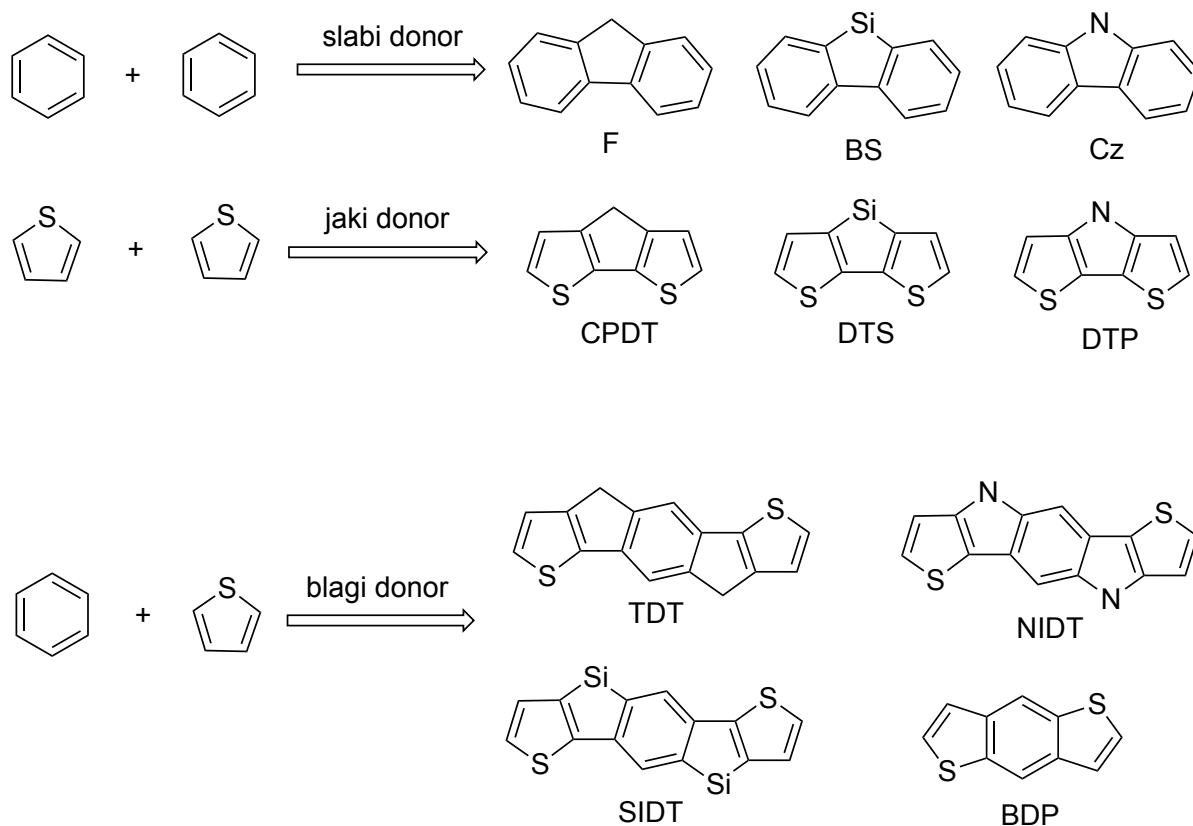
2.3. Donorski sloj

U proteklim desetljećima razvijeni su brojni donorski materijali, uključujući polimere i male molekularne spojeve. Donorska jedinica odnosi se na jedinicu bogatu elektronima. Tiofen i benzen dvije su najosnovnije donorske jedinice i glavni temeljni blokovi za izgradnju novih donorskih jedinica.



Slika 6. Usporedba svojstva benzena i tiofena.^[16]

Donorske jedinice izvedene iz dibenzena i ditiofena mogu se klasificirati u tri tipa (slika 7), dibenzenske premoštene jedinice, ditiofenske premoštene jedinice i spojene jedinice tiofen-benzen.



Slika 7. Uobičajene donorske jedinice.^[16]

2.4. Skvaraini kao elektron-donori u organskim solarnim ćelijama

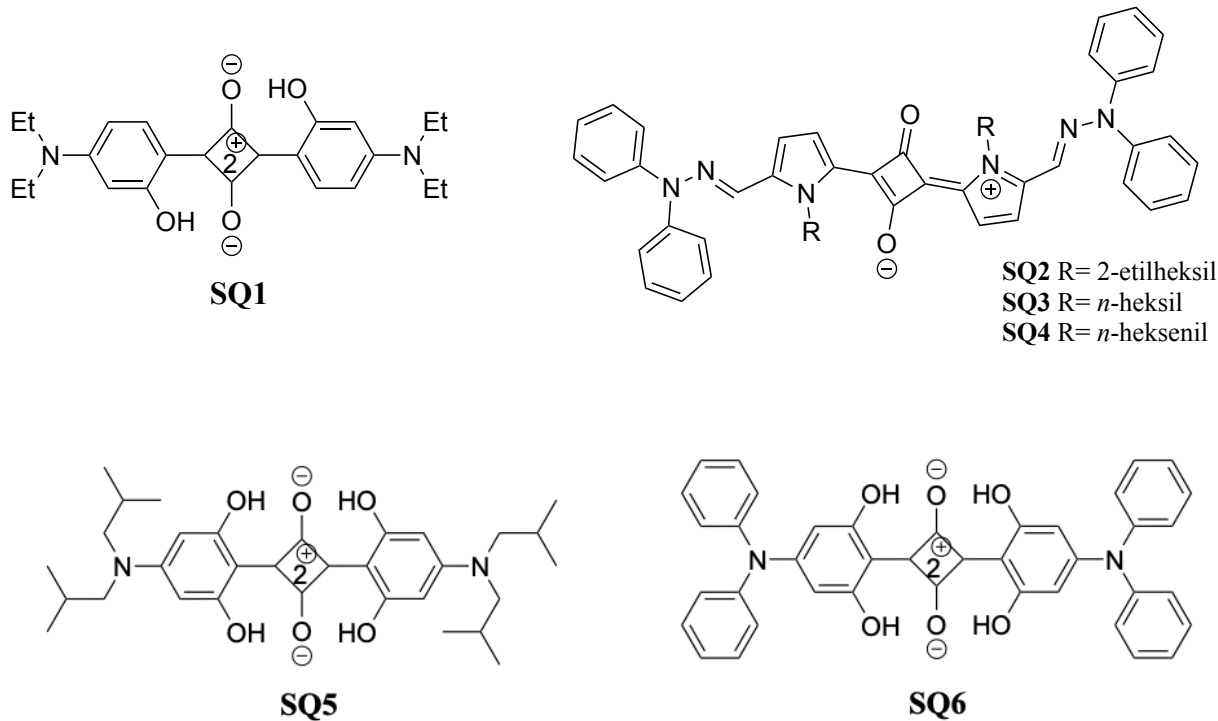
Organske solarne ćelije koriste fotoelektrični učinak organskih poluvodiča za apsorpiranje sunčeve svjetlosti koje mogu izravno pretvoriti sunčevu energiju u električnu energiju. Danas se organske solarne ćelije smatraju najperspektivnijim fotonaponskim alternativama u budućnosti zahvaljujući njihovoj maloj težini, niskoj cijeni i potencijalu da se izrade fleksibilni uređaji velike površine roll-to-roll tehnikom^[17].

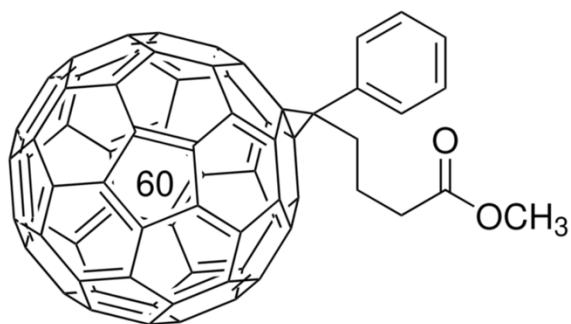
Kako bi se poboljšala fotonaponska izvedba, razvijeno je stotine malih molekula i polimera kao aktivne komponente, a među njima su veliku pozornost privukli skvaraini kao elektron-donorski materijali organskih solarnih ćelija. Sve to je zahvaljujući njihovom visokom koeficijentu apsorpcije u vidljivom dijelu spektra i NIR (bliskom infracrvenom) dijelu spektra. Dodatnu prednost im daje fleksibilnost u strukturnoj modifikaciji kao i dobra fotokemijska i toplinska

stabilnost. Do danas su skvaraini korišteni sa akceptorima fulerena i nefulerena i različitim organskim solarnim ćelijama uključujući binarne, tandem (slojevite) i tercijarne solarne ćelije.^[18]

2.4.1. Simetrični skvaraini kao elektron-donori

Skvaraini pripadaju prvoj generaciji donorskih materijala u organskim solarnim ćelijama. Na slici 8 prikazane su strukture simetričnih skvaraini koji su reprezentativni kao elektron donorski materijali u organskim solarnim ćelijama. Merritt i Hovel su 1976. godine primijenili SQ1 kao jednoslojni fotoaktivni sloj koji nije pokazao veliku djelotvornost, PCE = 0,02%. PCE ili *power conversion efficiency* ili učinkovitost pretvorbe energije je mjera kojom se procjenjuje učinkovitost pretvorbe energije iz jednog oblika u drugi. U slučaju fotonaponskih ćelija ili solarnih ćelija, PCE predstavlja udio sunčeve energije pretvoren u električnu energiju koja padne na fotonaponski uređaj. Upravo zbog niske djelotvornosti u to vrijeme organske solarne ćelije nisu bile od značaja.^[19]



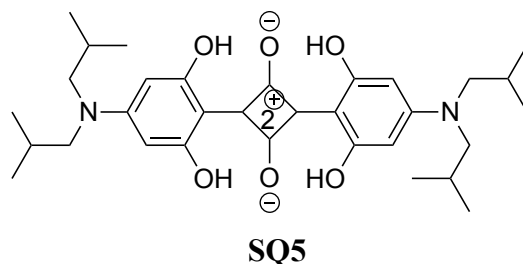


Slika 9. Struktura PC₆₁BM akceptora.^[21]

Tablica 1. Glavne karakteristike organskih solarnih ćelija koje sadrže simetrične skvaraine kao elektron-donore (SQ1 – SQ10).^[18]

<i>struktura ćelije</i>	$J_{SC}/mAcm^{-2}$	V_{OC}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
Ga/SQ1/In ₂ O ₃	-	-	20	0.02
ITO/PEDOT:PSS/SQ2:PC ₆₁ BM (1:3)/LiF/Al	5.70	0.62	35	1.24
ITO/PEDOT:PSS/SQ3:PC ₇₁ BM (1:3)/LiF/Al	7.16	0.55	37	1.39
ITO/PEDOT:PSS/SQ4:PC ₇₁ BM (1:3)/LiF/Al	9.32	0.57	37	1.99
ITO/SQ5:C ₆₀ /BCP/Al	7.01	0.76	56	3.10
ITO/MoO ₃ /SQ5:C ₇₀ (1:5)/BCP/Al	13.70	0.87	53	6.30
ITO/MoO ₃ /SQ6:C ₆₀ /PTCBI/Ag	7.40	0.94	72	5.20
ITO/MoO ₃ /SQ7:C ₆₀ /BCP/Ag	10.00	0.90	64	5.70
ITO/MoO ₃ /SQ8:C ₆₀ /PTCBI/Ag	9.50	0.68	69	4.60
ITO/MoO ₃ /SQ9:PC ₇₁ BM(1:1.5)/BCP/Al	9.60	0.87	50	4.20
ITO/MoO ₃ /SQ10:PC ₇₁ BM(1:2)/BCP/Al	10.85	1.00	50	5.42

Najuspješniji primjer spoja korištenog u organskoj solarnoj ćeliji je 2,4-bis[4(*N,N*-diizobutilamino)-2,6-dihidroksifenil] skvarain (SQ5), slika 10. SQ5 ima visok koeficijent apsorpcije ($> 3 \times 10^5 \text{ cm}^{-1}$) i prikladne HOMO/LUMO razine pri -5,3/-3,5 eV.

