

Orgaanisten elektroninluovuttajamateriaalien sulautuneet rengasrakenteet ja niiden synteesit

Tomi Parviainen

Pro gradu -tutkielma

Kemian tutkinto-ohjelma

2020

Oulun yliopisto

Sisällysluettelo

1	JOHDANTO	4
1.1	Aurinkoenergia	4
1.2	Aurinkokennoteknologia	5
1.3	Orgaaniset aurinkokennot ja bulk heterojunction -teknologia	6
1.4	Elektroninluovuttajamateriaalit	7
2	ELEKTRONITIEHYTTÄ VASTAANOTTAVAT KESKUSYKSIKÖT	8
2.1	Bentsoditiofeenidionit	8
2.2	Bentsotiadiatsolit	10
2.2.1	Difluoribentsotiadiatsolit	10
2.2.2	Bibentsotiadiatsolit	12
2.3	Diketopyrrolopyrrolit	13
2.4	Booridipyrrometeenit	15
3	ELEKTRONITIEHYTTÄ LUOVUTTAVAT KESKUSYKSIKÖT	17
3.1	Bentseenipohjaiset donorit	17
3.1.1	Bentsoditiofeenit	17
3.1.2	Indasenoditiofeenit	19
3.1.3	Indasenoditienotiofeenit	21
3.1.4	Bentsoditienopyraanit	22
3.2	Naftoditiofeenit	24
3.3	Fentiatsiinit	26
3.4	Ditienosilolit	27
3.5	Karbatsolit	29
3.6	Porfiinipohjaiset donorit	30
3.6.1	Porfyriinit	31
3.6.2	Bakteriokloriinit	32
3.7	Syklopentaditiofeenit	34
3.7.1	Oligosyklopentaditiofeenit	34
3.7.2	Spirosyklopentaditiofeenifluoreenit	37
3.8	Ditienopyrrolit	39
4	YHTEENVETO & JOHTOPÄÄTÖKSET	42
5	VIITTEET	45

Lyhenneluettelo

PCE = power conversion efficiency, aurinkokennon hyötysuhde

J_{sc} = oikosulkuvirrantiheys

V_{oc} = avoimen piirin jännite

FF = fill factor, täyttökerroin

HOMO = highest occupied molecular orbital, korkein miehitetty molekyyliorbitaali

LUMO = lowest unoccupied molecular orbital, matalin miehittämätön molekyyliorbitaali

DFT = density functional theory, tiheysfunktioaaliteoria: laskennallinen mallinnus aineen elektronirakenteesta

ITO = indium-tinaoksidi

PEDOT:PSS = poly(etyleenidioksitiofeeni):polystyreeni sulfonaatti = läpinäkyvä, sähköä johtava polymeeriseos

E_g = energy gap, energia-aukko: rintamaorbitaalien välinen energiaero

DIO = 1,8-dijodioktaani

DMF = dimetyyliformamidi

DCM = dikloorimetaani

NMP = *N*-metyylipyrrolidoni

THF = tetrahydrofuraani

AFM = atomic force microscope, atomivoimamikroskooppi

Bu = *n*-butyyli

Hex = *n*-heksyyli

Oct = *n*-oktyyli

1 JOHDANTO

Tämän tutkielman tarkastelun kohteena ovat orgaanisten bulk heterojunction -aurinkokennojen pienimolekyylisten elektroninluovuttajamateriaalien keskusyksiköiden rakenteet sekä niiden synteessimenetelmät. Lisäksi tutkielmassa käsitellään nämä keskusyksiköt sisältävien elektroninluovuttajamateriaalien tuottamia kennoparametrejä orgaanisissa aurinkokennoissa. Tutkielmassa on keskitytty erityisesti uusimpiin, vuoden 2016 jälkeen julkaistuihin tieteellisiin artikkeleihin. Tarkasteltaviksi keskusyksiköiden synteessimenetelmiksi on pyritty valikoimaan tehokkaimpia ja yksinkertaisimpia raportoituja metodeja. Huomiota on myös kiinnitetty suorituskykyä parantaviin molekyyliarakenteiden muutoksiin ja materiaalivalintoihin.

Useissa käsitellyissä tutkimuksissa määritetään myös esimerkiksi aktiivikerroksen elektronin ja elektroniaukon liikkuvuutta, sekä muita aurinkokennoparametrejä, mutta tutkielmassa näitä ei käsitellä, vaan keskitytään neljään tärkeimpään parametriin ja kennoarkkitehtuuriin, jolla ne on määritetty. Keskusyksiköiden synteetit on kuvailtu synteetikaavioissa sekä joissain tapauksissa myös vaihtoehtoisia synteetireittejä ja -metodeja on käsitelty. Yksittäisten reaktioiden saantoprosentit on esitetty kaavioissa silloin kun ne on luotettavasti pystytty ilmoittamaan.

1.1 Aurinkoenergia

Maapallon lähin tähti, Aurinko, on suurimmalle osalle maapallon eliöistä suorasti tai epäsuorasti välttämätön energianlähde. Joka hetki maapallolle lankeaa auringon säteilyenergiaa $1,8 \cdot 10^8$ gigawattia.¹ Vuonna 2017 aurinkoenergiaa tuotettiin maailmassa yhteensä 444 terawattituntia. Vaikka aurinkoenergia on nopeimmin kasvava uusiutuvan energian osa-alue, tuotettiin vuonna 2017 silti noin 80 % maapallon energiantuotannosta polttamalla fossiilisia polttoaineita.²

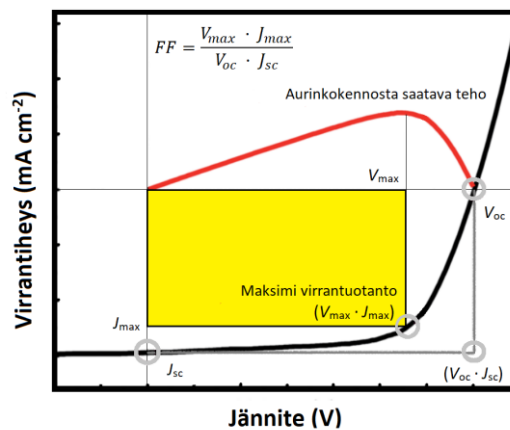
1.2 Aurinkokennoteknologia

Aurinkokenno on laite, joka pystyy muuttamaan valon säteilyenergian suoraan sähkövirraksi. Tärkein aurinkokennon tehokkuutta kuvaava parametri on hyötysuhde (PCE), joka lasketaan kaavalla:

$$PCE = \frac{J_{sc} \cdot V_{oc} \cdot FF}{P_{in}} \cdot 100\% \quad (1)$$

Kaavassa 1 esiintyvä J_{sc} on oikosulkuvirrantiheys, V_{oc} avoimen piirin jännite, FF aurinkokennon täyttökerroin ja P_{in} tarkoittaa aurinkokennoon säteilyn muodossa tulevaa energiamäärää. FF -arvo kuvaa kennon suorituskykyä verrattuna teoreettiseen maksimiarvoon (kuva 1). Oikosulkuvirrantiheyden arvoon vaikuttaa aurinkokennon aktiivikerroksen varauksenkuljetusominaisuudet ja absorboitavan säteilyn määrä, kun avoimen piirin jännite riippuu suurimmaksi osaksi elektroninluovuttajan HOMO-energiatason ja elektroninvastaanottajan LUMO-energiatason erotuksesta.³

Aurinkokennon toimintaan kuuluu neljä oleellista vaihetta. Ensimmäisenä tapahtuu fotonin absorptio ja aukko–elektroni-parin, eli eksitonin muodostuminen. Seuraavana tapahtuu eksitonin diffundoituminen p–n-liitokseen, jolla tarkoitetaan aurinkokennon elektroninvastaanottaja- ja elektroninluovuttajamateriaalien rajapintaa. Tästä seuraa eksitonin dissosiaatio eli varausten erottuminen vapaaksi elektroniksi ja elektroniaukoksi. Viimeinen vaihe on varauksen kuljetus ja keräys, jossa vapaa elektroni kulkee aktiivikerroksesta ensin katodille, ja sieltä ulkoista johdinta pitkin anodille, jossa se yhdistyy elektroniaukon kanssa.



Kuva 1. Aurinkokennon virrantiheys–jännite-kuvaaja.

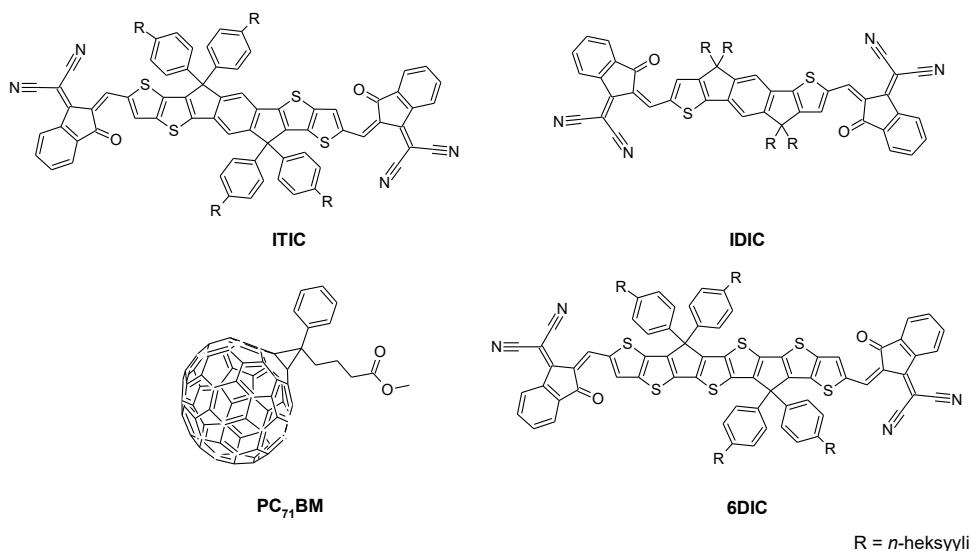
1.3 Orgaaniset aurinkokennot ja bulk heterojunction -teknologia

Orgaaniseksi aurinkokennoksi nimitetään aurinkokennoa, jonka aktiivikerros, eli auringonvaloa keräävä materiaali, koostuu hiilipohjaisista yhdisteistä. Orgaanisilla aurinkokennoilla on luontaisesti monia houkuttelevia ominaisuuksia verrattuna perinteisiin aurinkokennoihin. Koska orgaaniset valoaktiiviset puolijohdemateriaalit ovat tehokkaampia absorboimaan säteilyä kuin epäorgaaniset aurinkokennomateriaalit, tarvitaan absorboivaa materiaalia vähemmän. Näin ollen orgaaniset aurinkokennot on esimerkiksi mahdollista valmistaa erittäin ohueksi kalvoksi ja jopa taipuisalle substraatille. Merkittävimpiä heikkouksia ovat lyhyempi käyttöikä sekä matalammat hyötysuhteet verrattuna epäorgaanisiin aurinkokennoihin.

Orgaaniset aurinkokennot jaotellaan aktiivikerroksen osalta polymeerisiin ja pienimolekyylisiin. Pienimolekyylisten puolijohdeiden etuina verrattaessa polymeerisiin puolijohdeisiin on yhdisteiden helpompi muokattavuus, puhdistus sekä eksakti molekyylimassa. Lisäksi pienimolekyylisten yhdisteiden valmistuksessa variaatio synteesierien välillä on selvästi pienempää kuin polymeerien tapauksessa.

Yleisesti käytettyjä aktiivikerroksen rakenteita ovat yksi- tai kaksikerroksinen aktiivikerros, tandem-aktiivikerros sekä bulk heterojunction -aktiivikerros. Bulk heterojunction -aktiivikerroksessa elektroninvastaanottaja ja -luovuttaja ovat heterogeenisenä seoksena, toisiinsa lomittuneina saarekkeina. Tämä mahdollistaa suuren p–n-rajapinnan, joka on oleellinen varausten erottumisen kannalta: eksitonin muodostuessa kaukana p–n-liitoksesta, elektroni ehtii rekombinoitua aukon kanssa eikä varausten eroamista pääse tapahtumaan.⁴

Elektroninvastaanottajamateriaalien tutkimus on ollut lähivuosina jopa vilkkaampaa kuin elektroniluovuttajien. Tutkittaessa nimenomaan elektronidonorien ominaisuuksia, on tavallista käyttää samaa elektroninvastaanottajamateriaalia. Tässä tutkielmassa käsiteltävissä tutkimuksissa suurimmassa osassa akseptorimateriaalina toimii [6,6]-fenyyli-C₇₁-butyyrihapon metyyliesteri (PC₇₁BM), joka on fullereenijohdannainen ja koostuu 70 hiiliatomin muodostamasta häkkirakenteesta sekä bentseenirenkaan ja alkyylisen esterin muodostamasta sivurakenteesta. PC₇₁BM:n lisäksi lähes standardinomaisen aseman ovat saavuttaneet elektroninvastaanottajat IDIC ja ITIC. Elektroniakseptoreiden rakenteet on esitetty kuvassa 2. Määrittely elektroninvastaanottajan ja -luovuttajan välillä tapauskohtaista, koska ominaisuus riippuu yhdisteen ja sen parimateriaalin HOMO–LUMO-energiatasoista.



Kuva 2. Tutkielmassa esiintyvien elektroninvastaanottajamateriaalien rakennekaavat.