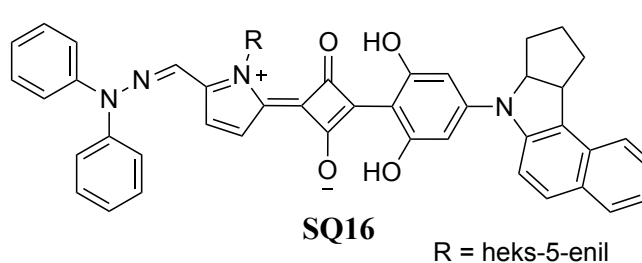
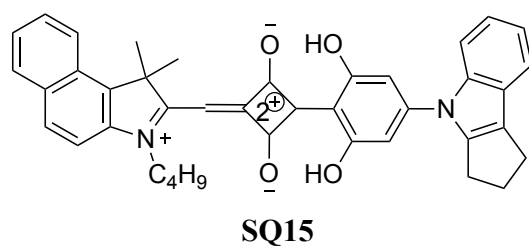
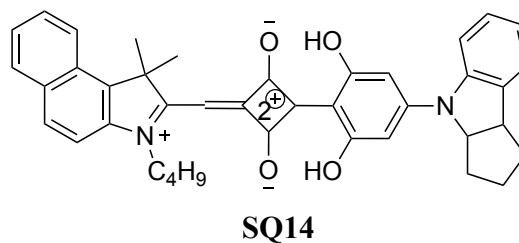
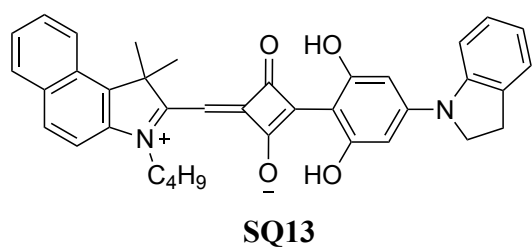
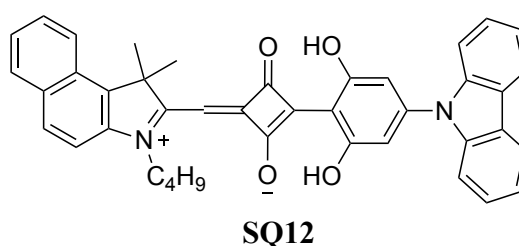
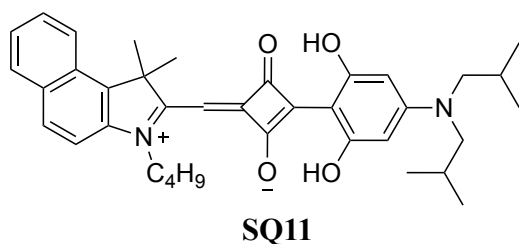


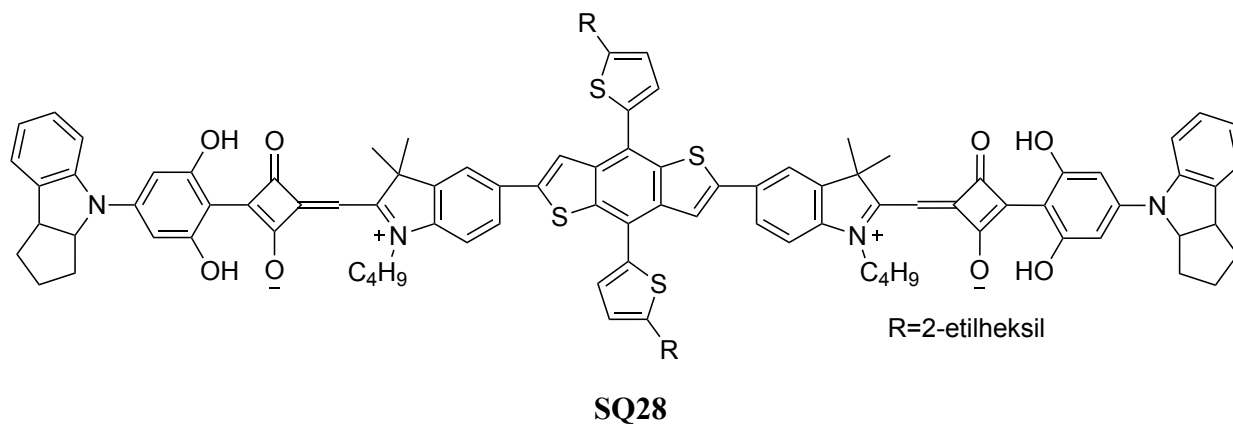
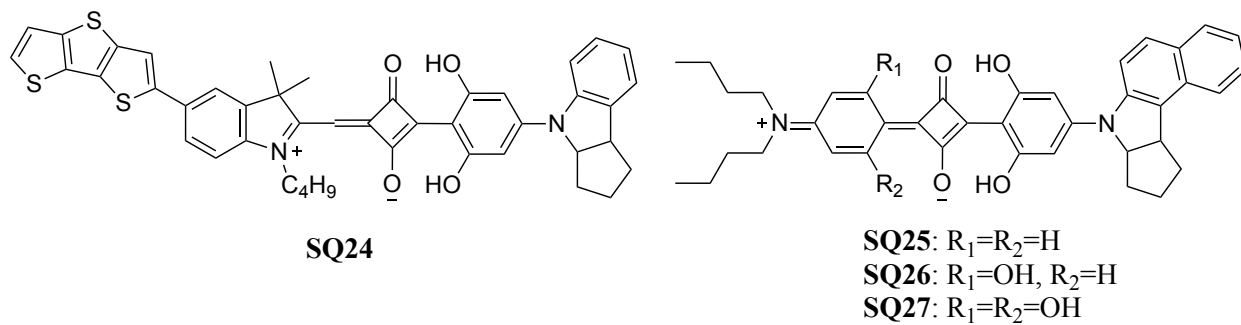
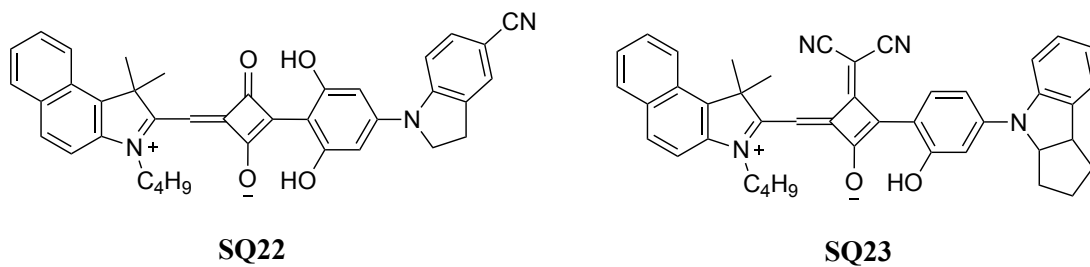
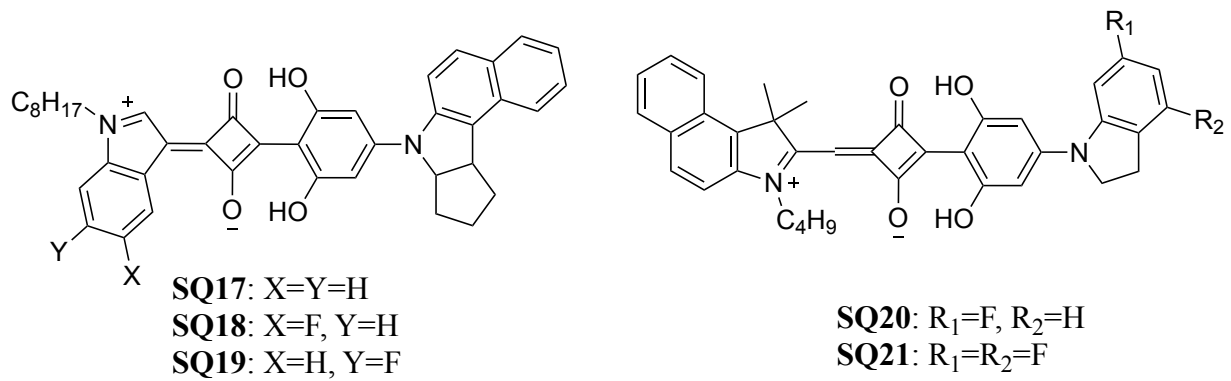
Slika 10. Struktura skvaraina SQ5.

2009. godine Forrest, Thompson i suradnici uspješno su spoznali efikasan planarni hetrospoj sa učinkovitosti od 3,1% koristeći tehniku vakuumnog isparavanja da bi dobili tanki film SQ5 u kombinaciji sa fulerenom (C_{60}) kao akceptorom.^[22] Još bolju učinkovitost od 4,6% sa heterospojem SQ5/ C_{60} ostvarili su kroz toplinsko žarenje aktivnog sloja pri 110 °C.^[23] Modificiranjem omjera mješavine SQ5 i akceptora PC₇₁BM apsorbicija dobivenih filmova pokrivala je cijeli vidljivi dio spektra i NIR područje. Loša učinkovitost uglavnom je posljedica niskog faktora popunjavanja (FF) uzrokovano velikim unutrašnjim otporom odvajanjem naboja iz mješavine skvaraina niske gustoće.^[24] Kido i suradnici upotrebom tehnike vakuumnog koisparivanja su pokušali poboljšati učinkovitost SQ5: C_{70} (1:5) heterospoja i postigli su iznimno visoku učinkovitost od 6,3% za elektron donore organskih solarnih ćelija u to vrijeme.^[25] Kasnije su provedena istraživanja u kojima se promatrao utjecaj omjera donor/akceptor i temperature obrade na fotonaponski učinak pri čemu su dobiveni rezultati pokazali lošu korelaciju.^[26] Također, istraživanja su pokazala da je učinkovitost ćelije porasla na 5,1% kada su mjerenja provedena na povišenoj radnoj temperaturi što se pripisuje poboljšanoj mobilnosti naboja u filmovima. Iako je SQ5 pokazao obećavajuće karakteristike za visoku učinkovitost organskih solarnih ćelija, materijal ima određene nedostatke kao što su loša topljivost ukoliko supstituenti nisu veliki alkilni lanci, apsorbicija u crvenom području vidljivog dijela spektra i NIR, te mala mobilnost naboja. Kako bi se eliminirali ti nedostaci, znanstvenici su sintetizirali niz drugih skvaraina SQ6 – SQ8 koji su se pokazali kao bolji elektron-donori u organskim solarnim ćelijama (slika 8).^[27]

2.4.2. Asimetrični skvaraini kao elektron-donori

Asimetrični skvaraini pokazuju nekoliko prednosti u usporedbi sa simetričnim analogima, poput dobre topljivosti u uobičajenim organskim otapalima za obradu otopine i veća sintetička fleksibilnost za fino podešavanje optoelektroničkih svojstava. Međutim, organske solarne ćelije koje se temelje na asimetričnim skvarainima privlačili su manje pozornosti dugo vremena zbog svojih relativno loših fotonaponskih učinaka uzrokovanih niskom pokretljivošću šupljina. Slika 11 prikazuje molekulske strukture reprezentativnih asimetričnih skvaraina korištenih kao elektron-donori u organskim solarnim ćelijama.^[18]





Slika 11. Strukture asimetričnih skvaraina kao elektron-donora u organskim solarnim ćelijama.^[18]

Nova istraživanja su pokazala kako je moguće novim strategijama molekularnog dizajna poboljšati učinkovitost asimetričnih skvaraina u organskim solarnim ćelijama. 2013. godine dva nova asimetrična skvaraina SQ11 i SQ12 su sintetizirana, objavljeno od strane Lu i suradnika.^[28] U usporedbi sa SQ11, SQ12 je pokazao dublju HOMO energijsku razinu -5,46 eV čime je učinkovitost ćelije koja sadrži heterospoj sa SQ12 pokazala bolju učinkovitost od 2,28%, s visokim naponom do 1,12 V što se prepisuje delokalizaciji elektrona aromatskog prstena benzena. Nadalje je dobiven SQ13 baziran na istoj 4-amino-2,6-dihidroksifenilnoj grupi koja ima manje steričke smetnje, ali bolju sposobnost doniranja elektrona u odnosu na SQ12.^[29] Asimetrični skvaraini SQ14 i SQ15 su sintetizirani pomoću indolinske i indolske krajnje grupe čime se SQ14 pokazao kao više planarna molekula sa gušćim pakiranjem u kristalnom stanju nego njegov analog SQ15, radi čega je dobiven pomak apsorpcije u crvenom području i bolja mobilnost šupljina u filmu. Preciznije rečeno, heterospoj SQ14:PC₇₁BM imao je 7 puta veću mobilnost šupljina u odnosu na heterospoj SQ15:PC₇₁BM.^[30]

Tablica 2. Glavne karakteristike organskih solarnih ćelija koje sadrže asimetrične skvaraine kao elektron-donore (SQ11 – SQ28).^[18]

<i>struktura ćelije</i>	$J_{sc}/mAcm^{-2}$	V_{oc}/V	$FF/\%$	$PCE/\%$
ITO/MoO ₃ /SQ11:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	5.40	0.75	38	1.54
ITO/MoO ₃ /SQ12:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	7.00	1.06	38	2.82
ITO/MoO ₃ /SQ13:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	11.03	0.81	48	4.29
ITO/MoO ₃ /SQ14:PC ₇₁ BM(1:8)/LiF/Al	10.49	0.83	50	4.10
ITO/MoO ₃ /SQ15:PC ₇₁ BM(1:8)/LiF/Al	7.36	0.91	34	2.20
ITO/MoO ₃ /SQ16:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	12.03	-	-	4.35
ITO/MoO ₃ /SQ17:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	11.72	0.87	41	4.18
ITO/MoO ₃ /SQ18:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	12.08	0.92	42	4.65
ITO/MoO ₃ /SQ19:PC ₇₁ BM(1:5)/LiF/Al	11.21	0.92	44	4.66
ITO/MoO ₃ /SQ20:PC ₇₁ BM(1:3)/C ₇₀ /BCP/Al	11.99	0.81	52	5.05
ITO/MoO ₃ /SQ21:PC ₇₁ BM(1:3)/C ₇₀ /BCP/Al	12.68	0.85	56	6.04
ITO/MoO ₃ /SQ22:PC ₇₁ BM(1:3)/BCP/Al	11.38	0.92	50	5.24
ITO/MoO ₃ /SQ23:PC ₇₁ BM(1:3)/BCP/Al	10.89	0.87	49	4.63
ITO/MoO ₃ /SQ24:PC ₇₁ BM(1:7)/BCP/Al	12.78	0.89	50	5.69
ITO/MoO ₃ /SQ25:PC ₇₁ BM(1:3)/Liq/Al	13.05	0.82	51	5.40
ITO/MoO ₃ /SQ26:PC ₇₁ BM(1:3)/Liq/Al	14.95	0.82	50	6.07
ITO/MoO ₃ /SQ27:PC ₇₁ BM(1:3)/Liq/Al	12.58	0.86	52	5.67
ITO/MoO ₃ /SQ28:PC ₇₁ BM(1:7)/BCP/Al	14.89	0.83	60	7.41

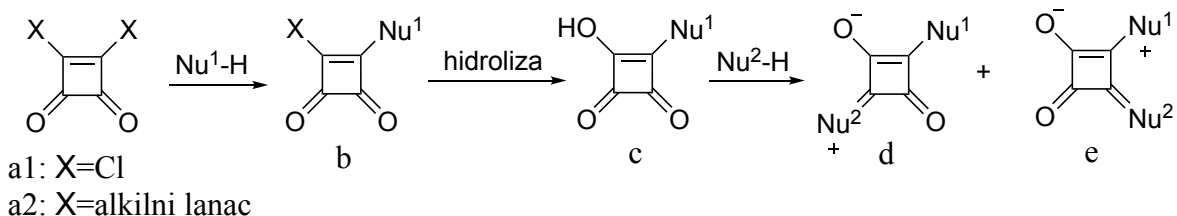
Kako bi provjerili korelaciju između broja -OH skupina i fotonaponskih svojstava asimetričnih skvaraina Huang i suradnici su sintetizirali SQ25 – SQ27 s dvije, tri i četiri hidroksilne skupine. Dobiveni rezultati su pokazali da broj -OH grupa ne igra nikakvu ulogu na apsorpciju i HOMO energijske razine, odnosno više hidroksilnih skupina nije nužno vodilo boljim fotonaponskim svojstvima.^[31]

Kao što je prikazano u tablici 1 i tablici 2, svi skvaraini koji su korišteni u heterospoju organskih solarnih ćelija su limitirani učinkovitošću ćelije do 5,00%. Ključni razlog tome je nizak faktor popunjenosti koji je posljedica male mobilnosti šupljina skvaraina. Kako bi izbjegli taj problem, Kido i suradnici su izvijestili o velikom π -proširenom dimeru SQ28 koji sadrži BTB kao povezujuću jedinicu između dva asimetrična skvaraina. Takva struktura je omogućila za jedan red veličine povećanu mobilnost šupljina u filmovima u usporedbi s analognim monomernim bojama čime je dobivena izuzetna učinkovitost koja ide do 7,41% i faktor popunjenosti od 60%.^[32]

3. REZULTATI I RASPRAVA

3.1. Uvod

Sinteza asimetričnih skvaraina (SQs) polazi od estera skvareinske kiseline ili skvareinskog diklorida koji su manje reaktivni od same skvareinske kiseline. Kako što je prikazano na Shemi 1, kondenzacijom jednog ekvivalenta skvareinskog diklorida (a¹) ili skvareinskog estera (a²) s jednim ekvivalentom nukleofila dobije se međuprodukt (b) koji djelovanjem kiseline ili baze stvara međuprodukt (c) koji u konačnici kondenzacijom s pripadajućim nukleofilom dovodi do konačnog produkta, odnosno asimetričnog skvaraina (d). Važno je naglasiti da kondenzacijom mogu nastati 1,2-supstituirani skvaraini (e) kao nečistoće.^[13]



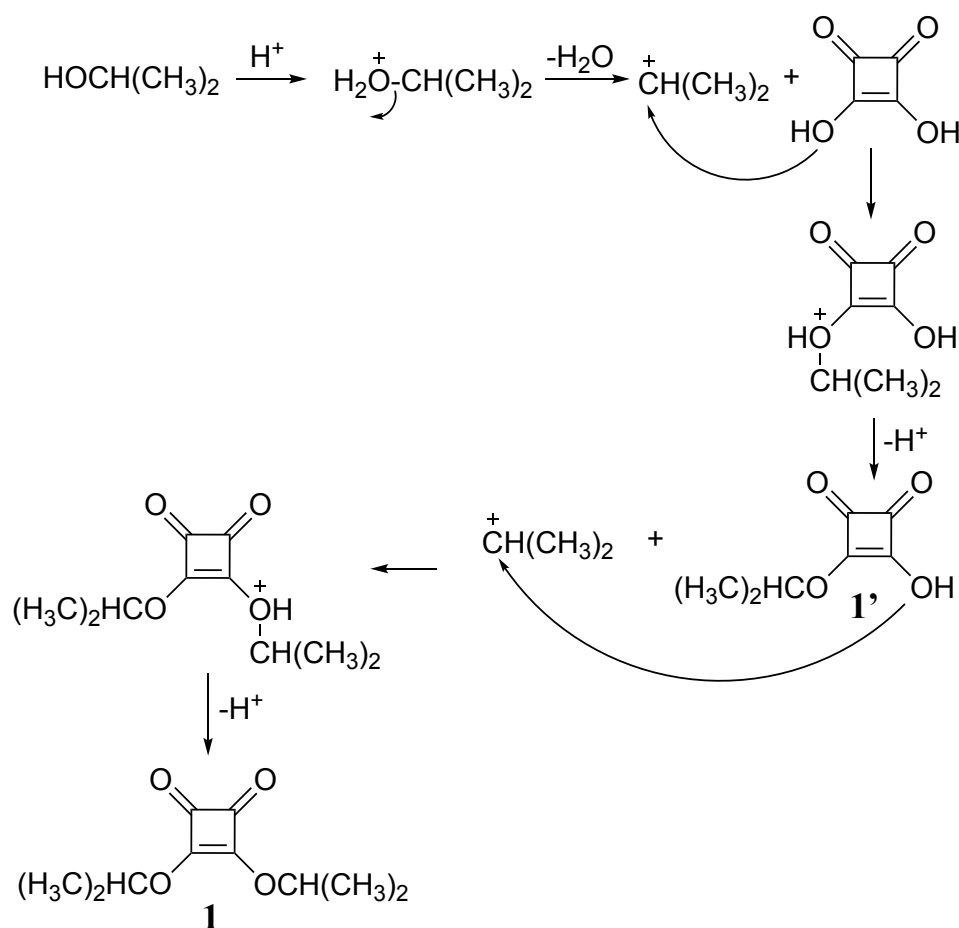
Shema 1. Prikaz sinteze asimetričnog skvaraina.^[13]

Cilj ovog diplomskog rada je sintetizirati asimetrične skvaraine sa što boljim iskorištenjem i što boljih fizikalnih svojstva, koji bi bili što bolji elektron-donori u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija i time pridonijeli ukupnoj učinkovitosti ćelije.

U daljnjem tekstu opisan je sintetski put asimetričnih derivata skvareinske kiseline. Kroz nekoliko koraka dobiveni su aminoskvaraini i aminoalkoholi kao ključni prekursori sa kojima reakcijom kondenzacije se dobiveni željeni produkti (11 – 16).