Kennoarkkitehtuurilla tarkoitetaan tutkimuksissa käytettyä aurinkokennon kerroksittaista rakennetta. Perinteisissä orgaanisissa aurinkokennoissa indium-tinaoksidi (ITO) toimii säteilyä läpäisevänä anodina. Katodina toimii metalli, usein alumiini. Elektrodienvälissä on varsinainen säteilyä absorboiva aktiivikerros. Lisäksi kennoissa käytetään yleisesti anodin välikerroksena PEDOT:PSS-polymeeriseosta, joka edistää elektroniaukon pääsyä anodille. Elektroniselektiivisenä materiaalina katodin ja aktiivikerroksen välissä käytetään usein esimerkiksi poly[(9,9-bis(3'-(*N,N*-dimetyyliamino)-propyyli)-2,7-fluoreeni)-*alt*-2,7-(9,9-dioctyylifluoreeni)]:a (PFN) tai peryleenidi-imidi-*N*-oksidia (PDINO).³

Orgaanisten aurinkokennojen suorituskykyä ja kennoparametrejä on usein mahdollista parantaa aktiivikerroksiin lisättävien apuaineiden, sekä lämpö- ja liuotinhöyrykäsittelyjen avulla. Näiden vaikutus perustuu siihen, että käsittely saa aikaan aktiivikerroksessa suotuisamman morfologian, joka esimerkiksi parantaa varausten erottumista. Käsittelyt parantavat kennon suorituskykyä vaikuttamalla lähinnä aktiivikerrosten tuottamiin J_{sc} - ja FF -arvoihin.⁵

1.4 Elektroninluovuttajamateriaalit

KytKentäreaktiot, kuten Stille-, Suzuki- ja Sonogashira-kytKentä, ovat hyvin suuressa roolissa valmistettaessa orgaanisia fotoaktiivisia elektroninluovuttajia, jotka tyypillisesti ovat rakenteeltaan ketjumaisia ja aromaattisista yhteen liittyneistä heterosykleistä koostuvia. Nämä kytKentäreaktiot eivät kuitenkaan sovellu kovin hyvin sulautuneiden rengasrakentei-

den valmistamiseen, jollaisista puolijohdemolekyylien keskusfragmentti useimmiten koostuu. Usein käytetty strategia symmetrisrakenteisten elektroninluovuttajamateriaalien valmistuksessa on ensin syntetisoida donorimolekyylin sivurakenteet ja keskusyksikkö erikseen, ja lopuksi yhdistää keskusyksikköön kaksi identtistä sivuketjua.

Yleisin rakenne symmetrisillä elektroninluovuttajamolekyyleillä on ns. A–D–A-rakenne, jossa keskusyksikkö on kemialliselta luonteeltaan elektronitiheyttä luovuttava (donor) ja identtiset sivurakenteet ovat elektronitiheyttä vastaanottavia (acceptor). Toinen yleinen tyyppi on D–A–D-rakenne, jossa tilanne elektronitiheyden suhteen on päinvastainen. Joissain tapauksissa näitä elektronitiheyttä luovuttavia ja puoleensavetäviä fragmentteja erottaa nk. π -silta, joka voi koostua esimerkiksi kaksois- tai kolmoissidoksellisista hiiliatomeista. Yleinen nimitys molekyylille, jossa π -sillan toisella puolella on elektronitiheyttä puoleensavetävä, ja toisella elektronitiheyttä luovuttava fragmentti, on push–pull-rakenne.

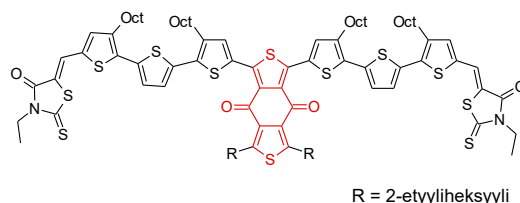
On tärkeää huomata ero elektronin ja elektronitiheyden luovutuksen ja vastaanottamisen välillä. Kaikki elektroninluovuttajamateriaalit sisältävät elektronitiheyttä luovuttavia ja vastaanottavia osia, sillä nämä ovat molekyyleille sisäsyntyisiä ominaisuuksia, jotka vaikuttavat esimerkiksi yhdisteen polaarisuuteen. Elektronin luovutus ja vastaanotto sen sijaan ovat edellytys toiminnassa olevan aurinkokennon varauksenkuljetukselle.

2 ELEKTRONITIHEYTTÄ VASTAANOTTAVAT KESKUSYKSIKÖT

2.1 Bentsoditiofeenidionit

Zhang tutkimusryhmineen kehitti pienimolekyylisen elektroninluovuttajamolekyylin, jonka keskusyksikkönä toimi voimakkaasti elektronitiheyttä vastaanottava bentsoditiofeenidionikeskusyksikkö (kuva 3). Yhdisteen HOMO-energiataso oli -5,12 eV ja yhdisteen E_g -arvoksi määritettiin syklisellä voltammetrialla 1,93 eV. Tutkimusryhmän DFT-laskelmat osoittivat molekyylin rakenteen olevan tasomainen, mikä näin ollen parantaa yhdisteen molekyylin välisiä π – π -vuorovaikutusta. Yhdessä elektroninvastaanottaja PC₇₁BM:stä ja yhdisteestä **1** valmistettu, lämpö- ja liuotinhöyrykäsitelty aktiivikerros, jossa elektroninluovuttaja ja -vastaanottaja esiintyivät massasuhteessa 5:4, saavutti aurinkokennossa keskiarvollisesti 9,23 % PCE:n, sekä 0,96 V V_{oc} -arvon. Lisäksi aurinkokennosta mitattiin 14,6 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheys ja 0,66 FF-arvo. Kennoarkkitehtuurina ryhmä käytti

ITO/PEDOT:PSS/1:PC₇₁BM/PrC₆₀MA/Al -rakennetta.⁶ Bentsoditiofeenidionin sekä muiden elektronitheyttä vastaanottavien donorimateriaalien kennoparametrit on listattu taulukkoon 1.

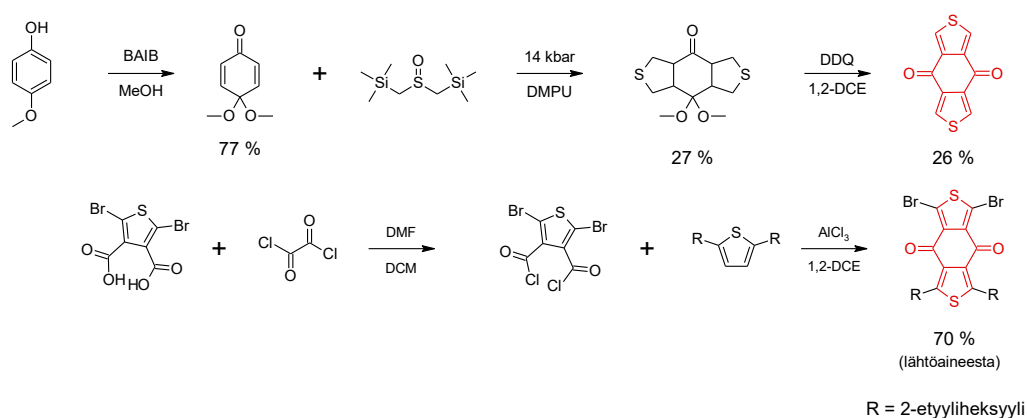


Kuva 3. Yhdisteen 1 rakennekaava.

Bentsoditiofeenidionin synteesin on kuvaillut Haut tutkimusryhmineen. Lähtöaineena ryhmä käytti 4-metoksifenolia, joka liuotettiin metanoliin argon-suojakaasukehässä ja 0 °C:een lämpötilassa (kaavio 1). Liuokseen lisättiin bis(asetoksi)jodibentseeniä (BAIB) ja yhdisteiden annettiin reagoida tunnin ajan. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin natriumvetykarbonaatin vesiliuosta ja liuosta uutettiin etyyliasetaatilla. Tuote eristettiin flash-kromatografisesti. Seuraavaksi edellä eristetty tuote siirrettiin PTFE-astiaan ja liuotettiin *N,N'*-dimetyylipropyleeniureaan (DMPU). Sulfoksidiyhdiste liuotettiin DMPU:an ja lisättiin astiaan. Astia suljettiin ja asetettiin painekammioon 14 kilobaarin paineeseen. Ylipaine aiheutti sulfoksidin hapen ja trimetyylisilyylirakenteiden eliminaation, muodostaen reaktiivisen tiokarbonyyliylidin, joka reagoi lähtöaineen kanssa [2+3]-sykloadditioreaktiolla. Kahden tunnin jälkeen reaktioastia poistettiin ylipainekammioista ja lisättiin vettä. Tuote uutettiin dietyliasetaatilla ja muodostunut isomeerien seos kerättiin flash-kromatografisesti. Eristetyt isomeerit liuotettiin 1,2-dikloorietaaniin, johon lisättiin 2,3-dikloori-5,6-disyano-1,4-bentsokinonia (DDQ). Reaktioseos lämmitettiin 80 °C:een ja annettiin reagoida tunnin ajan, minkä jälkeen reaktioseos suodatettiin ja konsentroidtiin. Lopuksi bentsoditiofeenidioni eristettiin flash-kromatografisesti.⁷

Usein jatkoreaktioita silmällä pitäen on hyödyllistä sisällyttää rakenteeseen esimerkiksi bromiatomeja, koska halutunlaisen regioselektiivisyyden saavuttaminen valmiiseen keskusyksikköön voi olla jälkeenpäin hyvin vaikeaa. Zhangin tutkimusryhmän käyttämän BDD-johdannaisen, eli 1,3-dibromi-5,7-bis(2-etyyliheksyyli)bentso[1,2-*c*:4,5-*c'*]-dithiofeeni-4,8-dionin synteesin on raportoinut Qian sekä tutkimusryhmä vuonna 2012. Keskusyksikön synteesireitti on esitetty kaaviossa 1. He aloittivat lisäämällä oksalyylikloridia 2,5-

dibromitiofeeni-3,4-dikarboksylihapon DCM-liuokseen, johon oli lisätty yksi pisara DMF:a. Seosta sekoitettiin 12 tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin haihdutettiin alennetussa paineessa, jättäen jäljelle raakatuote 2,5-dibromitiofeeni-3,4-dikarbonylidikloridin. Raakatuotteeseen lisättiin 2,5-bis(2-etyyliheksyyli)tiofeeniä sekä 1,2-dikloorietaaniin liuotettua alumiinikloridia, joka lisättiin hitaasti liuoksen ollessa 0 °C:ssa. Friedel–Crafts-asylaatioreaktion annettiin edetä yhteensä 3,5 tuntia, minkä jälkeen reaktioliuos kaadettiin jäiseen 1 M vetykloridihappoon ja uutettiin kloroformilla. Lopuksi yhdiste puhdistettiin pylväskromatografisesti.⁸



Kaavio 1. Bentsoditiofeenidionin sekä yhdisteessä **1** käytetyn keskusyksikön synteesit.

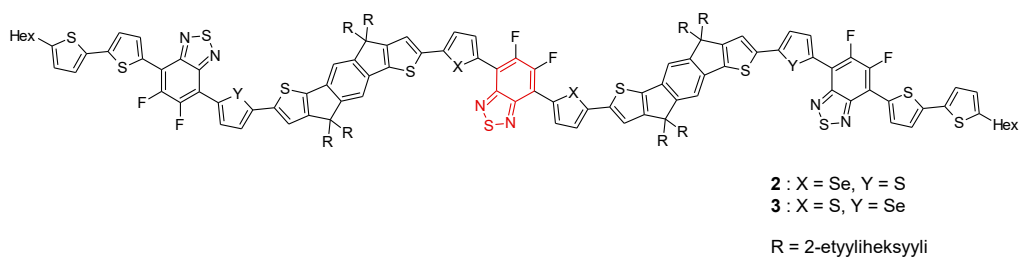
2.2 Bentsotiadiatsolit

2,1,3-bentsotiadiatsoli on orgaanisissa puolijohdemateriaaleissa erittäin usein käytetty rakenne, joka on kemialliselta luonteeltaan elektroneja puoleensa vetävä fragmentti. Tätä ominaisuutta voidaan tehostaa lisäämällä rakenteeseen fluoriatomi tai -atomeja.

2.2.1 Difluoribentsotiadiatsolit

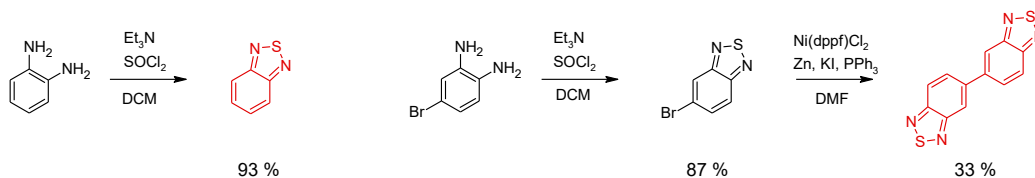
Vuonna 2017 J. Wang tutkimusryhmineen kehitti kaksi erilaista BTD-keskusyksikön sisältävää, oligomeeristä elektroninluovuttajaa. Yhdisteet olivat toistensa rakenneisomeerejä (kuva 4). Ryhmä tutki aktiivikerrosten jälkikäsittelyn ja käsittelyjärjestyksen vaikutusta kennon suorituskykyyn sekä tiofeenin ja selenofeenin kennon suorituskykyyn tuottamia eroja. Molempien donorien tapauksessa kennoarkkitehtuuri oli sama (ITO/PEDOT:PSS/

donori:PC₇₁BM/PFN/Al) ja optimaalinen donori–akseptori-suhde 1:3. Korkeamman, keskiarvallisesti 8,95 %:n hyötysuhteen tutkimusryhmä saavutti yhdistettä **2** sisältävällä aktiivikerroksella, jolle oli tehty ensin liuotinhöyrykäsittely DCM:lla ja seuraavaksi lämpökäsittely. Yllättävää oli, että yhdistettä **3** sisältävä aktiivikerros sen sijaan tuotti parempia parametrin arvoja, kun aktiivikerrokselle oli ensin tehty lämpökäsittely, jota seurasi liuotinhöyrykäsittely. Aktiivikerroksen **2**:PC₇₁BM paremman suorituskyvyn tutkimusryhmä arveli johtuvan suotuisammasta aktiivikerroksen morfologiasta.⁹



Kuva 4. Yhdisteiden 2 ja 3 rakennekaavat.

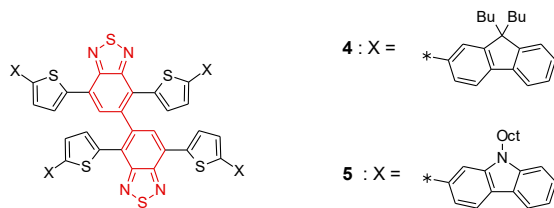
Bentsotiadiatsolin synteesin on kuvaillut Mancilhan tutkimusryhmä vuonna 2006 (kaavio 2). Lähtöaineena ryhmä käytti *o*-fenyleenidiamiinia, joka liuotettiin DCM:in ja johon lisättiin trietyyliamiinia. Liuosta sekoitettiin, kunnes *o*-fenyleenidiamiini oli kokonaan liuennut. Tionyylikloridin lisäyksen jälkeen reaktioseoksen annettiin reflukoitua 5 tunnin ajan, jolloin tionyylikloridi muodosti rakenteeseen rikkisillan kahden typpiätomien välille. Liuotin haihdutettiin alipaineessa, ja raakatuotteeseen lisättiin vettä ja konsentroitua vetykloridihappoa, kunnes liuoksen pH oli 1. Seuraavaksi raakatuotteelle tehtiin höyrytisläus ja tisle uutettiin DCM:lla. Lopuksi tuote eristettiin haihduttamalla DCM alipaineessa.¹⁰ Muun muassa Kim tutkimusryhmineen on osoittanut, että samalla metodilla voi valmistaa myös mono- ja difluorattuja bentsotiadiatsoleja käyttämällä lähtöaineina *o*-fenyleenidiamiinin asemesta 1,2-diamino-4-fluoribentseeniä tai 1,2-diamino-4,5-difluoribentseeniä.¹¹



Kaavio 2. Bentsotiadiatsolin (vas.) ja 5,5'-bibentsotiadiatsolin synteesikaaviot.

2.2.2 Bibentsotiadiatsolit

Vuonna 2019 Ren tutkimusryhmineen syntetisoi, ja kehitti synteesimetodin, kahdelle erilaiselle bibentsotiadiatsolipohjaiselle elektroninluovuttajalle **4** ja **5** (kuva 5). Oligomeeriset keskusyksikkörakenteet eivät ole poikkeuksellisia orgaanisten elektroninluovuttajien tapauksessa, mutta useimmat ovat molekyyliarakenteeltaan tasomaisia. Edellä mainitut bibentsotiadiatsolimolekyylit ovat rakenteeltaan kolmiulotteisia siten, että bentsotiadiatsolirakenteet olivat toisiinsa nähden viistosti. Tämäntyyppisten yhdisteiden ryhmä arveli olevan liukoisuusominaisuuksiltaan parempia kuin tasomaisten rakenteiden. Tutkimusryhmän DFT-laskelmien mukaan bentsotiadiatsolien väliset vääntökulmat olivat 68,3° yhdisteessä **4** ja 58,5° yhdisteessä **5**. Lisäksi yhdisteet poikkesivat päätyryhmiensä osalta siten, että yhdisteessä **4** päätyryhmänä käytettiin *9H*-dibutyylifluoreenirakenteita ja yhdisteessä **5** *n*-oktyylikarbatsolirakenteita. Syklisellä voltammetrialla tutkimusryhmä määrittäi yhdisteiden E_g -arvoiksi 1,84 eV yhdisteelle **3** ja 1,79 eV yhdisteelle **5**. Kennoarkkitehtuurissa ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/LiF/Al ja donori–akseptori-massasuhteessa 1:2 tutkimusryhmä saavutti paremmat tulokset yhdistettä **5** elektroninluovuttajana käyttävän aktiivikerroksen sisältävillä aurinkokennoilla: 12,7 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheys, keskiarvollisesti 7,1 % PCE:n ja 0,56 *FF*-arvon. Yhdisteen **5** paremman suorituskyvyn tutkimusryhmä arveli johtuvan aallonpituuksien laajemmasta absorptiosta sekä aktiivikerroksen suotuisammasta morfologiasta. Tuotettu avoimen piirin jännite oli molemmilla aktiivikerroksilla melkein yhtä suuri, hieman yli 1 V.



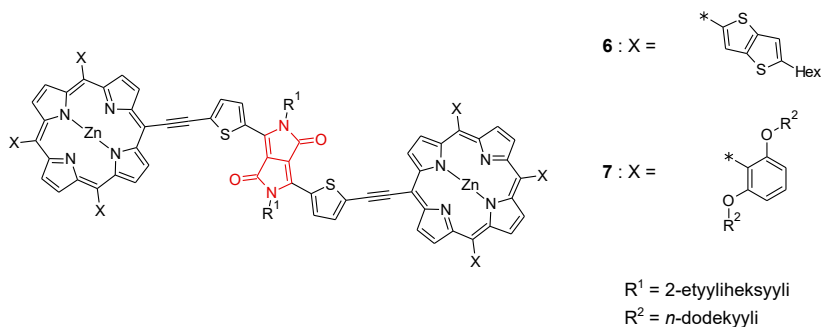
Kuva 5. Yhdisteiden **4** ja **5** rakennekaavat.

Lähtöaineena käytetyn 5-bromibentsotiadiatsolin tutkimusryhmä syntetisoi käyttäen Mancilhan tutkimusryhmän menetelmää (kaavio 2). 5-bromibentsotiadiatsolien dimerisaatio suoritettiin liuottamalla 5-bromibentsotiadiatsoli, Ni(dppf)Cl₂, sinkkijauhe, kaliumjodidi sekä trifenyylifosfiini DMF:in, minkä jälkeen seos kuumennettiin 140 °C:een ja annettiin reagoida kahden päivän ajan. Tämän jälkeen seokseen lisättiin vettä, kiintoaine suodatettiin ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.¹²

2.3 Diketopyrrolopyrrolit

Vuonna 2018 Cuesta tutkimusryhmineen syntetisoi kaksi D–A–D-tyyppistä elektroninluovuttajamateriaalia, joissa keskusfragmenttina toimi diketopyrrolopyrroli (kuva 6). Elektronitiheyttä luovuttavina fragmentteina toimivat sinkkiporfyyriinirakenteet. Molekyylit erosivat toisistaan porfyriinirenkaisiin substituotujen ryhmien osalta siten, että yhdisteessä **6** substituentit olivat *n*-heksyyli-substituoitu tienotiofeeni ja yhdisteessä **7** substituentit olivat 2- ja 6-asemiin *n*-dodekyylioksidisubstituoituja bentseenirengasrakenteita. Tutkimusryhmä havaitsi syklisellä voltammetrialla tehdyissä määrytyksissä yhdisteen **6** omaavan matalamman HOMO-energiatason verrattuna yhdisteeseen **7** (-5,47 eV ja -5,29 eV), ja että molempien yhdisteiden LUMO-energiat olivat lähes samat (-3,56 eV). Molemmissa aktiivikerroksissa elektroneja vastaanottavana materiaalina toimi PC₇₁BM massasuhteessa donori:akseptori 1:2. Kennoarkkitehtuurina tutkimusryhmä käytti rakennetta ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PFN/Al. Parhaimmat tulokset ryhmä saavutti hiilidisulfidi-liuotinhöyrykäsitteltyillä aktiivikerroksilla, sekä aktiivikerroksella **7**:PC₇₁BM, joka tuotti 8,89 % hyötysuhteen, korkean 16,98 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheyden, 0,79 V avoimen piirin jännitteen ja 0,66 FF-arvon. Yhdisteen **7** paremman suoriutumisen ryhmä arveli johtuvan pienemmästä *E_g*-arvosta, jolla oli laajentava vaikutus absorptioaallonpituusväliin, sekä korkeamman FF-arvon yhdisteen **7** päätyrakenteiden suuremmasta dipolimo-

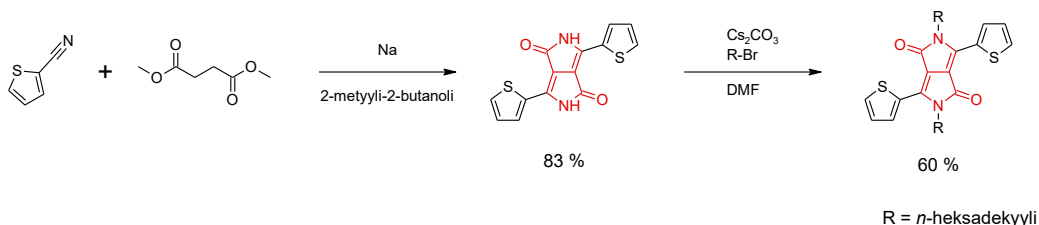
mentista, jolla oli suotuisa vaikutus aktiivikerroksen varauksenkuljetusominaisuuksiin. Aktiivikerros **6**:PC₇₁BM tuotti korkeamman avoimen piirin jännitteen, jonka tutkimusryhmä totesi johtuvan yhdisteen **6** matalammasta HOMO-energiatasosta.¹³



Kuva 6. Yhdisteiden 6 ja 7 rakennekaavat.

Diketopyrrolopyrrolin synteesireitti poikkeaa hieman muista tarkastelluista tapauksista. Synteesireitti on esitetty kaaviossa 3. Syntetisoitaessa diketopyrrolopyrrolirakennetta on hyödyllistä käyttää lähtöaineena sellaista aromaattista rakennetta, joka ei varsinaisesti ajatella kuuluvan keskusyksikköön, esimerkiksi yhdisteiden **7** ja **6** tiofeenirenkaat keskusyksikön ympärillä. Tämä on osittain seurausta siitä, että pelkkä diketopyrrolopyrrolimolekyyli on erittäin niukkaliukoinen orgaanisiin liuottimiin, johtuen molekyylien välisistä vetysidoksista. Toisaalta lähtöaineessa tulee lisäksi olla syanoryhmä, jonka tyypiatomit muodostavat diketopyrrolopyrrolin tyypiatomit. Yiun tutkimusryhmä raportoi vuonna 2011 synteesimetodin ditiofeenirakenteet sisältävälle diketopyrrolopyrroli-keskusyksikölle. Synteesi suoritettiin lisäämällä typpikaasukehällä suojattuun 2-metyyli-2-butanoliin pienissä erissä natriummetallia. Natriumin lisäyksen jälkeen liuoksen lämpötila nostettiin 120 °C:een ja muodostuneeseen natriumalkoksidiin lisättiin tiofeeni-2-karbonitriili sekä pisarointain dimetyylisukkinaattia tunnin kuluessa. Reaktion annettiin edetä sekoituksella kahden tunnin ajan, minkä jälkeen tuote saostettiin lisäämällä liuokseen väkevällä vetykloridihapolla happamoitua metanolia. Saostunut tuote eristettiin suodattamalla. Cuestan tutkimuksessa keskusrakenteen tyypiatomeissa esiintyviä alkyyliketjuja on mahdollista liittää tekemällä tyypiatomeista tehokkaampia nukleofiilejä emäskäsittelyllä. Yiun tapauksessa käytettiin cesiumkarbonaattia, joka lisättiin kuivaan DMF:in yhdessä diketopyrrolopyrrolirakenteen kanssa. Seosta sekoitettiin 120 °C:ssa kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen liuokseen lisättiin 1-bromiheksadekaania. Seuraavaksi reaktioseos

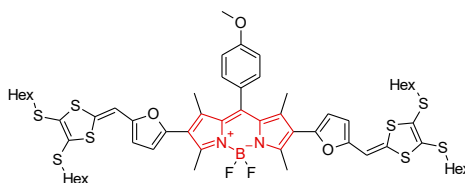
lämmitettiin 130 °C:een 20 tunnin ajaksi, minkä jälkeen seos kaadettiin jääveteen. Muodostuneesta saostumasta eristettiin tuote flash-kromatografian avulla. Vaikka Yiun ryhmän tutkimuksessa käytettiin suoraketjuisia alkyylirakenteita, samanlainen metodi erilaisten alkyyliketjujen liittämiseksi keskusrakenteisiin on yleinen.¹⁴



Kaavio 3. Diketopyrrolopyrrolirakenteen synteesi.

2.4 Booridipyrrometeenit

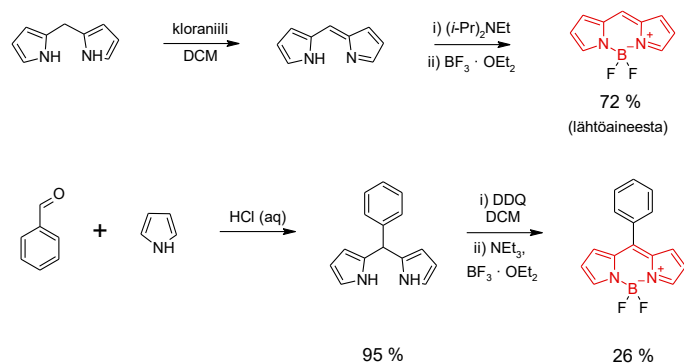
Vuonna 2017 Rao et al. syntetisoivat elektroninluovuttajamolekyylin **8** (kuva 7), jonka keskusrakenteena käytettiin booridipyrrometeeniä (BODIPY). Yhdisteessä tetrametyyli-BODIPY-keskusrakenteen *meso*-asemassa oli 4-metoksifenyyli-substituentti, ja päätydonoreiksi oli valittu ditiafulvaleenianalogit. Käytettäessä yhdistettä **8** aurinkokennon aktiivikerroksessa yhdessä PC₇₁BM:n kanssa painosuhteessa 1:3 ja lämpökäsittelmällä aktiivikerros, saavutettiin 7,2 % PCE, 0,77 V *V*_{oc}, 13,8 mA cm⁻² *J*_{sc}- sekä 0,67 *FF*-arvo. Kennorakenteeksi tutkimuksiin ryhmä valitsi ITO/PEDOT:PSS/**8**:PC₇₁BM/Ca/Al -arkkitehtuurin. Aktiivikerroksen lämpökäsittely paransi kennon tuottamaa hyötysuhdetta noin kahdella prosenttiyksiköllä. Lisäksi ryhmä havaitsi AFM-määrityksellä lämpökäsittelyn saaneen aikaan aktiivikerroksen pienemmän karkeusasteen, jolla on suotuisa vaikutus aktiivikerroksen varauksenkuljetuskykyyn.¹⁵



Kuva 7. Yhdisteen 8 rakennekaava.