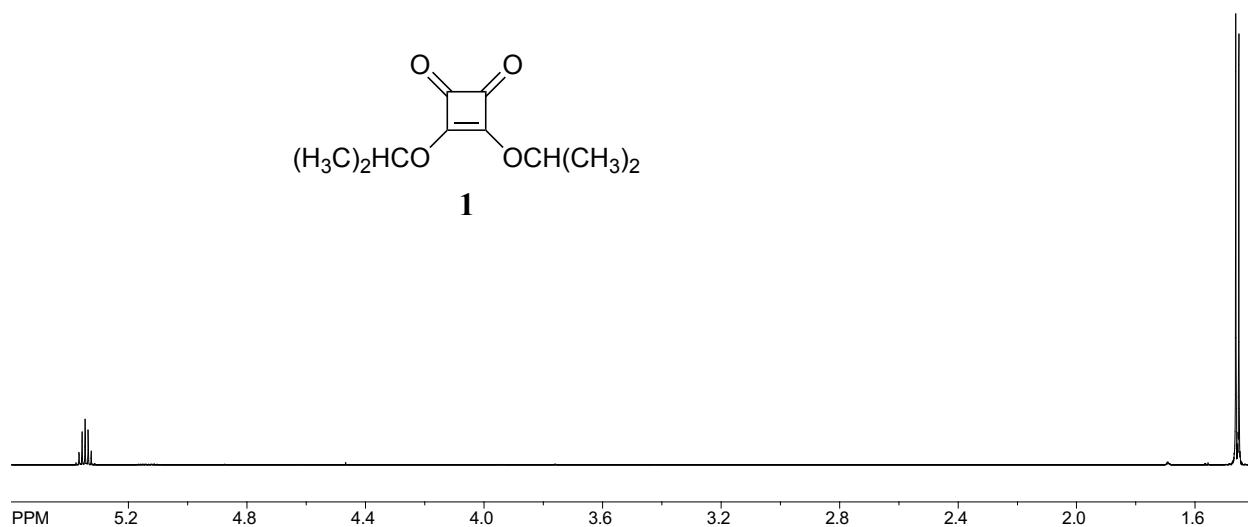
3.2. Sinteza aminoskvaraina 2 – 4

Aminoskvarain je produkt koji je važan prekursor u sintezi asimetričnih skvaraina. Sinteza aminoskvaraina polazi od uvođenja alkoksidne skupine u strukturu skvareinske kiseline. Reakcijom bimolekulskog dehidratiranja alkohola izopropanola (slika 12) nastaje karbokation koji reagira s molekulom skvareinske kiseline, pri čemu nastaje izopropilni eter (**1**). Istom reakcijom nastaje monosupstituirani derivat (**1'**).



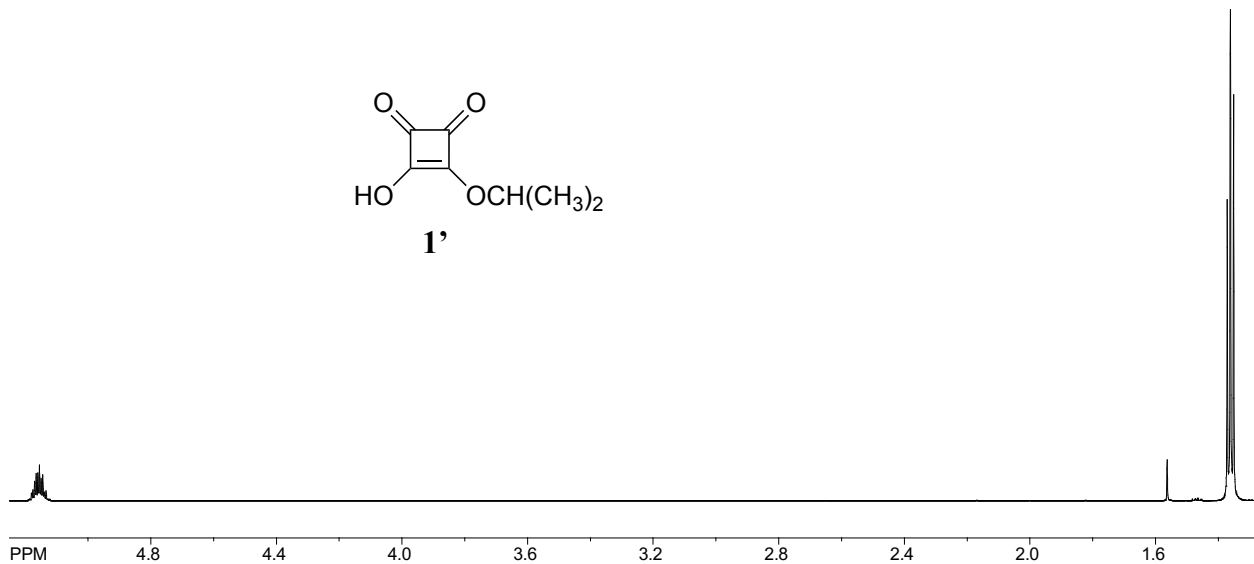
Slika 12. Mehanizam bimolekulskog dehidratiranja izopropanola.

Reakcija uvođenja izopropilne skupine u strukturu skvareinske kiseline uspješno je provedena, pri čemu je produkt **1**, nakon izolacije i pročišćavanja kolonskom kromatografijom, dobiven u iskorištenju od 56%.



Slika 13. ^1H NMR (CDCl_3) spektar spoja **1**.

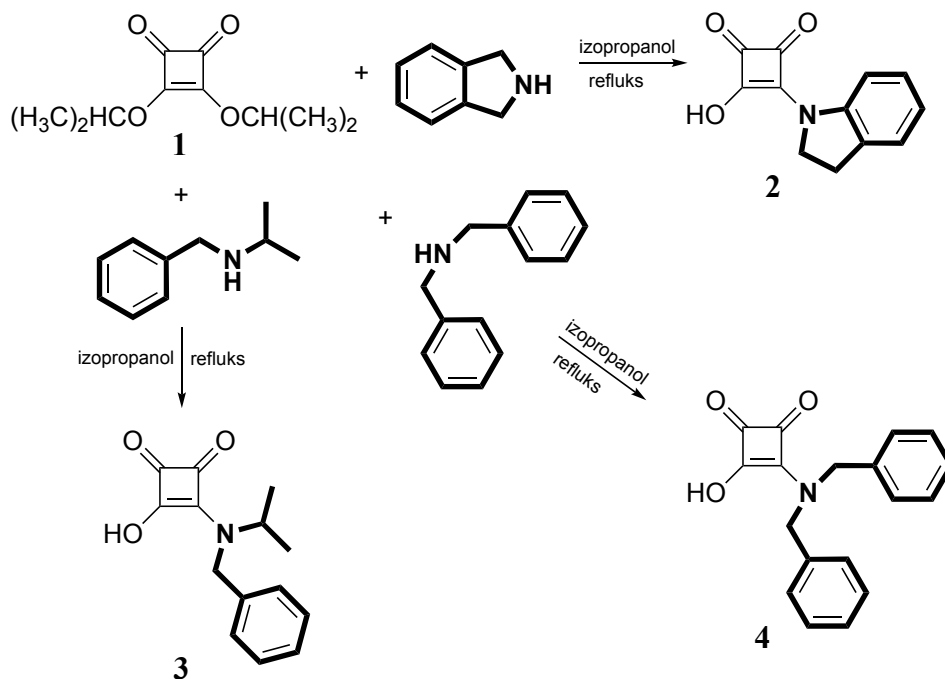
Slika 13 prikazuje ^1H spektar spoja **1**, s obzirom na simetričnost strukture vidljiv je duplo manji broj signala, pri čemu se signali protona izopropilne skupine nalaze se u karakterističnom području od 5,3, odnosno 1,5 ppm.



Slika 14. ^1H NMR (CDCl_3) spektar spoja **1'**.

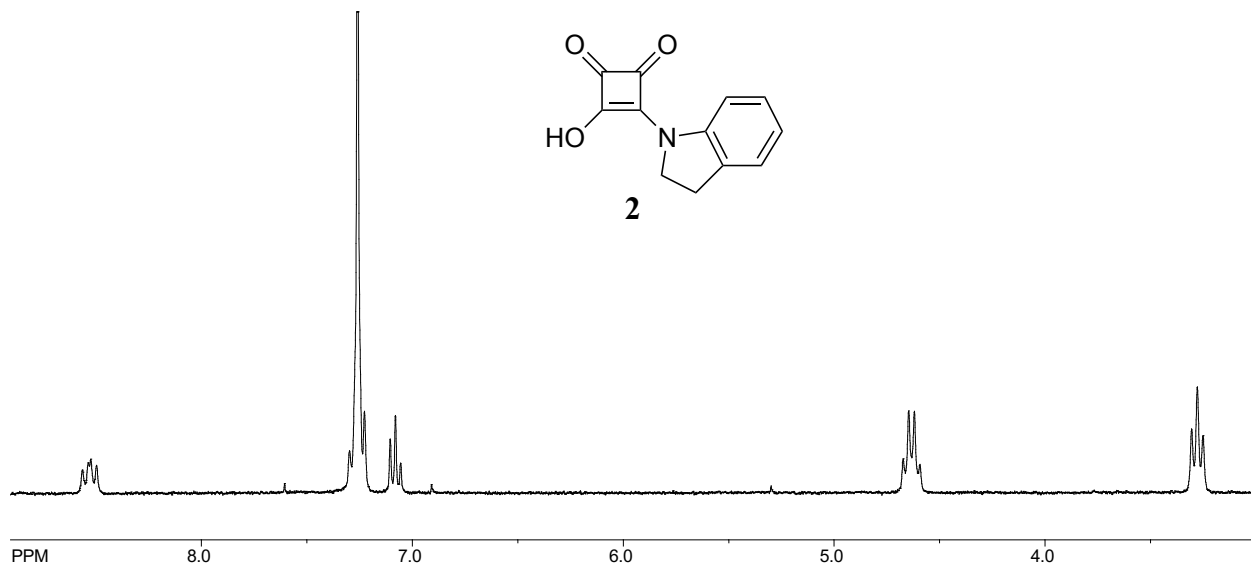
Slika 14 prikazuje ^1H spektar spoja **1'**, koji s obzirom na spoj **1** daje gotovo identičan izgled signala pri čemu su svi signali protona pomaknuti u slabije magnetsko polje.

U daljnjem koraku nukleofilnom suspdstitucijom izopropilne skupine spoja **1** odgovarajućim sekundarnim aminom dobiveni su aminoskvaraini **2 – 4** (slika 15).



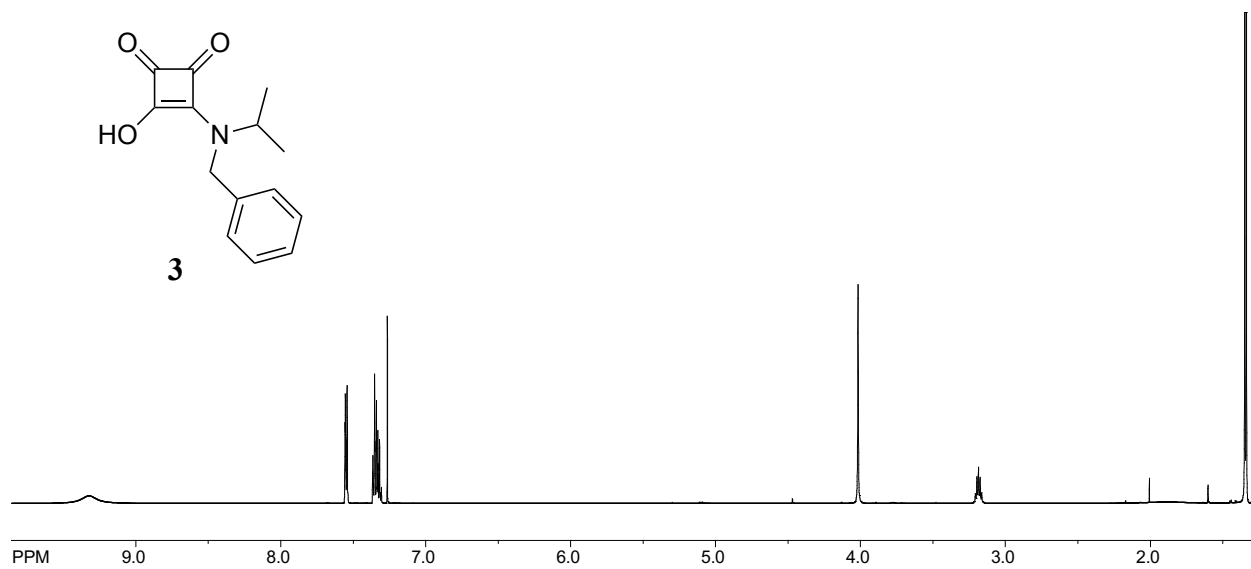
Slika 15. Sinteza aminoskvaraina **2 – 4**.