Groves työryhmineen on kuvailut vuonna 2012 tehokkaan one-pot-synteesimenetelmän BODIPY-yksikölle, joka on esitettyä kaaviossa 4. Ryhmä käytti lähtöaineena di(*1H*-pyrrol-2-yyli)metaania. Kloraniilista ja DCM:sta valmistettuun seokseen lisättiin pisaroitain di(*1H*-pyrrol-2-yyli)metaanin DCM-liuosta -40 °C:een lämpötilassa typpi-suojakaasukehässä. Reaktioseosta sekoitettiin kolmen tunnin ajan, minkä jälkeen siihen lisättiin diisopropyylietyyliamiinia, ja sekoitusta jatkettiin vielä puolen tunnin ajan. Seuraavaksi reaktioseokseen lisättiin hitaasti booritrifluoridi-dietyylieetteri -kompleksia ja sekoitusta jatkettiin 18 tunnin ajan, minkä kuluessa seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön. Seosta käsiteltiin ultraäänellä puoli tuntia, suodatettiin piimaan läpi ja pestiin natriumvetykarbonaattiliuoksella. Liuottimet evaporoitiin ja BODIPY eristettiin emäksisen alumiinioksidin avulla.¹⁶

Mikäli BODIPY-yksikkö haluttaisiin funktionalisoida 8-asemaan (nk. *meso*-asema), kuten Raon tutkimusryhmän valmistamassa yhdisteessä **8**, voidaan käyttää Y. Zhangin työryhmän käyttämää metodia (kaavio 4). Siinä lähtöaineena käytetään bentsaldehydiä sekä pyrrolia, jotka liuotetaan vetykloridihapon vesiliuokseen. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä neljän tunnin ajan. Raakatuotetta uutettiin DCM:lla. Seuraavaksi liuokseen lisättiin DDQ:n DCM-liuosta ja reaktioseos siirrettiin jäähautteelle. Sekoitusta jatkettiin 20 minuutin ajan, minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin trietyyliamiinia ja booritrifluoridi-dietyylieetteri -kompleksia. Reaktioon annettiin edetä yön yli, ja valmistettu rakenne eristettiin pylväskromatografisesti.¹⁷



Kaavio 4. BODIPY-keskusyksikön sekä *meso*-asemaan substituoidun BODIPY:n synteesi.

Taulukko 1. Elektronitiheyttä puoleensavetäviä keskusyksiköitä sisältävät donorimateriaalit.

Donori	Akseptori	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE [%]
1	PC ₇₁ BM	0,96	14,6	0,66	9,23
2	PC ₇₁ BM	0,87	14,3	0,72	8,95
3	PC ₇₁ BM	0,87	11,8	0,67	6,84
4	PC ₇₁ BM	1,03	10,2	0,50	5,06
5	PC ₇₁ BM	1,02	12,65	0,56	7,10
6	PC ₇₁ BM	0,91	13,83	0,64	8,05
7	PC ₇₁ BM	0,79	16,98	0,66	8,89
8	PC ₇₁ BM	0,77	13,79	0,67	7,2

3 ELEKTRONITIHYYTTÄ LUOVUTTAVAT KESKUSYKSIKÖT

3.1 Bentseenipohjaiset donorit

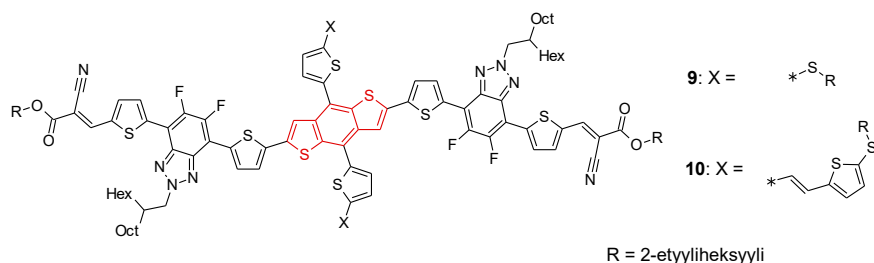
Bentseenipohjainen elektroninluovuttaja on luokitteluna hyvin laeva ja käsittää suuren joukon yhdisteitä, joiden rakenteellisen moninaisuuden takia muunlainen luokittelu ei olisi mielekästä. Seuraavassa käsiteltäviä keskusyksiköitä yhdistää se, että niistä jokaisessa keskimmäisin rengasrakenne on bentseenirengas. Useimmat pienimolekyyliset sekä polymeeriset korkean suorituskyvyn elektroninluovuttajat ovat rakenteeltaan bentseenipohjaisia.

3.1.1 Bentsoditiofeenit

Guo tutkimusryhmineen suunnitteli ja valmisti nk. kaksikulotteisen konjugoituneen runkorakenteen omaavan elektroninluovuttajamolekyylin **9**. Tutkimusryhmä vertaili kehittämäänsä donorimateriaalia ja aiemmin raportoimaansa yhdistettä **10** (kuva 8). Yhdisteet erosivat bentsoditiofeenin sivurakenteiden osalta siten, että yhdisteessä **9** esiintyi vinyleenisillan erottamat tiofeenisivurakenteet ja yhdisteessä **10** yksinkertaisemmat tienyylliset sivurakenteet. Molemmissa yhdisteissä oli lisäksi 2-etyyliheksyyli-sulfidi-sivuketjut.

Kennoarkkitehtuuriksi ryhmä valitsi ITO/PEDOT:PSS/donori:IDIC/PDINO/Al -rakenteen. Lämpökäsitelty aktiivikerros, joka käytti yhdistettä **9** yhdessä elektroninvastaanottaja

IDIC:n kanssa massasuhteessa D:A 2:1 tuotti erityisen korkeita kennoparametrien arvoja, kuten keskiarvollisen 10,6 % PCE:n, 0,70 *FF*-arvon sekä 15,56 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheyden. Lisäksi molemmat aktiivikerrokset tuottivat 0,98 V avoimen piirin jännitteet. Myös **10**:IDIC -aktiivikerros tuotti korkean, keskiarvollisesti 9,56 % PCE:n. Yhdiste **9** absorboi säteilyä laajemmalla aallonpituusalueella verrattuna yhdisteeseen **10**. Tämän ryhmä arveli johtuvan yhdisteen **9** laajemmasta konjugoituneesta rakenteesta, sekä yhdisteen järjestäytyneemmästä pakkautumisesta aktiivikerroksessa.¹⁸ Yhdisteiden **9** ja **10** sekä muiden elektronitiheyttä luovuttavien materiaalien tuottamat kennoparametrit on listattu taulukkoon 2.



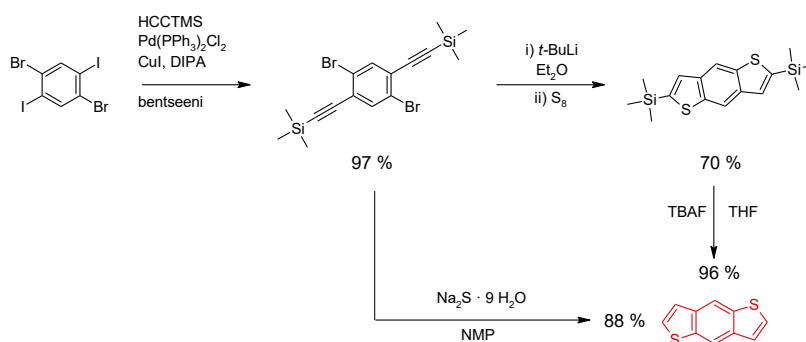
Kuva 8. Yhdisteiden **9** ja **10** rakennekaavat.

Bentso[1,2-*b*:4,5-*b'*]dithiofeenille synteessimenetelmän on raportoinut mm. Takimiya tutkimusryhmineen (kaavio 5). Lähtöaineena käytettävää 1,4-dibromi-2,5-dijodibentseeniä liuotettiin di-isopropyyliamiinin ja bentseenin seokseen, johon lisättiin vielä trimetyylisilyliasetyleeniä, bis(trifenyylifosfiini)palladium(II)kloridia sekä kupari(D)jodidia. Reaktioseosta sekoitettiin tunnin ajan huoneenlämmössä, minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin vettä ja sitä uutettiin dietyylieetterillä. Puhdas tuote eristettiin pylväskromatografisesti.

Edellä valmistettu tuote liuotettiin dietylieetteriin ja liuos jäädytettiin -78 °C:een. Valmistettuun liuokseen lisättiin *tert*-butyyllitiumin pentaaniliuosta. Reaktioseosta sekoitettiin -78 °C:ssa 15 minuutin ajan, minkä jälkeen seoksen annettiin lämmetä huoneenlämpöön. Seuraavaksi lisättiin alkuainerikkiä ja sekoitusta jatkettiin 15 minuutin ajan. Tämän jälkeen reaktioseokseen lisättiin etanolia ja sekoitusta jatkettiin vielä tunnin ajan. Reaktioluosta uutettiin kloroformilla, ja puhdas 2,6-bis(trimetyylisilyyli)bentsodithiofeeni eristettiin pylväskromatografisesti ja puhdistettiin uudelleenkiteyttämällä. Lopulta trimetyylisilyyliryhmät poistettiin liuottamalla tuote

THF:in, lisäämällä tetrabutyyliammoniumfluoridia ja sekoittamalla kolmen tunnin ajan huoneenlämmössä. Reaktioseokseen lisättiin vettä ja muodostunut saostuma kerättiin suodattamalla. Puhdas bentsoditiofeeni eristettiin uudelleenkiteyttämällä.¹⁹

Tehokkaamman one-pot-synteesimenetelmän bentso[1,2-*b*:4,5-*b'*]ditiofeenille on kuvailut Kashikin tutkimusryhmä vuonna 2009 (kaavio 5). Takimiyan metodilla valmistettu lähtöaine 1,4-dibromi-2,5-bis(trimetyylisilylietyynyli)bentseeni lisättiin natriumsulfidi-nonahydraatista ja NMP:sta valmistettuun suspensioon. Reaktioseosta lämmitettiin 185–195 °C:een lämpötilassa 12 tunnin ajan, minkä jälkeen muodostunut tuote saostettiin ammoniumkloridin vesiliuoksella. Raakatuote puhdistettiin pylväskromatografisesti.²⁰

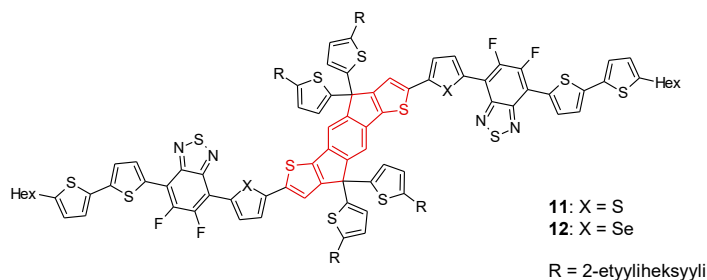


Kaavio 5. Bentsoditiofeeni-keskusyksikön synteesi.

3.1.2 Indasenoditiofeenit

J. Wang työryhmineen kehitti vuonna 2017 kaksi tetrafluorattua elektroninluovuttajayhdistettä, **11** ja **12** (kuva 9). Kuten edellä mainitussa BTD-rakenteiden tapauksessa, myös tällä kertaa Wangin tutkimusryhmä keskittyi tutkimaan tiofeenin ja selenofeenin tuottamia eroja elektronidonorien ominaisuuksiin. Valmistetut yhdisteet erosivat π -siltojen osalta siten, että yhdisteessä **11** esiintyi kaksi tiofeenifragmenttia ja yhdisteessä **12** kaksi selenofeenifragmenttia. Lisäksi ryhmän käyttämiin indasenoditiofeenikeskusyksiköihin oli lisätty neljä alkyylietenyylisivurakennetta. Verrattuna bentseenijohdannaisiin sivuketjuihin, tutkimusryhmä arveli etenyylisivurakenteiden parantavan molekyylien välistä vuorovaikutusta sekä varauksenkuljetusominaisuuksia lisääntyneiden rikkiatomien välisten vuorovaikutusten ansiosta. Parhaimpia tuloksia tutkimusryhmä saavutti yhdistettä **12** käyttävällä aktiivikerroksella yhdessä elektroninvastaanottaja PC₇₁BM:n kanssa kennoarkkitehtuurissa

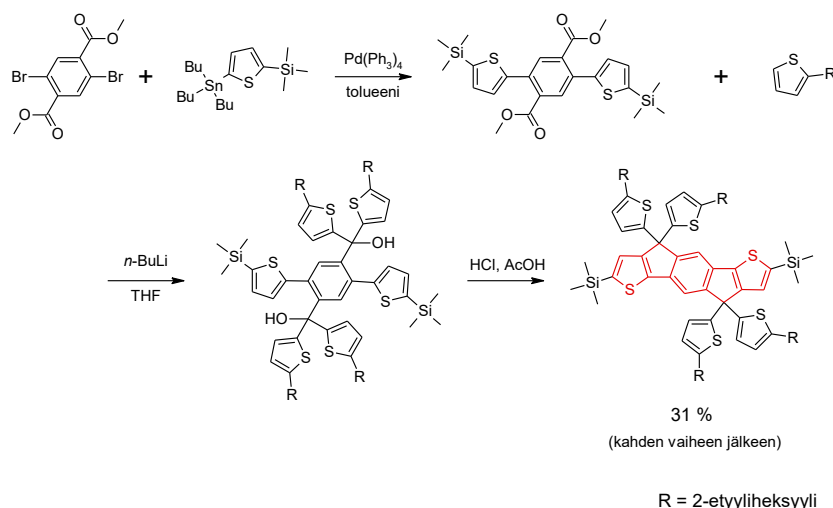
ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PFN/Al. Lämpö- ja liuotinhöyrykäsittely aktiivikerros tuotti 7,16 % PCE:n, 12,62 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheyden ja 0,69 FF-arvon. **11**:PC₇₁BM -aktiivikerros tuotti yli prosenttiyksikön korkeamman PCE:n kun aktiivikerrokselle tehtiin vain DCM-liuotinhöyrykäsittely, eikä lämpö- ja liuotinhöyrykäsittelyä, kuten **12**:PC₇₁BM -aktiivikerrokselle.²¹



Kuva 9. Elektroninluovuttajien 11 ja 12 rakennekaavat.

Wangin tutkimusryhmän käyttämän keskusyksikön synteesi mukailee muutamaa vuotta aiemmin Liun tutkimusryhmän raportoimaa menetelmää (kaavio 6), jossa aluksi dietyyli-2,5-dibromitereftalaatille ja 5-(trimetyylisilyyli)-2-(tributyylitannyyli)-tiofeenille suoritettiin Stille-kytkentäreaktio liuottamalla aineet tolueneeniin typpi-suojakaasukehässä ja lisäämällä vielä tetrakis(trifenyylifosfiini)palladiumia. Reaktioseoksen annettiin refluksoitua 48 tunnin ajan, minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin vettä, uutettiin etyyliasetaatilla ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.²²

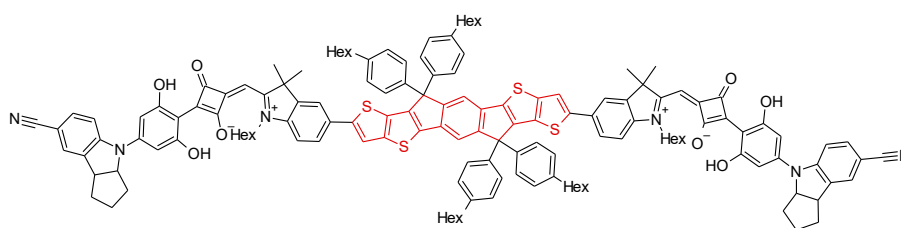
Näin valmistettiin myös Wangin tutkimusryhmän käyttämä keskusyksikön runkorakenne, joka poikkesi ainoastaan tereftalaatin etyyliyhien osalta. Kuivaan 2-etyyliheksyyli-tiofeenin THF-liuokseen lisättiin *n*-butyyllitiumia -78 °C:ssa ja typpi-suojakaasukehässä. Reaktioon annettiin edetä -78 °C:ssa tunnin ajan, minkä jälkeen THF:in liuotettu dimetyyli-1,4-bis(5-trimetyylisilyylitien-2-yyli)-2,5-tereftalaatti lisättiin hitaasti. Reaktioluosta sekoitettiin huoneenlämmössä yön yli, minkä jälkeen liuokseen lisättiin vettä. Reaktioluosta uutettiin DCM:lla, ja liuottimien haihuttamisen jälkeen raakatuote liuotettiin etikkahappoon, johon lisättiin väkevää vetykloridihappoa. Happoliuosta sekoitettiin 80 °C:ssa 12 tunnin ajan. Tämän jälkeen reaktioluokseen lisättiin vettä ja tuote uutettiin DCM:lla. Lopuksi tuote eristettiin flash-kromatografisesti.²¹



Kaavio 6. Yhdisteiden **11** ja **12** indasenoditiofeenikeskusyksiköiden synteesi.

3.1.3 Indasenoditienotiofeenit

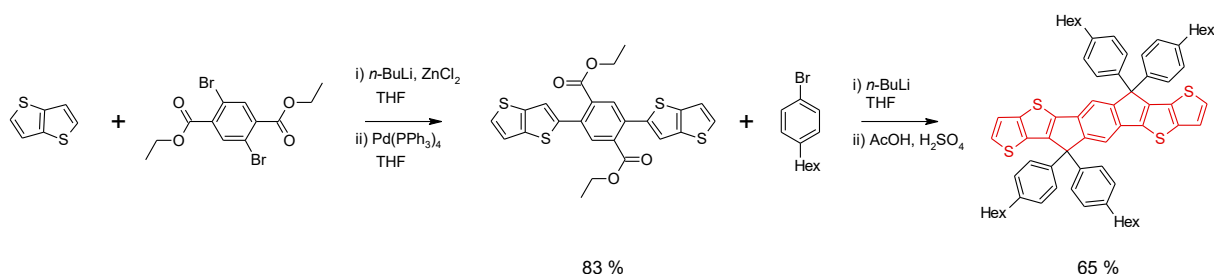
Yang tutkimusryhmineen syntetisoi vuonna 2017 elektroninluovuttajamolekyylin **13** (kuva 10). Ryhmä arveli rakenteessa esiintyvien elektroneja puoleensavetävien rakenteiden edesauttavan korkean V_{oc} -arvon saavuttamista. Kennorakenteessa ITO/MoO₃/**13**:PC₇₁BM/BCP/Al ja D:A-painosuhteessa 1:5 lämpökäsitelty kenno ylsi keskimääräisesti 6,83 % hyötysuhteeseen. Lisäksi kenno tuotti 0,93 V avoimen piirin jännitteen, 13,61 mA cm⁻²:n J_{sc} - sekä 0,54 FF-arvon.²³



Kuva 10. Yhdisteen **13** rakennekaava.

Yhdisteessä **13** käytetty keskusyksikkö on syntetisoitu Xun ja tutkimusryhmän toimesta vuonna 2012 (kaavio 7) seuraavaa menetelmää käyttäen: kuivaan tieno[3,2-b]tiofeenin THF-liuokseen lisättiin pisarointain *n*-butyyllitiumia argon-suojakaasukehässä ja -78 °C:n lämpötilassa. Lämpötilaa nostettiin -35 °C:een, minkä jälkeen lisättiin kuivaan THF:in liuotettua, vedetöntä sinkkikloridia. Kylmähaude poistettiin ja seokseen lisättiin dietyyli-

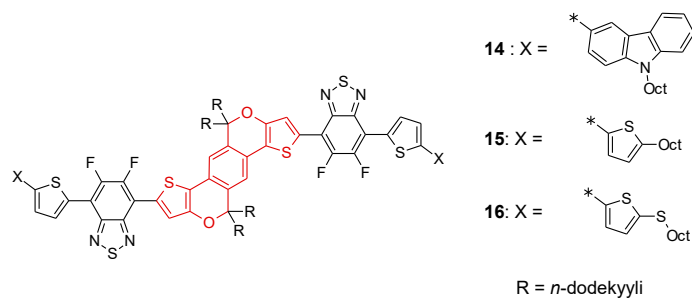
2,5-dibromitereftalaattia sekä tetrakis(trifenyylifosfiini)palladiumia. Reaktioliuosta refluksoitettiin yön yli ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Seuraavaksi tuotteeseen liitettiin 4-heksyylibromibentseenin THF-liuokseen lisättiin *n*-butyyllitiumia, minkä jälkeen edellisen reaktion tuote lisättiin reaktioseokseen THF-liuoksena. Reaktioon annettiin edetä yön yli, minkä jälkeen tuote uutettiin etyyliasetaattiin. Liuottimien haihdutuksen jälkeen raakatuote siirrettiin kolmikaula-pyörökolviin, johon lisättiin etikkahappoa, sekä hieman rikkihappoa, ja liuosta refluksoitettiin kolmen tunnin ajan. Tämän jälkeen tuote eristettiin pylväskromatografialla.²⁴



Kaavio 7. Yhdisteen **13** indasenoditienotiofeenirakenteen synteesi.

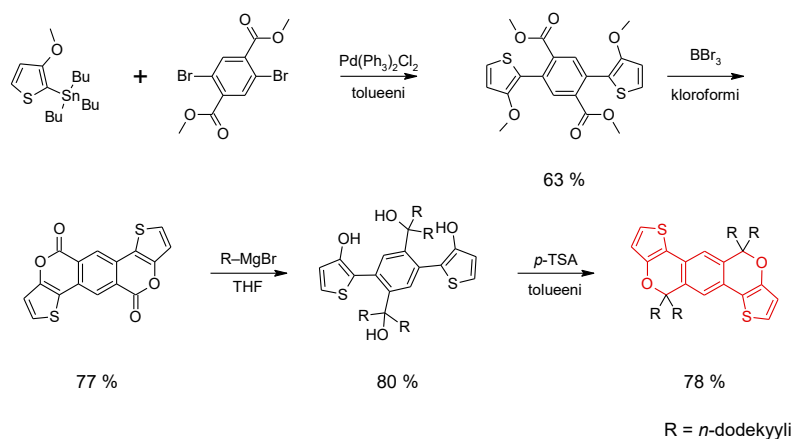
3.1.4 Bentsoditienopyraanit

M. Li tutkimusryhmineen syntetisoi kolme elektroninluovuttajamolekyyliä, joiden keskusyksikkönä toimi 5,5,11,11-tetradekyyli-5,11-dihydrotieno[2',3':5,6]pyrano[3,4-g]tieno[3,2-c]isokromeeni (kuva 11). Yhdisteet poikkesivat toisistaan päätyryhmien osalta. Vaihtuvat rakenteet olivat joko *n*-oktyyllitiofeeni-, *n*-oktyyllikarbatsoli- tai *n*-oktyyllitiofeenisulfidi-päätyryhmiä. Parhaimmat tulokset aurinkokennoissa tuotti viimeksi mainitulla päätyryhmällä varustettu yhdiste. Käytettäessä elektronidonoria suhteessa 1:1 PC₇₁BM:n kanssa kennorakenteessa ITO/ZnO/**16**:PC₇₁BM/MoO₃/Al, saavutti kenno keskiarvallisesti 7,12 % PCE:n, 0,84 V avoimen piirin jännitteen, 13,26 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheyden sekä 0,66 *FF*-arvon. Lisäksi kennolle tehtiin THF-liuotinhöyrykäsittely ja aktiivikerroksen apuaineena käytettiin DIO:a. Yhdisteen **16** parhaan suorituskyvyn ryhmä arveli johtuvan parhaimmasta absorptiokyvystä sekä tioalkyyliketjun HOMO-energiatasoa madaltavasta vaikutuksesta verrattuna alkyyliiseen sivuketjuun.



Kuva 11. Yhdisteiden 14, 15 ja 16 rakennekaavat.

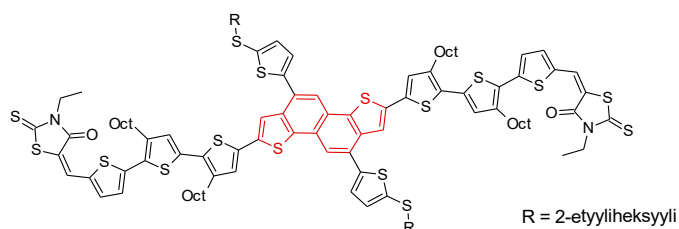
Keskusyksikön synteesi alkaa samoin kuin Wangin ja Liun käyttämä menetelmä. Synteesi on esitettyä kaaviossa 8. Ensin suoritettiin Stille-kytkentä dimetyyli-2,5-dibromitereftalaatille ja tributyyl(3-metoksitiofen-2-yyli)stannaanille liuottamalla reagenssit tolueneeniin, sekä lisäämällä bis(trifenyylifosfiini)palladium(II)kloridia. Liuosta sekoitettiin 80 °C:ssa neljän tunnin ajan, minkä jälkeen liuos uutettiin DCM:lla. Liuottimet haihdutettiin ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Eristetty tuote liuotettiin kloroformiin ja liuokseen lisättiin pisaroittain booritribromidia laktonirakenteen muodostamiseksi. Liuosta sekoitettiin 12 tunnin ajan, minkä jälkeen reaktio sammutettiin kaatamalla seos veteen, josta tuote uutettiin DCM-etanoli-seoksella. Uudelleenkiteytetty tuote liuotettiin THF:in typpikaasukehässä sekä -40 °C:n lämpötilassa, ja tähän liuokseen lisättiin pisaroittain Grignardin reagenssina toimivaa *n*-dodekyylimagnesiumbromidin THF-liuosta. Reaktioliuosta sekoitettiin kahdeksan tunnin ajan, minkä jälkeen reaktio pysäytettiin saturoidulla ammoniumkloridin vesiliuoksella ja tuote uutettiin kloroformilla. Grignardin reaktion tuote liuotettiin tolueneeniin yhdessä *p*-tolueenisulfonihapon kanssa, ja annettiin reagoida 120 °C:ssa 12 tunnin ajan. *p*-Tolueenisulfonihappo sai rakenteessa aikaan happokatalysoidun alkoholikondensaatioreaktion, jolloin varsinaiset happisillat muodostuivat keskusyksikköön. Tästä tutkimusryhmä jatkoi Stille-kytkentäkemiaa hyväksikäyttäen valmistamaan kolme erilaista pääty-yksikköä sisältävää yhdistettä.²⁵



Kaavio 8. Bentsoditenopyraanirakenteen synteesi.

3.2 Naftoditiofeenit

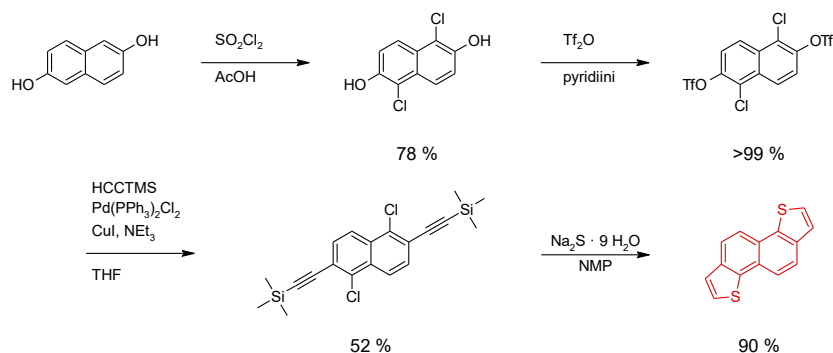
H. Li tutkimusryhmineen syntetisoi naftoditiofeenipohjaisen elektroninluovuttajayhdisteen **17** (kuva 12). Kuten edellä mainittu tutkimusryhmä, myös he luottivat alkyylisulfiditiofeenirakenteisten sivuketjujen madaltavan HOMO-energiatasoa sekä parantavan molekyylien välisiä vuorovaikutuksia. Elektroninluovuttajan suoriutumista aurinkokennossa tutkittiin kahden eri elektroninvastaanottajamolekyylin (ITIC ja IDIC) kanssa, joista paremmat tulokset saavutettiin käyttämällä vastaanottajaparina IDIC:iä D:A-suhteen ollessa 5:3 ja käyttäen ITO/PEDOT:PSS/**17**:IDIC/Ca/Al -kennorakennetta. Keskiarvallisesti lämpökäsitelty aktiivikerros tuotti aurinkokennossa 7,9 % PCE:n, 14,13 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheyden, 0,92 V avoimen piirin jännitteen sekä *FF*-arvon 0,62. **17**:IDIC -aktiivikerroksen paremman suorituskyvyn tutkimusryhmä arveli johtuvan suotuisammasta morfologiasta, ja tätä kautta paremmista varauksenkuljetusominaisuuksista.²⁶



Kuva 12. Yhdisteen **17** rakennekaava.