Svi aminoskvaraini su kolonskom kromatografijom pročišćeni i okarakterizirani spektroskopskim metodama (^1H NMR spektar, slika 16. – 18.). Produkti **2 – 3** su dobiveni u dobrom iskorištenju **2**: 32%, **3**: 15%.



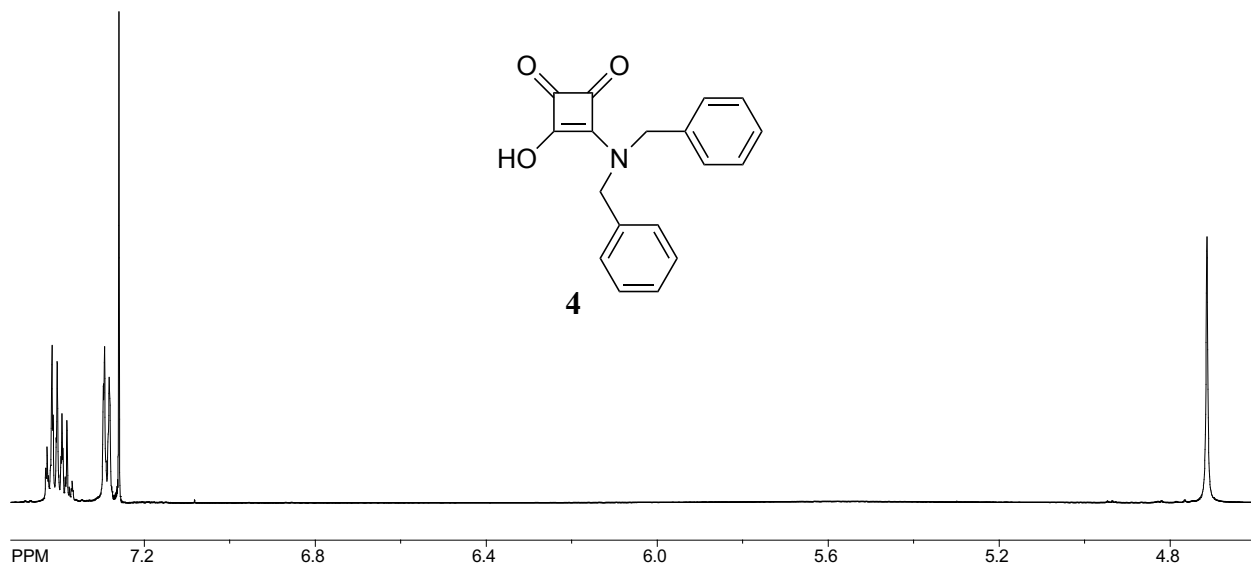
Slika 16. ¹H NMR (CDCl₃) spektar spoja **2**.

Slika 16 prikazuje ¹H spektar spoja **2** u kojem su vidljivi signali protona -CH₂ skupina indolinske jezgre od 3,0 do 5,0 ppm, te signali aromatskih protona indolinske jezgre u karakterističnom području spektra na 7,5 ppm.



Slika 17. ¹H NMR (CDCl₃) spektar spoja **3**.

Slika 17 prikazuje ¹H spektar spoja **3** s karakterističnim signalima protona izopropilne skupine u alifatskom dijelu spektra i signale aromatskih protona benzenske jezgre u karakterističnom aromatskom području spektra.

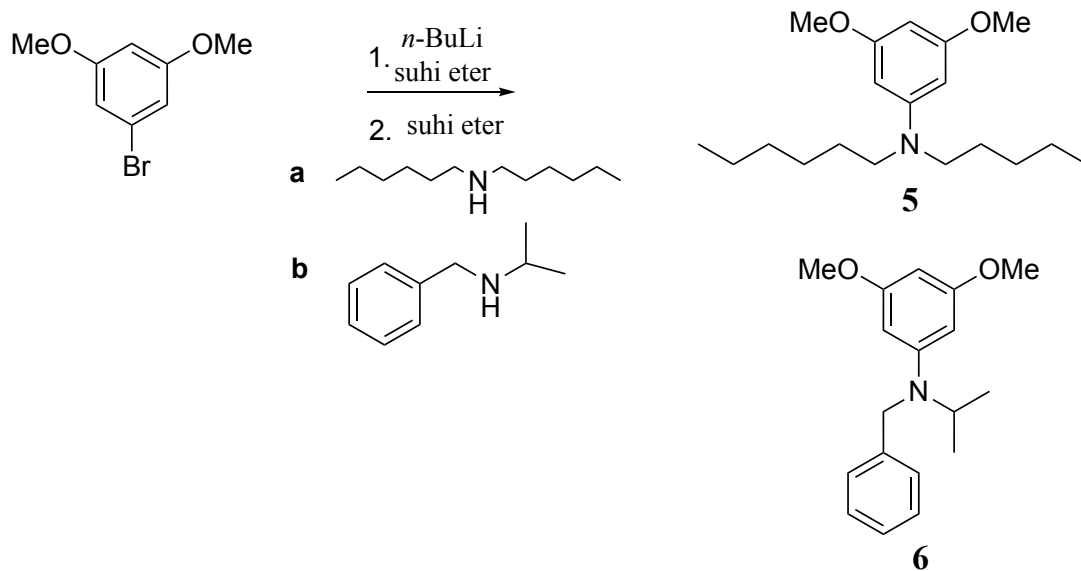


Slika 18. ^1H NMR (CDCl_3) spektar spoja **4**.

Slika 18 prikazuje ^1H spektar spoja **4** s karakterističnim signalima aromatskih protona benzilnih skupina u aromatskom području spektra 7,4 – 7,2 ppm i signalu protona $-\text{CH}_2$ skupina oko 4,7 ppm.

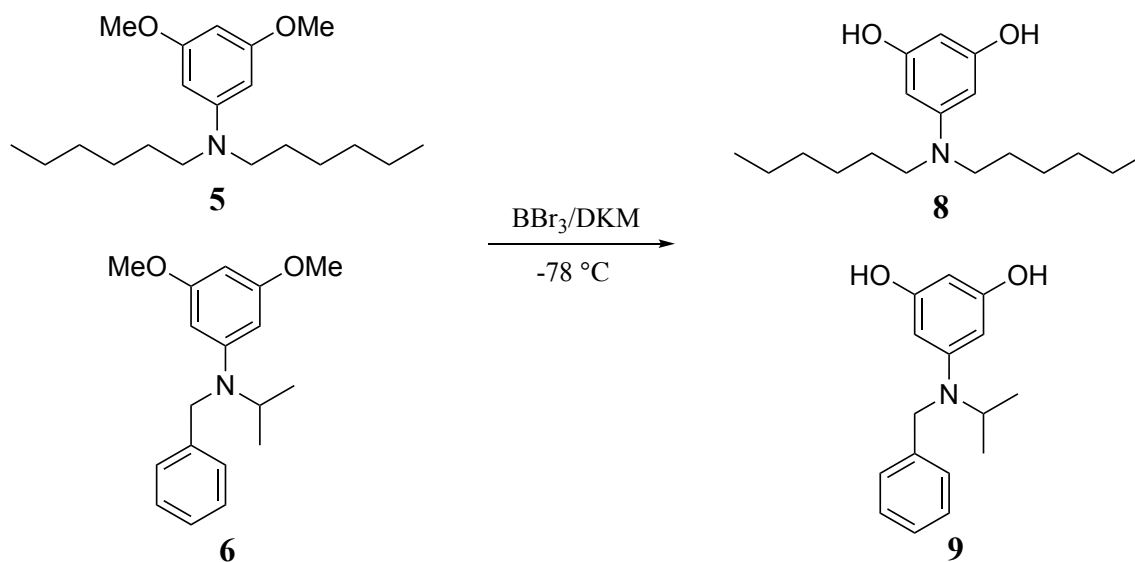
3.3. Sinteza alkohola **8 – 10**

Alkoholi su dobiveni neovisnom sintezom u dva koraka. Prvi stupanj odnosi se na reakciju aminacije, čija je svrha uvesti amino skupinu u organsku molekulu. U ovom slučaju provedena je aminacija 1-brom-3,5-dimetoksibenzena uz prisunost *n*-butillitija i odgovarajućeg sekundarnog amina (slika 19).



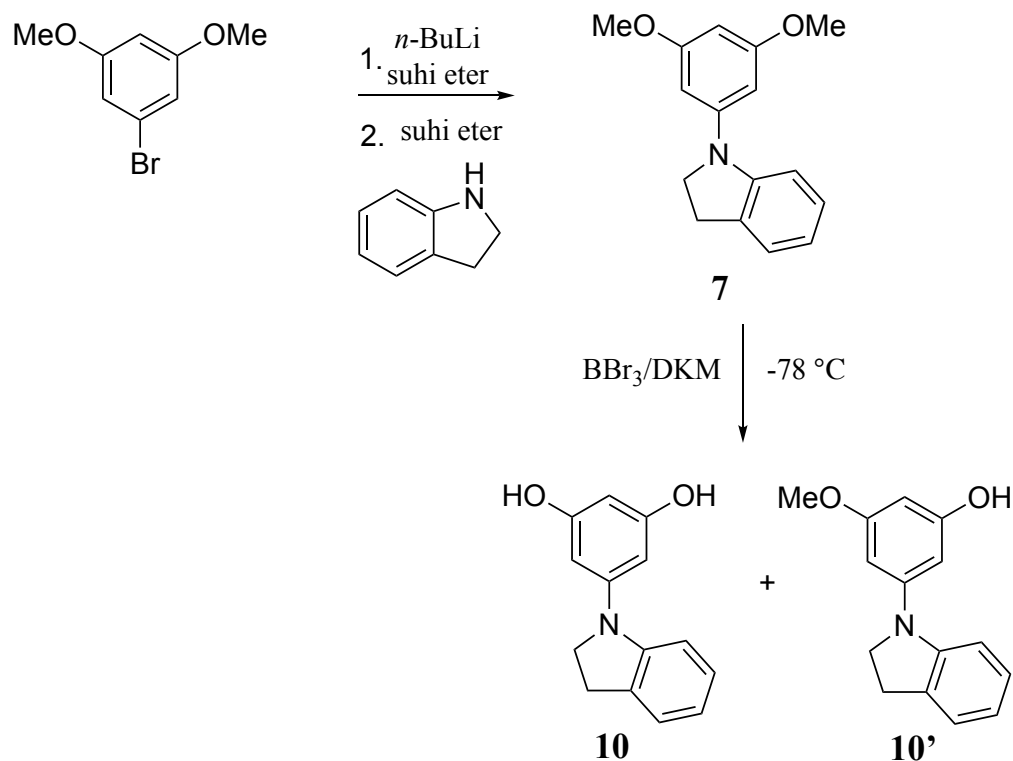
Slika 19. Reakcija aminacije 1-brom-3,5-dimetoksibenzena sekundarnim aminom **a**) diheksilamin^[33] **b**) izopropilbenzilamin.^[34]

Drugi korak je demetiliranje, koje se provodi uz prisutnost borovog tribromida na niskoj temperaturi uz diklormetan kao otapalo (slika 20).



Slika 20. Sinteza alkohola **8** i **9** reakcijom demetiliranja.

U sklopu ovog rada sintetiziran je alkohol 5-(indolin-1-il)benzen-1,3-diol (**10**). Sinteza ovog alkohola analogna je sintezi alkohola **8** i **9**, a njegova sinteza prikazana je na slici 21. Kao nusprodukt nastaje i monoalkohola **10'**.

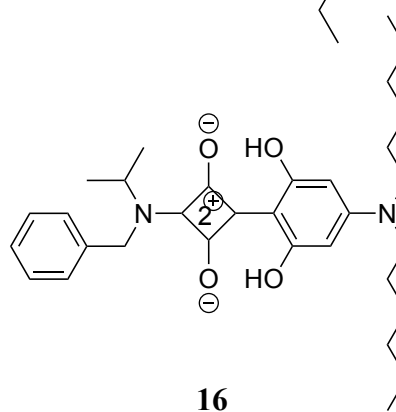
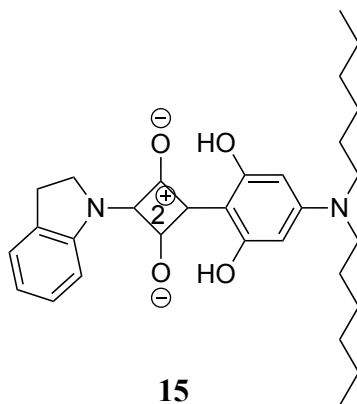
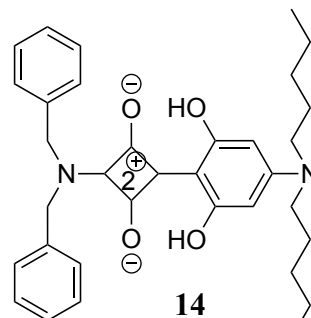
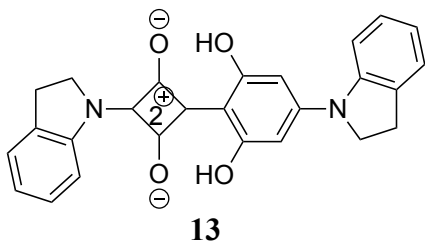
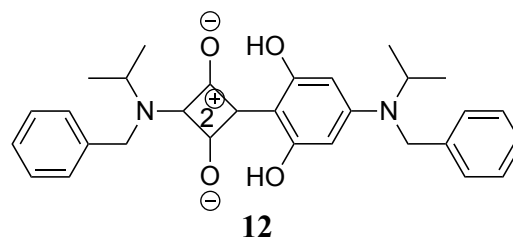
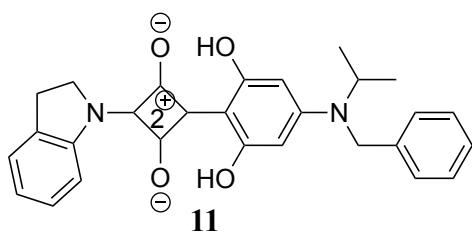
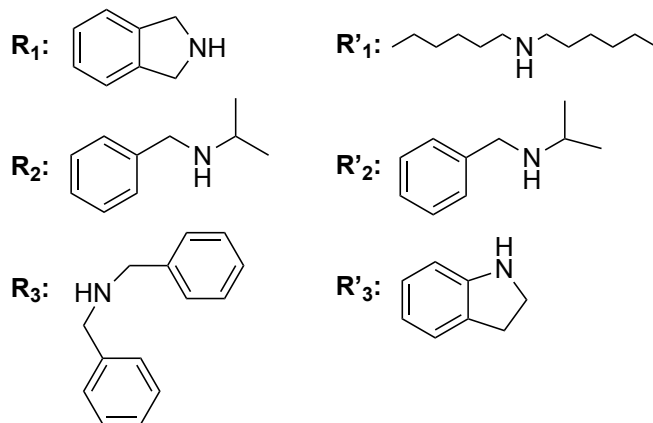
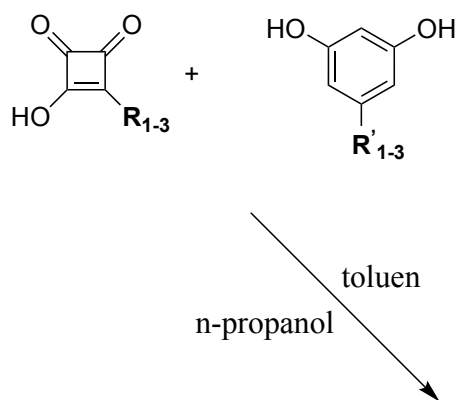


Slika 21. Sinteza aminoalkohola **10**.

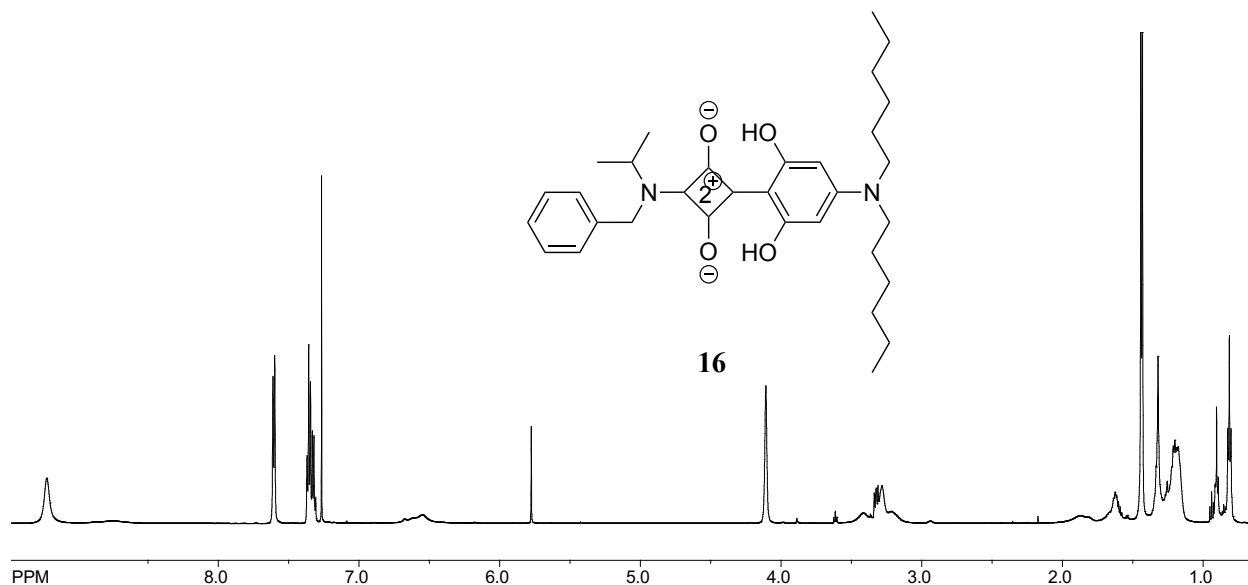
Dobiveni alkohol **10** je dobiven u iskorištenju od 54% te je nakon pročišćavanja kolonskom kromatografijom sepektroskopski okarakteriziran.

3.4. Sinteza asimetričnih skvaraina **11** – **16**

Posljednji korak sinteze asimetričnih skvaraina je reakcija kondenzacije aminoalkohola (**8** – **10**) i odgovarajućeg derivata skvareinske kiseline (**2** – **4**), slika 22. Mehanizam reakcije je elektrofilna aromatska supstitucija.



Slika 22. Sinteza asimetričnih skvaraina **11** – **16**.



Slika 23. ^1H NMR (CDCl_3) spektar spoja **16**.

Slika 23 prikazuje ^1H spektar spoja **16** gdje se mogu vidjeti karakteristični signali protona izopropilne skupine, te signali protona $-\text{CH}_2$ skupina heksilnih lanaca od 0,8 ppm do 4,0 ppm. Signali protona aromatskog prstena nalaze se također u karakterističnom području spektra od 7,0 do 7,7 ppm.

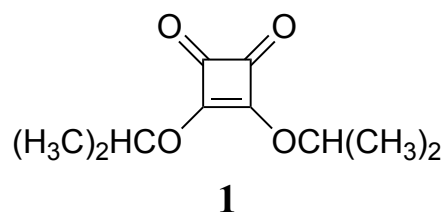
4. EKSPERIMENTALNI DIO

4.1. Opće napomene

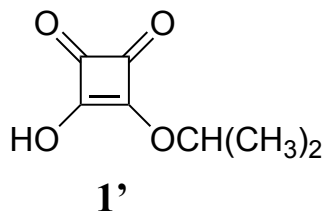
Kromatografska odjeljivanja provedena su na kolonama punjenim silika-gelom (Fluka 0,063-0,2 nm). Za identifikaciju sintetiziranih spojeva i određivanje njihove čistoće koristili su se nuklearna magnetska rezonancija (^1H NMR). ^1H spektri snimljeni su na instrumentu Bruker AV-600 na 600 odnosno 150 MHz. Svi NMR spektri snimani su u CDCl_3 kao otapalu, koristeći tetrametilsilan kao referencu.

4.2. Sinteza spojeva **1** i **1'**

3 g skvareinske kiseline dodano je u 30 ml izopropanola, te je dokapano nekoliko kapi sumporne kiseline. Reakcija se provodila na temperaturi refluksa 3 sata te je nakon hlađenja i uparavanja otapala ponovno dodano 30 ml izopropanola, a reakcija se provodila još 30 min na temperaturi refluksa. Nakon uparavanja otapala reakcijska smjesa pročišćena je kromatografijom na koloni punjenoj silika gelom uz petroleter/diklormetan (1:9) kao eluens, pri čemu su dobiveni produkti:



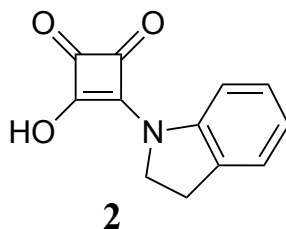
3,4-diizopropilciklobut-3-en-1,2-dion (1): 56%; ^1H NMR (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 5,32 – 5,39 (m, 2H), 1,46 (d, $J = 6,5$ Hz, 12H); ^{13}C NMR (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 189,3; 184,1; 78,9; 22,8.



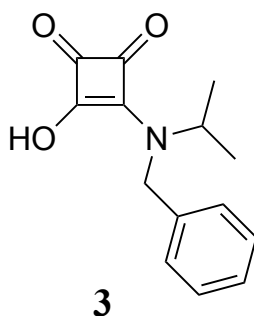
3-hidroksi-4-izopropilciklobut-3-en-1,2-dion (1'): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 5,11 – 5,20 (m, 1H), 1,36 (t, $J = 6,1$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 160,7; 157,9; 133,8; 75,9; 71,3; 22,6; 21,5.

4.3. Sinteza spojeva 2 – 4

500 mg spoja 1 i 1,1 ekvivalent odgovarajućeg sekundarnog amina otopljeno je u 18 ml izopropanola te dodano nekoliko kapi klorovodične kiseline. Reakcija se provodi na temperaturi refluksa 24 sata. Nakon hlađenja slijedi uparavanje otapala, te pročišćavanje na kromatografskoj koloni punjenoj silika gelom uz smjesu diklormetana i petroletera i čistog petroletera kao eluensa.

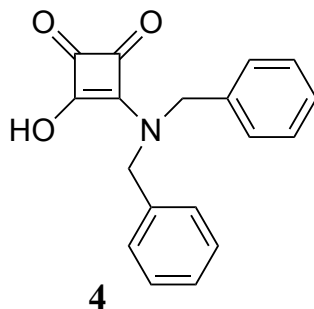


3-hidroksi-4-(indolin-1-il)ciklobut-3-en-1,2-dion (2): 32%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 8,48 – 8,59 (m, 1H), 7,21 – 7,32 (m, 2H), 7,08 (t, $J = 7,5$ Hz, 1H), 4,63 (dd, $J = 15,7$ Hz; 7,9 Hz, 2H), 3,28 (t, $J = 7,9$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 172,0; 167,0; 142,3; 142,2; 132,0; 128,4; 125,2; 117,2; 116,9; 50,0; 49,5.