Naftoditiofeenillä on useita rakenneisomeerejä, joista jokainen isomeeri on mahdollista substituoida kahdeksaan eri asemaan. Monia erilaisia NDT-pohjaisia elektroninluovuttajien rakenteita on raportoitu, joille on ominaista sivurakenteiden valmistus ennen kuin varsinainen naftoditiofeenin rengasrakenteen sulkeva reaktio tehdään. Tästä syystä keskussyksikön synteesimetodi riippuu lopputuotteen rakenteesta, eikä yleisesti pätevää synteesimetodia ole. Siispä seuraavaksi tarkastellaan pelkän nafto[1,2-*b*:5,6-*b'*]ditiofeenirakenteen synteesiä (kaavio 9), jonka on esittänyt mm. Shinamura tutkimusryhmineen.

Tutkimusryhmä käytti lähtöaineena 2,6-dihydroksinaftaleenia, joka liuotettiin jäätikkään. Tähän liuokseen lisättiin hitaasti sulfuryylikloridia 0 °C:ssa ja typpi-suojakaasukehässä. Sulfuryylikloridi saa aikaan klooriatomien substituution naftaleenimolekyylin hiiliatomeihin 1 ja 5. Reaktioseosta sekoitettiin viiden tunnin ajan, minkä jälkeen seokseen lisättiin vettä. Muodostunut saostuma kerättiin suodattamalla ja pestiin vedellä. Edellä eristetty tuote liuotettiin DCM:in yhdessä pyridiinin kanssa. Tähän suspensioon lisättiin hitaasti trifluorimetaanisulfonihappoanhydridiä 0 °C:ssa ja typpi-suojakaasukehässä. Reaktioseosta sekoitettiin 18 tunnin ajan, minkä jälkeen seokseen lisättiin yhtä suuret tilavuudet vettä ja 1 M vetykloridihappoa. Seos uutettiin DCM:lla ja tuote eristettiin haihduttamalla liuotin ja suorittamalla pylväskromatografia. Seuraavassa vaiheessa suoritettiin palladiumkatalysoitu Sonogashira-kytkentäreaktio siten, että edellä valmistettu tuote liuotettiin trietyyliamiinin kanssa THF:in ja liuoksesta poistettiin kaasut. Liuokseen lisättiin bis(trifenyylifosfiini)palladium(II)kloridia ja kupari(I)jodidia katalyyteiksi sekä trimetyylisilyliasetyleeniä. Reaktioseosta refluksoitettiin typpi-suojakaasukehässä 20 tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin yhtä suuret tilavuudet vettä ja 1 M vetykloridihappoa. Seos uutettiin DCM:lla, liuottimet haihdutettiin ja kytkentätuote eristettiin pylväskromatografisesti. Lopuksi natriumsulfidi-nonahydraatista ja NMP:sta muodostettiin suspensio, jota sekoitettiin huoneenlämmössä 15 minuutin ajan. Seokseen lisättiin edellä eristetty kytkentätuote ja reaktioseosta lämmitettiin 185 °C:ssa 12 tunnin ajan. Kun seos oli jäähtynyt, se lisättiin saturoituun ammoniumkloridin vesiliuokseen. Muodostunut saostuma kerättiin suodattamalla ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.²⁷

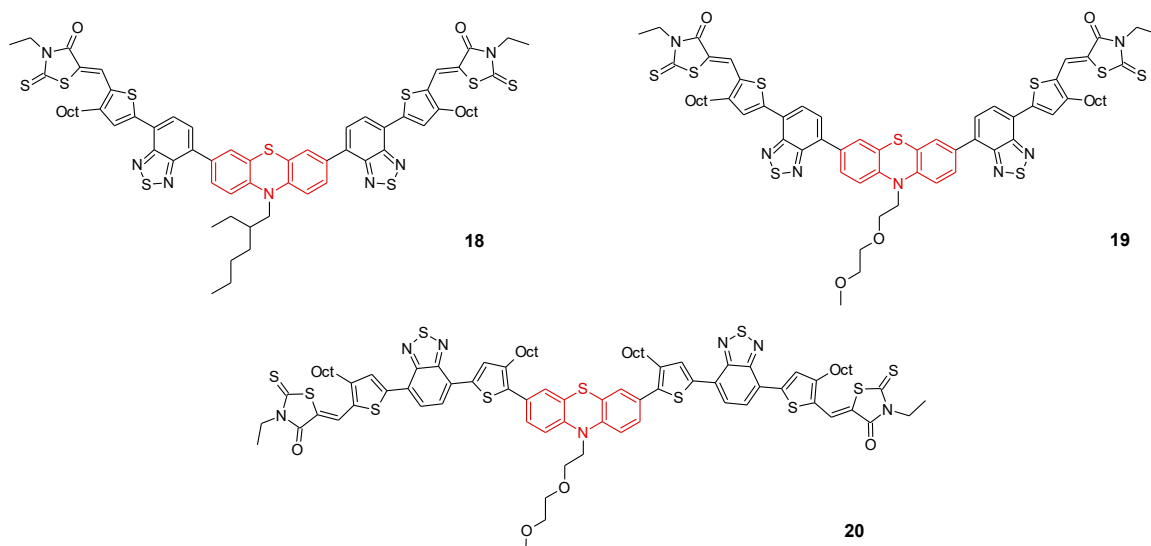


Kaavio 9. Naftoditiofeenin synteysi.

3.3 Fentiatsiinit

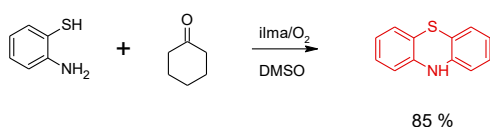
Remoju kehitti tutkimusryhmineen kolme fentiatsiinipohjaista elektroninluovuttajamolekyyliä (kuva 13), joissa ensimmäisessä käytettiin fentiatsiinin tyypeen liitettyä, elektroninluovuttajamateriaaleissa usein käytettyä 2-etyyliheksyyli -sivuketjua. Kahdessa muussa molekyylissä oli käytetty etyleeniglykoli-tyyppistä rakennetta *N*-sivuketjuna.

Parhaimmat tulokset ryhmä saavutti käyttäen aktiivikerroksessa yhdistettä **20**, jossa typpi-atomiin oli lisätty 2-(2-metoksietoksi)etyyliketju. Elektroninvastaanottajaksi ryhmä valitsi PC₇₁BM:n, ja liuotinhöyrykäsittely tehtiin käyttäen hiilidisulfidia. Yhdistettä **20** sisältävä aktiivikerros tuotti 7,08 % PCE:n, 12,42 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheyden, 0,93 V avoimen piirin jännitteen sekä 0,62 *FF*-arvon. Toiseksi parhaimmat parametrien arvot tuotti aktiivikerros **19**:PC₇₁BM. Kennoarkkitehtuurina tutkimusryhmä käytti rakennetta ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PFN/Al. Ryhmä havaitsi röntgendiffraktiomäärityksessä, että yhdisteitä **19** ja **20** käyttävissä aktiivikerroksissa molekyylien kiteisyysaste oli korkeampi kuin yhdistettä **18** sisältävässä aktiivikerroksessa. Tutkimusryhmä päätteli poolisemmän etyleeniglykoli-tyyppisen sivuketjun saavan aikaan molekyylien tehokkaamman pakkaantumisen verrattuna 2-etyyliheksyyliiseen *N*-sivuketjuun.²⁸



Kuva 13. Yhdisteiden 18, 19 ja 20 rakennekaavat.

Fentiatsiinin synteesin on raportoitu mm. Lin tutkimusryhmineen. Lähtöaineena ryhmä käytti 2-aminotiofenolin ja sykloheksanonin seosta dimetyylisulfoksidissa (Kaavio 10). Reaktioseos lämmitettiin 110 °C:een ja sekoitettiin ilmakehässä 24 tunnin ajan. Ilman happi poistaa välituotteena muodostuvasta kolmen renkaan systeemistä vetyatomeja, jolloin muodostuu fentiatsiinin konjugoitunut rakenne. Lopuksi reaktioseokseen lisättiin etyyliasetaattia, suodatettiin silikageelin läpi ja evaporoitiin liuottimet. Valmis fentiatsiini eristettiin pylväskromatografisesti.²⁹

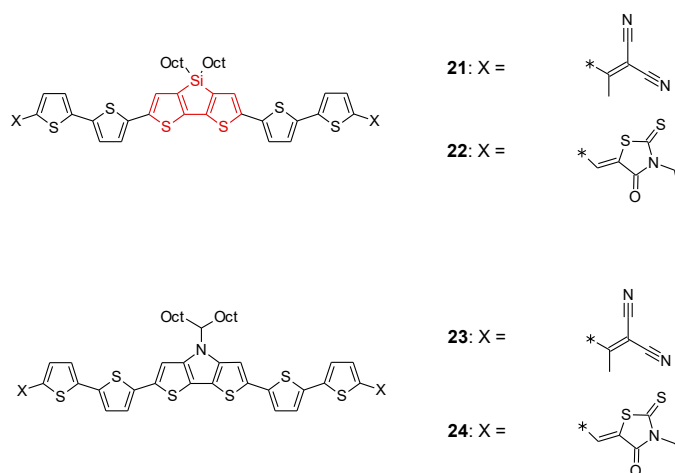


Kaavio 10. Fentiatsiinin synteesi.

3.4 Ditenosilolit

Min tutkimusryhmineen vertaili kahden eri keskusfragmentin sekä kahden pääryhmän suorituskykyä aurinkokennoissa. Tätä varten tutkimusryhmä syntetisoi yhteensä neljä eri donormateriaalia (kuva 14). Yhdisteistä kaksi sisälsivät ditenosiloli-keskusyksiköt ja kahdessa keskusyksikkönä olivat ditienopyrrolit. Varioidut pääryhmät olivat *N*-etyylirodaniini sekä metyyliidisyanovinyleni. Elektroninvastaanottajaksi ryhmä valitsi PC₇₁BM:n. Par-

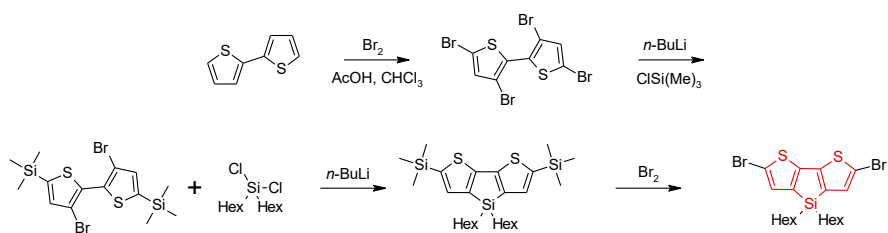
haimmat tulokset tutkimusryhmä saavutti käyttämällä aktiivikerroksessa elektronidonorina yhdistettä **21** eli ditienosiloli-keskusyksikön ja metyyliidisyanovinyleeni-päätyryhmän sisältävää yhdistettä massasuhteessa D:A 5:4. Yhdisteellä **21** saavutettiin liuotinhöyrykäsittellyllä aktiivikerroksella kennorakenteessa ITO/PEDOT:PSS/**21**:PC₇₁BM/Ca/Al parhaimmillaan 6,2 % PCE:n, sekä 0,9 V V_{oc} - 10,0 mA cm⁻² J_{sc} - ja 0,69 FF -arvot. Huomionarvoista on myös, että toiseksi parhaimpiin kennoparametreihin ylsi ditienopyrroli-yhdiste, jossa oli niin ikään käytetty metyyliidisyanovinyleeni-päätyryhmää. Edellä mainitulle aktiivikerrokselle tosin oli tehty sekä lämpö- että liuotinhöyrykäsittely. Ryhmä havaitsi, että ditienosilolin käyttö keskusfragmentina aikaansaa suotuisimmat molekyylien väliset vuorovaikutukset, niin puhtaassa muodossaan kuin myös aktiivikerroksessa elektroniakseptorin kanssa. Toisaalta DTP-rakenteiset molekyylit näyttivät absorboivan valoa laajemmalla aallonpituuskaalalla, sekä olivat liukoisuusominaisuuksiltaan paremmat. Lisäksi puolijohdemolekyylien liukoisuutta pystyttiin parantamaan valitsemalla päätyryhmäksi *N*-etyylirodaniinifragmentti, mutta metyyliidisyanovinyleeni päätyryhmänä loi voimakkaammat molekyylien väliset vuorovaikutukset, laajentaen absorptiota ja parantaen varauksenkuljetusominaisuuksia.³⁰



Kuva 14. Yhdisteiden **21**, **22**, **23** ja **24** rakennekaavat.

Ditienosiloli-keskusfragmentille synteessin on kuvaillut Liaon työryhmä vuonna 2007 (kaavio 11). Keskusfragmentti poikkeaa hieman Minin tutkimuksessa käytetystä sivuketjujen osalta, sillä Liaon synteesi on kuvattu *n*-heksyyli-substituoidulle piiatomille, kun Min tutkimusryhmineen käytti *n*-oktyyli-substituoitua piiatomia. Aluksi 2,2'-bitiofeenille suoritettiin bromaus alkuainebromilla kloroformin ja etikkahapon seoksessa. Muodostunut

3,3',5,5'-tetrabromi-2,2'-bitiofeeni liuotettiin THF:in argon-suojakaasukehän alla noin -95 °C:n lämpötilassa ja liuokseen lisättiin hitaasti *n*-butyyllitiumia 15 minuutin kuluessa. Reaktioon annettiin edetä sekoituksella 10 minuutin ajan. Seuraavaksi reaktioseokseen lisättiin trimetyylisilyylikloridia 15 minuutin kuluessa. Seosta sekoitettiin noin -95 °C lämpötilassa vielä puolen tunnin ajan, minkä jälkeen seoksen annettiin lämmitä huoneenlämpöön, samalla sekoittaen kolmen tunnin ajan. Seuraavaksi liuos jäähdytettiin -78 °C:n lämpötilaan, ja siihen lisättiin *n*-butyyllitiumia 15 minuutin kuluessa. Liuosta sekoitettiin alhaisessa lämpötilassa 20 minuuttia, minkä jälkeen liuoksen annettiin lämmitä n. -2 °C:een puoleksi tunniksi samalla sekoittaen. Seuraavaksi liuos jäähdytettiin jälleen -78 °C:een, ja liuokseen lisättiin diklooridiheksyyilisilaneja pisaroinnain 20 minuutin kuluessa. Sekoitusta jatkettiin -78 °C:ssa 50 minuutin ajan. Tämän jälkeen liuokseen lisättiin alkuainebromia ja reaktion annettiin edetä sekoituksella vielä 50 minuutin ajan. Seosta pidettiin -10 ja -15 °C:n välillä yön yli, ja lopulta tuote eristettiin pylväskromatografisesti.³¹



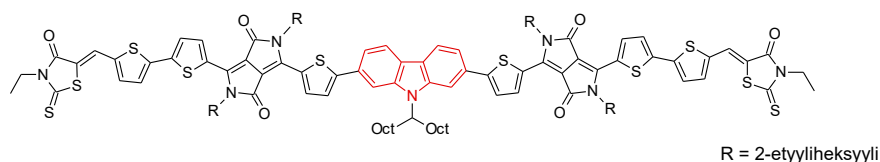
Kaavio 11. Ditenosilolirakenteen synteesi.