3-(benzil(izopropil)amino)-4-hidroksiciklobut-3-en-1,2-dion (3): 15%, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 9,33 (s, 1H, -OH), 7,55 (dd, $J = 8,4$ Hz; 1,8 Hz, 2H), 7,30 – 7,37 (m, 3H), 4,02 (s,

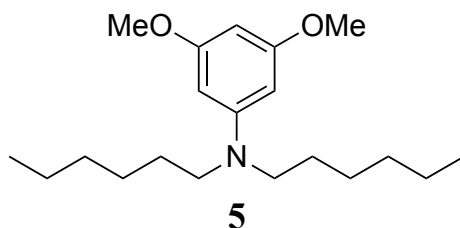
2H), 3,15 – 3,22 (m, 1H), 1,34 (d, $J = 6,6$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CD₃OD; 150 MHz) δ /ppm: 169,0; 142,3; 142,2; 132,0; 131,9; 128,4; 125,2; 125,1; 117,2; 117,0; 50,0; 49,5; 28,6; 23,0.



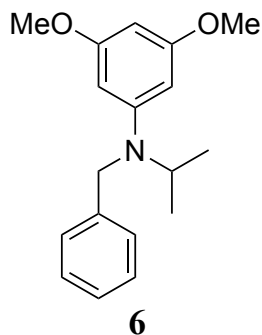
3-(dibenzilamino)-4-hidroksiciklobut-3-en-1,2-dion (4): ^1H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ /ppm: 7,36 – 7,43 (m, 6H), 7,27 – 7,30 (m, 4H), 4,71 (s, 4H); ^{13}C NMR (CD₃OD; 75 MHz) δ /ppm: 186,0 (2 C); 175,6 (2 C); 134,1; 129,2 (2 C); 128,8 (2 C); 128,7; 51,5.

4.4. Sinteza spojeva **5** – **7**

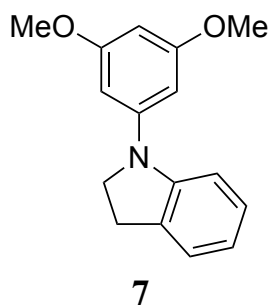
1,00 g 1-brom-3,5-dimetoksibenzen otopljen je u 30 mL suhog etera, nakon čega je dodano 1.5 eq odgovarajućeg sekundarnog amina. Reakcijska smjesa se ohladi i dokapava se n-butil-litij (1.5 eq) u atmosferi dušika. Nakon 24 dodana je voda kako bi se uklonio neizreagirani n-butil litij. Reakcijska smjesa je ekstrahirana dietileterom, te je ekstrahirani organski sloj osušen pomoću bezvodnog magnezijevog sulfata. Sve se filtrira te se upari otapalo. Dobiveni produkti su pročišćeni kolonskom kromatografijom na silika gelu u sustavu petroleter/diklormetan (1:1).



N,N-diheksil-3,5-dimetoksianilin (5): 45%; ^1H NMR (CDCl₃; 600 MHz) δ /ppm: 6,85 (s, 3H, H-ar), 3,78 (s, 6H, -OCH₃), 3,22 (t, $J = 7,6$ Hz, 4H), 1,56 – 1,62 (m, 4H), 1,29–1,35 (m, 12H), 0,90 (t, $J = 6,7$ Hz, 6H); ^{13}C NMR (CDCl₃, 150 MHz) δ /ppm: 161,2; 149,5; 90,6; 86,7; 54,6; 50,7; 31,3; 26,8; 26,4; 22,2; 13,6.



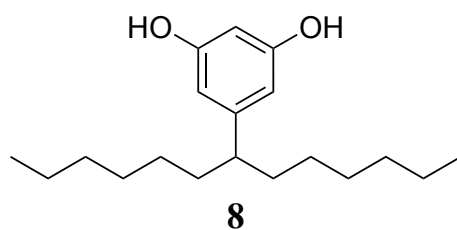
***N*-benzil-*N*-izopropil-3,5-dimetoksianilin (6):** 73%; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 7,15 – 7,32 (m, 5H), 6,89 (d, $J = 2,0$ Hz, 2H), 5,87 (t, $J = 2,0$ Hz, 1H), 4,39 (s, 2H), 4,16 – 4,27 (m, 1H), 3,68 (s, 6H), 1,2 (d, $J = 6,7$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 161,6; 157,3; 151,2; 149,8; 140,7; 128,4; 126,2; 92,6; 91,6; 88,5; 56,1; 55,1; 48,4; 20,2.



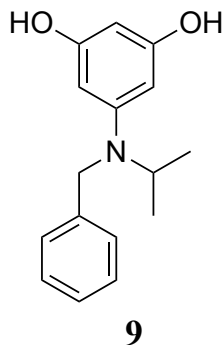
1-(3,5-dimetoksifenil)indolin (7): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 7,19 (d, $J = 7,2$ Hz, 1H), 7,15 (dd, $J = 7,2$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 7,07 (dt, $J = 7,2$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 6,75 (dt, $J = 7,2$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 6,40 (d, $J = 2,1$ Hz, 2H), 6,11 (t, $J = 2,1$ Hz, 1H), 3,93 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H), 3,80 (s, 6H), 3,10 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 161,4; 146,7; 145,8; 131,5; 127,1; 125,1; 119,0; 108,8; 96,3 (2 C); 93,0; 55,3 (2 C), 52,2; 28,1.

4.5. Sinteza spojeva 8 – 10

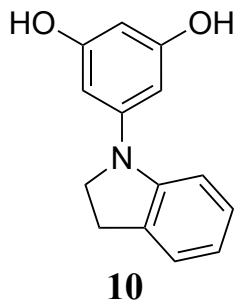
Prethodno dobiveni derivati (**5** – 770 mg; **6** – 727 mg; **7** – 78 mg) otopljeni su u suhom diklormetanu. Nakon hlađenja reakcijske smjese na $-78\text{ }^{\circ}\text{C}$, dokapan je BBr_3 (2,2 eq 1 M) u razdoblju od 15 minuta u atmosferi dušika. Nakon 24 h uz postepeno grijanje na sobnu temperaturu, dokapa se metanol kako bi se uklonio suvišak neizreagiranog BBr_3 . Dobiveni produkti **8** – **10** pročišćeni su kolonskom kromatografijom na silikagelu uz smjesu diklormetan/etanol kao eluens.



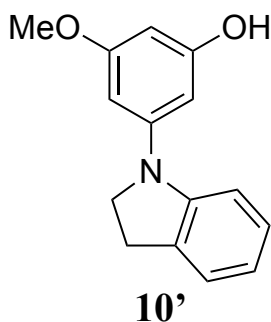
5-(diheksilamino)benzen-1,3-diol (8): 95%, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600Hz) δ /ppm: 6,5 (s, H-ar), 6,4 (s, H-ar), 3,5 (t, $J = 7.9$ Hz, 4H), 1,6 (s, 1H, -OH), 1,2 – 1,5 (m, 16H), 0,8 – 0,9 (m, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 158,7; 137,5; 98,2; 56,9; 29,3; 24,1; 23,3; 23,2; 20,5; 11,3.



5-(benzil(izopropil)amino)benz-1,3-diol (9): 73%, $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD ; 300 MHz) δ /ppm: 7,20 – 7,40 (m, 1H), 4,96 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H), 4,62 (d, $J = 12,5$ Hz, 1H), 4,05 – 4,22 (m, 1H), 1,65 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H), 1,31 (d, $J = 5,2$ Hz, 3H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 161,0; 139,4; 132,3; 131,2; 130,7; 129,7; 104,6; 102,8; 63,0; 60,1; 19,1.



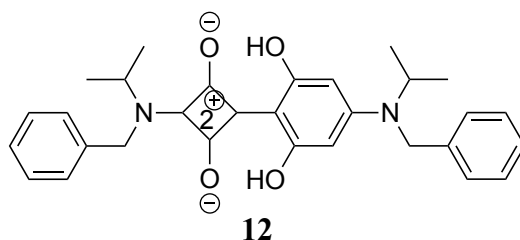
5-(indolin-1-yl)benzen-1,3-diol (10): 54%, $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD ; 300 MHz) δ /ppm: 7,13 (d, $J = 7,8$ Hz, 1H), 7,11 (dd, $J = 7,8$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 7,01 (t, $J = 7,8$ Hz, 1H), 6,71 (dt, $J = 7,8$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 6,29 (d, $J = 2,3$ Hz, 2H), 5,98 (t, $J = 2,3$ Hz, 1H), 3,79 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H), 3,01 (t, $J = 8,1$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 157,4; 146,4; 146,2; 131,5; 127,0; 125,0; 119,2; 109,1; 97,2; 95,7; 52,0; 28,0.



3-(indolin-1-yl)-5-metoksifenol (10'): 18%, $^1\text{H NMR}$ (CD_3OD ; 300 MHz) δ /ppm: 7,18 (d, $J = 7,4$ Hz, 1H), 7,15 (dd, $J = 7,4$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 7,06 (t, $J = 7,4$ Hz, 1H), 6,78 (dt, $J = 7,4$ Hz; 0,8 Hz, 1H), 6,38 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H), 6,32 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H), 6,03 (t, $J = 1,8$ Hz, 1H), 3,89 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H), 3,77 (s, 3H), 3,08 (t, $J = 8,4$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 75 MHz) δ /ppm: 161,5; 157,3; 146,5; 146,0; 131,5; 127,1; 125,1; 119,2; 109,0; 97,3; 96,4; 94,1; 55,4; 52,1; 28,1.

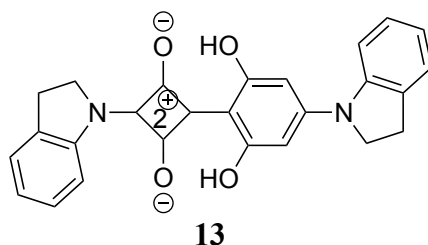
4.6. Sinteza spojeva 11 – 16

50 mg aminoalkohola **8 – 10** i 1 eq aminoskvaraina **2 – 4** otopljeno je u 2 ml toluena i 2 ml n-propanola. Reakcija se provodi 24 h na temperaturi refluksa nakon čega se otapalo upari. Uslijed slabe topljivosti spoja **11** nije bilo moguće očitati ^1H i ^{13}C NMR spektre.

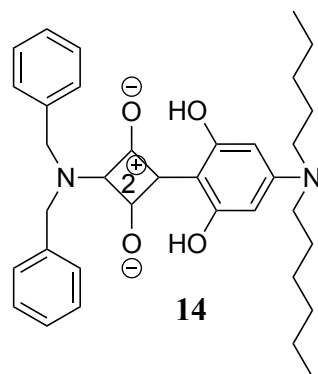


2-(benzil(izopropil)amino)-4-(4-(benzil(izopropil)amino)-2,6-dihidroksifenil)-3-

oksociklobutan-1-olat (12): $^1\text{H NMR}$ (CD_3Cl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 9,19 (s, 2H, -OH), 7,58 (d, $J = 7,04$ Hz, 4H), 7,30 – 7,38 (m, 6H), 5,88 (s, 2H, H-ar), 4,07 (s, 4H), 3,19 – 3,31 (m, 2H), 1,40 (d, $J = 6,5$ Hz, 12H); $^{13}\text{C NMR}$ (CD_3OD ; 150 MHz) δ /ppm: 181,3; 163,0; 162,2; 159,5; 130,3; 130,2; 129,3; 129,1.

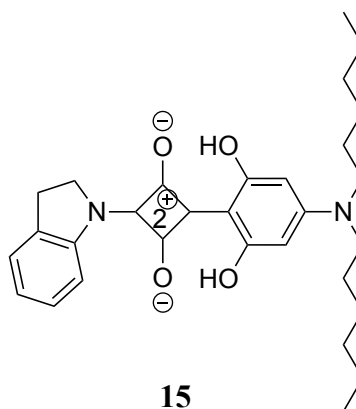


2-(2,6-dihidroksi-4-(indolin-1-il)fenil)-4-(indolin-1-il)-3-oksociklobutan-1-olat (13): $^1\text{H NMR}$ (CD_3Cl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 7,02 – 7,27 (m, -OH), 4,57 – 4,65 (m, 2H), 3,88 (t, $J = 9,2$ Hz, 2H), 3,22 – 3,28 (m, 2H), 3,08 (t, $J = 9,2$ Hz, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 171,8; 171,6; 170,6; 169,1; 167,5; 157,6; 146,4; 146,2; 142,2; 142,1; 132,0; 131,9; 131,5; 128,4; 127,0; 125,3; 125,2; 125,0; 119,1; 117,1; 116,9; 109,1; 52,0; 50,0; 49,5; 28,6.

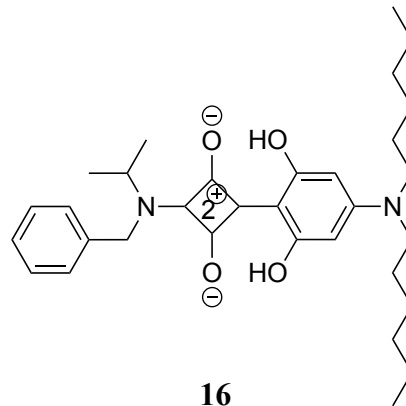


2-(dibenzilamino)-4-(4-(heksil(pentil)amino)-2,6-dihidroksifenil)-3-oksociklobutan-1-olat

(14): $^1\text{H NMR}$ (CD_3Cl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 7,36 – 7,44 (m, 6H), 7,32 (dd, $J = 8,5$ Hz; 1,6 Hz, 4H), 6,81 (s, 2H, H-ar), 4,89 (s, 4H), 4,73 – 4,79 (m, 4H), 1,87 – 1,93 (m, 4H), 1,14 – 1,24 (m, 6H), 0,80 (t, $J = 7,4$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 189,4; 186,0; 185,2; 182,9; 175,3; 171,4; 159,3; 134, 2; 129,2; 129,1 (2 C); 128,7 (2 C); 51,6 (2 C, $-\text{CH}_2$); 31,0; 25,8; 23,4; 22,4; 13,9; 9,8.



2-(4-(diheksilamino)-2,6-dihidroksifenil)-4-(indolin-1-il)-3-oksociklobutan-1-olat (15): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 7,03 – 7,32 (m, 5H), 4,56 – 4,72 (m, 2H), 3,29 (t, $J = 7,6$ Hz, 2H), 0,8 – 1,6 (m, 26 H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 172,0; 171,9; 169,0; 142,3; 142,2; 132,0; 131,9; 128,4; 125,2; 125,1; 117,2; 116,9; 50,0; 49,5; 31,1; 28,6; 28,5; 26,2; 22,4; 13,9.



2-(benzil(izopropil)amino)-4-(4-(diheksilamino)-2,6-dihidroksifenil)-3-oksosiklobutan-1-olat (16): $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 ; 600 MHz) δ /ppm: 9,2 (s, 2H, -OH), 7,61 (d, $J = 7,3$ Hz, 2H), 7,30 – 7,38 (m, 3H), 6,56 (m, 2H, H-ar), 4,11 (s, 2H), 3,15 – 3,47 (m, 5H), 1,44 (d, $J = 5,9$ Hz, 6H), 1,13 – 1,38 (m, 16H), 0,81 (t, $J = 7,18$ Hz, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (CDCl_3 ; 150 MHz) δ /ppm: 181,3; 162,7; 161,0; 157,8; 130,2; 130,1; 129,3; 129,1; 93,6; 51,6; 49,3; 48,1; 31,5; 31,1; 31,0; 28,0; 26,6; 26,0; 22,6; 22,4; 19,0; 14,0; 13,9; 13,8.

5. ZAKLJUČAK

U ovom radu dan je kratki teorijski pregled načina rada organskih solarnih ćelija, te su navedeni neki primjeri skvaraina koji su kao molekule bogate elektronima kroz povijest bili korišteni kao elektron-donori u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija. Kroz eksperimentalni rad sintetizirano je niz spojeva kroz nekoliko koraka. Prvi korak je sinteza aminoskvaraina **2 – 4**, dok drugi prekursor dobiven neovisnom sintezom je alkohol **8 – 10**. Završni korak je kondenzacija, reakcija prethodno sintetiziranih aminoskvaraina i alkohola koja je dovela do konačnih spojeva, odnosno asimetričnih derivata skvareinske kiseline. Ukupno je sintetizirano 6 novih asimetričnih skvaraina **11 – 16** koji su okarakterizirani spektroskopski ^1H NMR i ^{13}C NMR. Svaki od sintetiziranih skvaraina ostavlja prostora za daljnja istraživanja kojima se treba istražiti potencijal dobivenih spojeva kao elektron-donora u aktivnom sloju organskih solarnih ćelija.

6. LITERATURA

- [1] Green, M.A., Dunlop, E.D., Hohl-Ebinger, J., Yoshita, M., Kopidakis, N., Hao, X., Progress in Photovoltaics: Research and Applications, vol. 28. (2020), 629 -638 DOI: 10.1002/pip.3303
- [2] Fan, X., Wang, J., Wang, H., Liu, X., Wang, H., ACS Applied Materials and Interfaces, vol. 7. (2015), DOI: 10.1021/acsami.5b02830
- [3] Qin, J., Lan, L., Chen, S., Huang, F., Shi, H., Chen, W., Xia, H., Sun, K., Yang, C., Advanced Functional Materials, vol. 30. (2020), DOI: 10.1002/adfm.202002529
- [4] Roncali, J., Accounts of Chemical Research, vol. 42. (2009), 1719–1730 DOI: 10.1021/ar900041b
- [5] Akamatu, H., Inokuch, H. i Matsunaga, Y., Nature, vol. 173. (1954), 168–169., DOI:10.1038/173168a0
- [6] Tang, C. W., i VanSlyke, S. A., Applied Physics Letters, vol. 51, (1987), 913–915, DOI:10.1063/1.98799
- [7] Choy, Wallace C H., Organic Solar Cells, Materials and Device Physics. London Springer, (2013)
- [8] Bredas, J. L., Calbert, J. P., Da Silva Filho, D. A., i Cornil, J., Proc Nat Acad Sci, vol. 99. (2002), 5804–5809, DOI: 10.1073/pnas.092143399
- [9] Kymissis, I., Springer, (2009), 1-12, DOI:10.1007/978-0-387-92134-1_2
- [10] Gregg, B., J Appl Phys, vol. 93. (2003), 3605-3604, DOI:10.1063/1.1544413
- [11] Mayer, A. C., Scully, S. R., Hardin, B. E., Rowell, M. W., i McGehee, M. D., Mater Today, vol. 10. (2007), 28–33, DOI:10.1016/S1369-7021(07)70276-6
- [12] Tang, C., Appl Phys Lett, vol. 48. (1986),183-185, DOI:10.1063/1.96937
- [13] Brabec, C. J., Zerza, G., Cerullo, G., De Silvestri, S., Luzzati, S., Hummelen, J. C., Sariciftci, S., Chem Phys Lett, vol. 340. (2001), 232–236, DOI:10.1016/S0009-2614(01)00431-6

- [14] Kietzke, T. Recent Advance in Organic Solar Cells. *Advances in Opto Electronics* (2007), DOI:10.1155/2007/40285
- [15] Nunzi, J. M., *CR Phys*, vol. 3.(2002), 523–542, DOI:10.1016/S1631-0705(02)01335-X
- [16] Zhi-Guo, Z. i Wang, J., *Journal of Materials Chemistry*, vol. 22. (2012), 4178, DOI:10.1039/c2jm14951f
- [17] Inganäs, O., *Advanced Materials*, (2018), 1800388, DOI:10.1002/adma.201800388
- [18] He, J., Jo, Y. J., Sun, X., Qiao, W., Ok, J., Kim, T. i Li, Z., *Advanced Functional Materials*, vol. 31. (2020), 2008201, DOI:10.1002/adfm.202008201
- [19] Merritt, V. Y., Hovel, H. J., *Applied Physics Letters*, vol. 29. (1976), DOI:10.1063/1.89101
- [20] Silvestri, F., Irwin, M. D., Beverina, L., Facchetti, A., Pagani, G. A., Marks, T. J., *Journal of the American Chemical Society*, vol. 130(52). (2008), DOI: 10.1021/ja8067879
- [21] <https://www.sigmaaldrich.com/HR/en/product/aldrich/684449> (7.11.2023.)
- [22] Wang, S., Mayo, E. I., Perez, M. D., Griffe, L., Wei, G., Djurovich, P. I., Forrest, S. R., Thompson, M. P., *Applied Physics Letters*, vol. 94. 233304 (2009), DOI: 10.1063/1.89101
- [23] Wei, G., Lunt, R. R., Sun, K., Wang, S., Thompson, M. E., Forrest, S. R., *Nano Letter*, vol. 4. (2010), 1927–1934 DOI: 10.1021/nn100195j
- [24] Wei, G., Wang, S., Sun, K., Thompson, M. E., Forrest, S. R., *Advanced Energy Materials*, vol. 1. (2011), 184 DOI: 10.1002/aenm.201100045
- [25] Chen, G., Sasabe, H., Wang, Z., Wang, X.-F., Hong, Z., Yang, Y., Kido, J. *Advanced Materials*, vol. 24. (2012), 2768 DOI: 10.1002/adma.201200234
- [26] Chen, G., Sasabe, H., Wang, Z., Wang, X., Hong, Z., Kido, J., Yang, Y., *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 14. (2012), 14661 DOI: 10.1039/c2cp42445b
- [27] Wang, S., Hall, L., Diev, V. V., Haiges, R., Wei, G., Xiao, X., Djurovich, P. I., Forrest, S. R., Thompson, M. E., *Chemistry of Materials*, vol. 23. (2011), 4789 DOI: 10.1021/cm2020803

- [28] Yang, D., Yang, Q., Yang, L., Luo, Q., Huang, Y., Lu, Z., Zhao, S., *Chemical Communications*, 49(89) (**2013**), 10465 DOI: 10.1039/C3CC46217J
- [29] Yang, D., Yang, Q., Yang, L., Luo, Q., Chen, Y., Zhu, Y., Huang, Y., Lu, Z., Zhao, S., *Chemical Communications*, 50 (**2014**), 9346 DOI: 10.1039/C3CC48877B
- [30] Yang, L., Yang, Q., Yang, D., Luo, Q., Zhu, Y., Huang, Y., Zhao, S., Lu, Z., *Journal of Materials Chemistry* vol. 2(43). (**2014**), 18313 – 18321 DOI: 10.1039/C4TA03859B
- [31] Wu, J., Si, C., Chen, Y., Yang, L., Hu, B., Chen, G., Lu, Z., Huang, Y., *Chemistry A European Journal*, vol. 24. (**2018**), DOI: 10.1002/chem.201800938
- [32] Yang, D., Sasabe, H., Jiao, Y., Zhuang, T., Huang, Y., Pu, X., Sano, T., Lu, Z., Kido, J., *Journal of Materials Chemistry A* vol. 4. (**2016**), 18931
- [33] Barišić, M., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (**2022**)
- [34] Marić, M. M., Fakultet kemijskog inženjerstva i tehnologije, Sveučilište u Zagrebu (**2022**)