3.5 Karbatsolit

Nho tutkimusryhmineen syntetisoi karbatsolipohjaisen elektroninluovuttajamolekyylin **25** (kuva 15). Ryhmän mukaan karbatsolin luonne vahvana elektroninluovuttajana sekä suhteellisen alhainen HOMO-energiataso tekevät siitä houkuttelevan keskusfragmentin.

Ryhmä tutki myös DIO-lisäainepitoisuuden vaikutusta aktiivikerroksen suorituskykyyn. Ryhmä havaitsi optimaaliseksi DIO-pitoisuudeksi 6 % sekä perinteisessä (ITO/PEDOT:PSS/**25**:PC₇₁BM/ZnO/Al), että käänteisessä (ITO/ZnO/**25**:PC₇₁BM/MoO₃/Ag) kennorakenteessa. Molemmassa aktiivikerroksissa donori ja akseptori esiintyivät suhteessa 4:5. Lisätty DIO muokkasi aktiivikerroksen morfologiaa suotuisammaksi. Parhaimmat tulokset saavutettiin käänteisessä kennorakenteessa miltei kaikkien parametrien osalta: 6,6 % PCE, 0,83 V *V*_{oc} sekä 0,63 *FF*-arvo olivat hieman parempia käänteisessä rakenteessa, kun

taas oikosulkuvirrantiheyden arvo $13,18 \text{ mA cm}^{-2}$ oli hieman korkeampi perinteisessä rakenteessa, verrattuna käänteisen kennorakenteen tuottamaan arvoon $12,57 \text{ mA cm}^{-2}$. Yhdisteen **25** hyväksi ominaisuuksiksi tutkimusryhmä listasi korkean kiteisyyden sekä voimakkaan absorptiokyvyn laajalla aallonpituusalueella.³²



Kuva 15. Yhdisteen 25 rakennekaava.

L. Yang tutkimusryhmineen kehitti näkyvää valoa käyttävän fotokemiallisen synteesimetodin karbatsolille sekä useille karbatsolipohjaisille molekyyleille vuonna 2017. Menetelmä sekä tutkimusryhmän spekuloidu reaktiomekanismi on esitetty kaaviossa 12. Lähtöaineena ryhmä käytti 2-atsidobifenyylä, johon lisättiin silikageeliä sekä yhtä suuret tilavuudet vettä ja asetonia. Seosta sekoitettiin 48 tunnin ajan 1 cm:n päässä 23 W loisteputkesta. Tämän jälkeen syntetisoitu karbatsoli eristettiin uuttamalla DCM:lla sekä käyttäen flash-kromatografiaa.³³



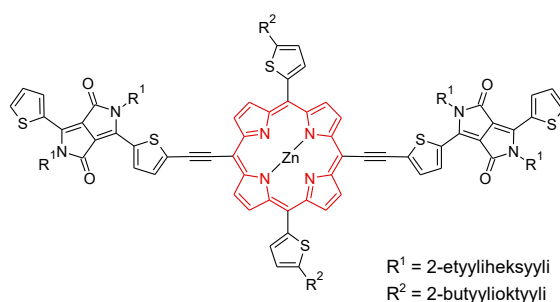
Kaavio 12. Karbatsolin synteesi, sekä mahdollinen reaktiomekanismi.

3.6 Porfiinipohjaiset donorit

Porfiini on aromaattinen heterosyklinen rakenne, jota ei esiinny luonnossa sellaisenaan, mutta porfiinirunko on löydettävissä mm. klorofyllistä ja hemoglobiinin hemirakenteesta.

3.6.1 Porfyriinit

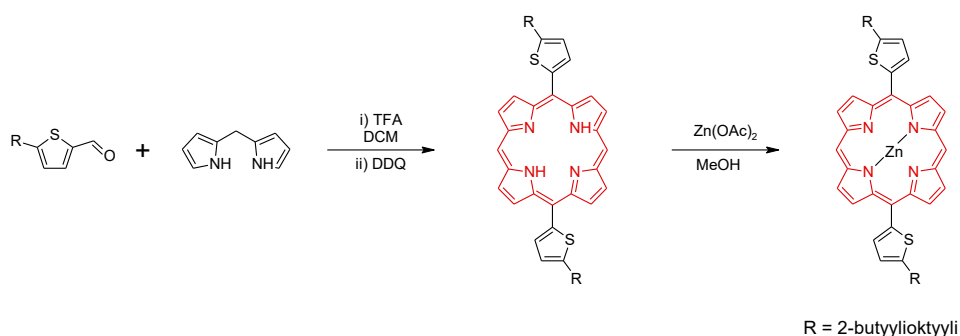
Gaon tutkimusryhmä käytti aurinkokennon aktiivikerroksessa muutamaa vuotta aikaisemmin valmistamaansa porfyriinipohjaista elektronidonoria **26** (kuva 16) aktiivikerroksessa yhdessä elektroniakseptori 6TIC:in kanssa. Tutkimusryhmä arveli yhdisteen **26** yhdessä 6TIC:in kanssa pystyvän absorboimaan säteilyä laajalla aallonpituusvälillä. Aktiivikerroksen ominaisuuksia parantaakseen ryhmä käytti lisäaineena DIO:a ja suoritti THF-liuotinhöyrykäsittelyn. Kennoarkkitehtuurissa ITO/PEDOT:PSS/**26**:6TIC/C₆₀-kaksoissuola/Ag -aktiivikerros tuotti korkeita parametrien arvoja D:A-suhteessa 1:1: keskiarvallisesti 11,63 % PCE:n ja 19,72 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheyden. Korkean suorituskyvyn tutkimusryhmä arveli johtuvan donorin ja akseptorin toisiaan täydentävistä absorptio-ominaisuuksista sekä aktiivikerroksen korkeasta kiteisyydestä.³⁴



Kuva 16. Yhdisteen 26 rakennekaava.

Sama tutkimusryhmä kehitti synteesimetodin alkyylitiofeeniset sivurakenteet sisältävälle porfyriinimolekyylille (kaavio 13). Lähtöaineina ryhmä käytti 5-(2-butylioktyyli)tiofeeni-2-karbaldehydiä ja dipyrrometaania, jotka liuotettiin DCM:in. Liuosta kuplitettiin typpikaasulla puolen tunnin ajan, minkä jälkeen reaktiosysteemiin lisättiin trifluoretikkahappoa. Liuosta sekoitettiin huoneenlämpötilassa 12 tunnin ajan, minkä jälkeen liuokseen lisättiin DDQ:a ja reaktion annettiin edetä vielä puolen tunnin ajan. Lopuksi reaktio pysäytettiin trietyyliamiinilla, ja tuote eristettiin flash-kromatografisesti sekä puhdistettiin lopuksi uudelleenkiteyttämällä. Rakenteeseen voitiin lisätä sinkki-keskusatomi lisäämällä kloroformiin liuotettu tuote sinkkiasetaatin metanoliliuokseen ja refluksioimalla kahden tunnin ajan. Tuote eristettiin uudelleenkiteyttämällä.³⁵

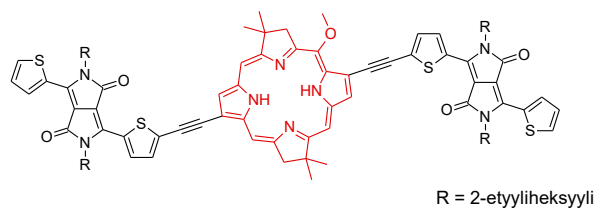
Kuten esimerkiksi diketopyrrolopyrrolin tapauksessa, myös porfyriinisynteesissä on hyödyllistä sisällyttää rakenteeseen halutut substituentit jo aikaisessa vaiheessa, eikä suorittaa valmiille keskussyksikölle substituointia. Samaa lähestymistapaa porfyriinirakenteen synteesissä on käyttänyt Cuestan tutkimusryhmä diketopyrrolopyrrolikeskussyksikköä käyttävien donorimateriaalien tutkimuksen yhteydessä. Rakenne voidaan liittää porfyriinirenkaaseen jo synteesin ensimmäisessä vaiheessa, mikäli siinä vain esiintyy aldehydiryhmä.¹³



Kaavio 13. Metalloporfyriinirakenteen synteesi.

3.6.2 Bakteriokloriinit

Ponsot tutkimusryhmineen syntetisoi bakteriokloriini-keskussyksikön omaavan donorimolekyylin **27** (kuva 17) ja tutki sen suorituskykyä yhdessä elektroniakseptori PC₇₁BM:n kanssa. Optimaaliseksi D:A-massasuhteeksi ryhmä totesi 2:1 ja kennoarkkitehtuuriksi ryhmä valitsi rakenteen ITO/PEDOT:PSS/**27**:PC₇₁BM/PFN/Al. Tutkimuksessa vertailtiin aktiivikerroksia, joissa oli joko lisäaineena 3 % pyridiiniä tai joille oli lisäksi tehty THF-liuotinhöyrykäsittely. Hieman parempiin tuloksiin pystyi pyridiiniä sisältävä ja liuotinhöyrykäsittely aktiivikerros, joka ylsi keskimäärin 7,43 % hyötysuhteeseen, 14,98 mA cm⁻² oikosulkuvirrantiheyteen, 0,78 V avoimen piirin jännitteeseen ja 0,64 FF-arvoon.³⁶



Kuva 17. Yhdisteen 27 rakennekaava.

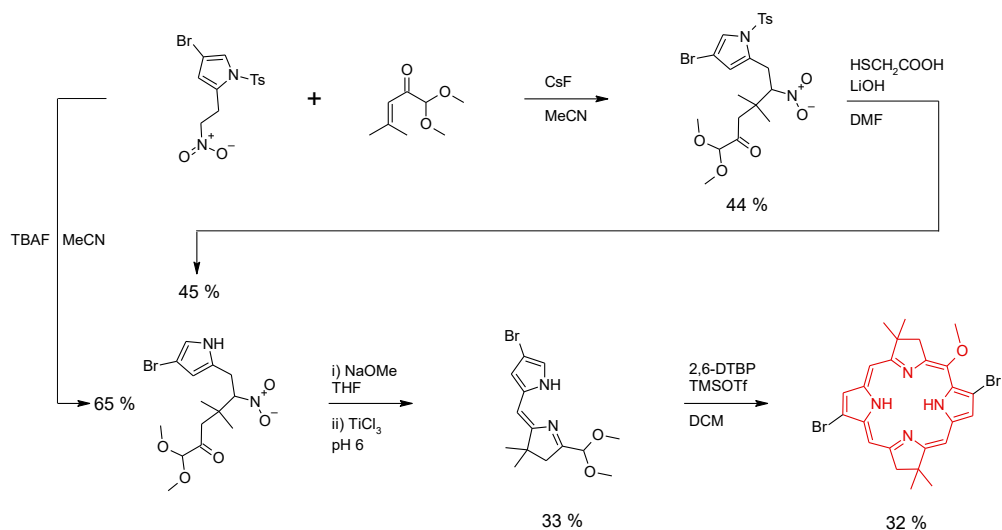
Krayer tutkimusryhmineen on selvittänyt useita metodeja substituenteiltaan monenkirjavien bakteriokloriinien synteeseihin. Edellä esitellyssä Ponsot'n tutkimuksessa lähtöaineena käytettävää 3,13-dibromi-5-metoksi-8,8,18,18-tetrametyylibakteriokloriinia syntetisoidaan käyttämällä lähtöaineena DCM:in liuotettua 8-bromidihydrodipyrrolyylimetaanin asetaalirakennetta, jonka synteessin on kuvaillut Taniguchi työryhmineen (kaavio 14). Aluksi lähtöaineet liuotettiin vedettömään asetonitriiliin ja muodostunut liuos siirrettiin ruiskulla kolviin, johon oli lisätty cesiumfluoridia. Liuosta sekoitettiin argon-suojakaasukehässä 24 tunnin ajan, minkä jälkeen reaktioseokseen lisättiin vettä. Reaktiotuote uutettiin etyyliasetaatilla ja tuotteen eristys tapahtui pylväskromatografisesti. Eristetystä tuotteesta poistettiin tosyyli-suojaryhmä siten, että tuote liuotettiin vedettömään DMF:in yhdessä litiumhydroksidin kanssa. Tähän seokseen lisättiin merkaptotikkahappoa argon-suojakaasukehässä. 15 tunnin jälkeen liuokseen lisättiin litiumhydroksidia sekä merkaptotikkahappoa reaktion loppuun etenemisen varmistamiseksi. Yhteensä 18 tunnin jälkeen reaktioseokseen lisättiin vettä, tuote uutettiin ja eristettiin kuten edellä.

Ryhmä kehitti myös one-pot-menetelmän edellä kuvatuille konjugaattiadditiolle sekä suojaryhmän poistolle, jossa lähtöaineet liuotettiin argon-suojakaasukehässä kuivaan asetonitriiliin, johon lisättiin myös 3 Å molekyyliseuloja. Puolen tunnin kuluttua seokseen lisättiin tetrabutyyliammoniumkloridi-trihydraattia, jota lisättiin myös kolmen tunnin kuluttua reaktion loppuun etenemisen varmistamiseksi. Yhteensä neljän tunnin kuluttua reaktioseos suodatettiin ja liuottimet haihdutettiin alipaineessa. Lopuksi tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Huomionarvoista on, että one-pot-menetelmä on kaksivaiheiseen reaktioon verrattuna kustannustehokkaampaa sekä ajankäytöllisesti järkevämpää. Lisäksi tässä tapauksessa siten saavutettiin parempi kokonaissaanto.

8-bromidihydrodipyrriinin asetaali syntetisoitiin liuottamalla aluksi edellä valmistettu tuote argon-suojakaasukehässä THF:in, johon lisättiin myös natriummetoksidia. Liuosta sekoitettiin tunnin ajan. Tällä välin toiseen astiaan lisättiin titaanitrikloridia, vetykloridihapon vesiliuosta ja

ammoniumasetaattia siten, että liuoksen pH oli 6. Tämän jälkeen samaan astiaan lisättiin THF:a, ja liuoksen läpi johdettiin argonkaasua tunnin ajan. Ensiksi valmistettu liuos siirrettiin puskuroituun titaanikloridiliuokseen argonin alla. Reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 16 tunnin ajan, minkä jälkeen seokseen lisättiin saturoitua natriumbikarbonaatin vesiliuosta, ja tuote uutettiin etyyliasetaatilla. Lopuksi tuote eristettiin kromatografisesti.³⁷

Taniguchin työryhmä ei kuitenkaan onnistunut valmistamaan edellä esitettyä 5-metoksisubstituotua rakennetta, vaan tämän rakenteen synteesin on esittänyt Krayerin tutkimusryhmä. Siinä 8-bromidihydrodipyrrolometaanin asetaali liuotettiin aluksi vedettömään DCM:in. Liuokseen lisättiin ensin 2,6-di-*tert*-butyyliifenolia, ja sen jälkeen trimetyylisilyyli trifluorimetaanisulfonaattia. Tämän jälkeen reaktioseosta sekoitettiin huoneenlämmössä 16 tunnin ajan, minkä jälkeen liuottimet haihdutettiin ja 5-metoksi-8,8,18,18-tetrametyylibakteriokloriini eristettiin kromatografisesti. Bromi-substituimaton bakteriokloriini voitiin valmistaa käyttämällä dihydrodipyrrolometaanin asetaalia.³⁸



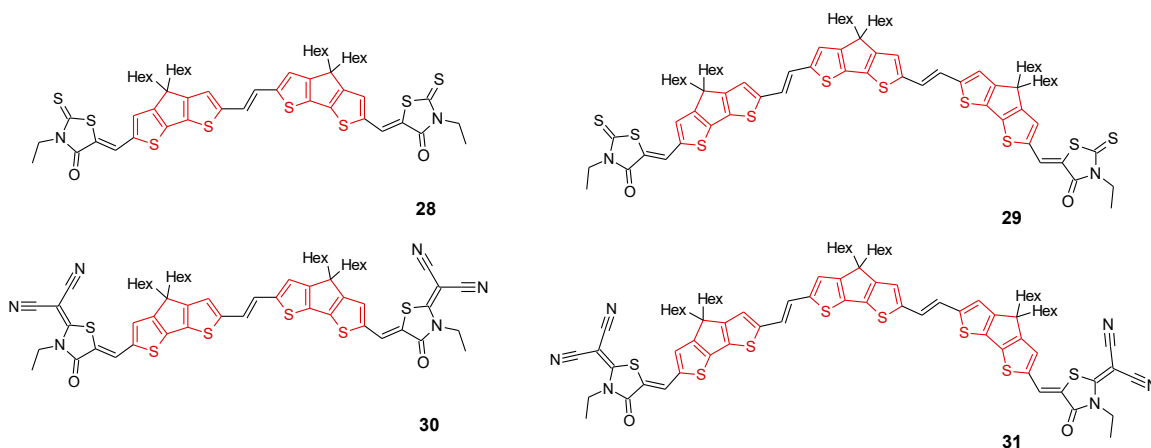
Kaavio 14. 5-metoksi-8,8,18,18-tetrametyylibakteriokloriinin synteesi.

3.7 Syklopentaditiofeenit

3.7.1 Oligosyklopentaditiofeenit

Vuonna 2020 Guijarron tutkimusryhmä raportoi syntetisoineensa neljä elektroninluovuttajamolekyyliä (kuva 18). Tutkitut materiaalit koostuivat kahdesta tai

kolmesta vinyleenisiltaisesta syklopentaditiofeeni-keskussyksiköstä, sekä joko 3-etyylirodaniini- tai disyanometyyleeni-3-etyylirodaniinipäätyrakenteista. Ryhmä arveli jälkimmäisen päätyrakenteen voimakkaamman elektronitiheyttä puoleensavetävän luonteen madaltavan yhdisteiden E_g -arvoa sekä vaikuttavan positiivisesti varausten erottumiseen aktiivikerroksissa. Donorin ja akseptorin väliseksi suhteeksi D:A tutkimusryhmä optimoi 2:3. Kennoarkkitehtuurissa ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PFN/Al korkeimmat kennoparametrien arvot tuotti yhdistettä **31** donorina käytävä ja THF-liuotinhöyrykäsitelty aktiivikerros, joka ylsi 8,37 % hyötysuhteeseen, 16,38 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheyteen ja 0,66 FF-arvoon. Korkeimman avoimen piirin jännitteen muodosti **30**:PC₇₁BM -aktiivikerros. Ryhmä päätteli konjugoituneen rakenteen pidentämisen ja voimakkaasti elektronitiheyttä puoleensavetävän päätyryhmän käyttämisen vaikuttavan suotuisasti elektroninluovuttajan suoriutumiseen orgaanisessa aurinkokennossa.³⁹



Kuva 18. Yhdisteiden **28**, **29**, **30** ja **31** rakennekaavat.

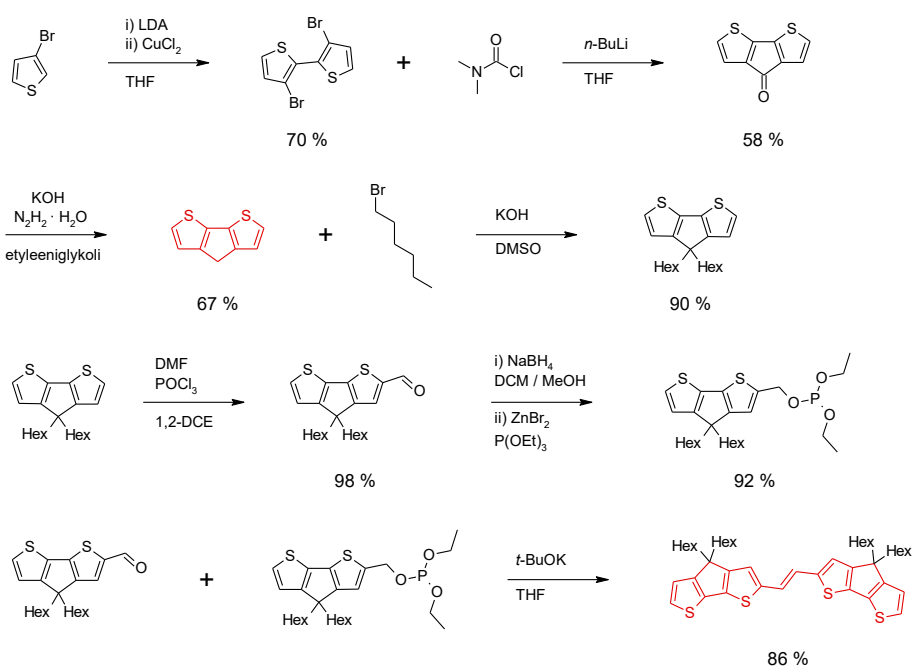
Syklopenta[2,1-*b*:3,4-*b'*]dithiofeeni-keskussyksikön synteesin on kuvaillut Aghazadan tutkimusryhmä (kaavio 15). Lähtöaineena tutkimusryhmä käytti 3-bromitiofeeniä, joka liuotettiin kuivaan THF:in -78 °C:ssa ja typpi-suojakaasukehässä. Liuokseen lisättiin THF:in liuotettua litiumdi-isopropyylimidia pisaroittain, minkä jälkeen reaktioseosta sekoitettiin tunnin ajan. Tämän jälkeen seokseen lisättiin kupari(II)kloridia, sekoitusta jatkettiin tunnin ajan -78 °C:ssa ja vielä viisi tuntia huoneenlämmössä. Reaktio pysäytettiin lisäämällä saturoitua ammoniumkloridin vesiliuosta ja tuote uutettiin DCM:in. Tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Kytchentä tuote 3,3'-dibromi-2,2'-bitiofeeni liuotettiin Schlenk-potkussa kuivaan THF:in typpi-suojakaasukehässä, liuos jäähdytettiin -78 °C:een ja lisättiin

pisaroittain *n*-butyyllitiumia. Liuosta sekoitettiin puolen tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin niin ikään kuivaan THF:in sekoitettua *N,N*-dimetyylikarbamoyylikloridia. Reaktioseoksen annettiin lämmitä 0 °C:een ja sekoitettiin kolmen tunnin ajan. Reaktioseokseen lisättiin saturoitua ammoniumkloridin vesiliuosta ja seosta uutettiin heksaanin isomeerien seoksella. Tämän jälkeen tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Edellä eristetystä tuotteesta valmistettiin yhdessä etyleeniglykolin kanssa suspensio typpi-suojakaasukehässä, jonne lisättiin jauhattua kaliumhydroksidia. Seos kuumennettiin 200 °C:een, lisättiin pisaroittain hydratsiinihydraattia ja sekoitettiin 200 °C:ssa kahden tunnin ajan. Tämän jälkeen seoksen annettiin jäähtyä ja siihen lisättiin vettä. Seosta uutettiin dietyylieetterillä, evaporoitiin ja valmis syklopentaditiofeeni eristettiin flash-kromatografisesti.

Guijarron tutkimuksessa käytettiin syklopentaditiofeenin dialkyloitua muotoa, jonka valmistus onnistuu liuottamalla 0 °C:ssa syklopentaditiofeeniä, kaliumjodidia ja 1-bromiheksaania dimetyylisulfoksidiin ja lisäämällä kaliumhydroksidia. Reaktioseoksen annettiin lämmitä huoneenlämpöön ja seosta sekoitettiin 12 tunnin ajan. Tämän jälkeen reaktioseosta uutettiin eetterillä ja uutosta pestiin vedellä. Lopuksi dialkyloitu tuote eristettiin pylväskromatografisesti.⁴⁰

Lisäksi Guijarron tutkimuksen kohteena olivat oligomeeriset keskusyksiköt sisältävät donorimolekyylit, joita erottivat vinyleenisillat. Seuraavaksi tarkastellaan vain kaksiosaisen keskusyksikkörakenteen valmistusta, sillä useamman keskusyksikön rakenteiden synteesit ovat metodeiltaan samanlaisia. Prosessin on kuvaillut Burrezo tutkimusryhmineen. Oligomeeristen rakenteiden valmistus alkoi suorittamalla syklopentaditiofeenille Vilsmeier-formylaatioreaktio liuottamalla syklopentaditiofeeni 1,2-dikloorietaaniin yhdessä DMF:n kanssa argon-suojakaasukehässä ja 0 °C:n lämpötilassa. Liuokseen lisättiin fosforyylikloridia ja sekoitettiin neljän tunnin ajan, minkä jälkeen seokseen lisättiin saturoitua natriumasetaatin vesiliuosta, ja sekoitusta jatkettiin huoneenlämmössä vielä kahden tunnin ajan. Raakatuote uutettiin DCM:in, ja uutosta pestiin saturoidulla natriumkloridin vesiliuoksella sekä vedellä. Liuotin evaporoitiin ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Edellisen reaktion tuote liuotettiin liuokseen, jossa oli yhtä suuret tilavuudet DCM:a ja metanolia, ja johon oli lisätty natriumborohydridiä. Reaktioseosta sekoitettiin puolentoista tunnin ajan huoneenlämmössä, minkä jälkeen reaktioseos kaadettiin veteen ja tuote uutettiin DCM:in. Liuotin evaporoitiin ja jäljelle jäänyt kiintoaine liuotettiin trietyylifosfiittiin argon-suojakaasukehässä. Seokseen lisättiin sinkkibromidia ja sekoitusta jatkettiin yön yli huoneenlämpötilassa. Reaktio pysäytettiin kaatamalla seos jäävesi-

vetykloridihappo-seokseen ja tuote uutettiin DCM:lla. Liuotin evaporoitiin ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Vinyleenisiltainen keskusyksikkö rakenne valmistettiin liuottamalla stoikiometrisessä suhteessa formyyli- ja fosfiittisyklopentaditiofeenirakenteet vedettömään THF:in argon-suojakaasukäytössä. Kalium-*tert*-butoksidin lisäyksen jälkeen reaktioseosta sekoitettiin yön yli huoneenlämpötilassa. Reaktio pysäytettiin vedellä ja tuote uutettiin dietyylieetteriin. Liuottimet evaporoitiin ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.⁴¹

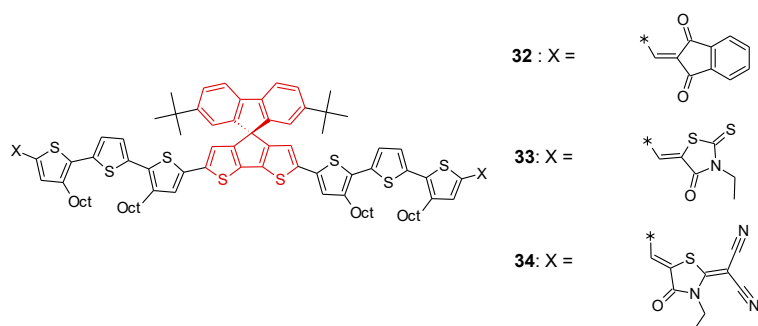


Kaavio 15. Syklopentaditiofeenin sekä vinylenidisyklopentaditiofeenin synteesit.

3.7.2 Spirosyklopentaditiofeenifluoreenit

W. Wang tutkimusryhmineen valmisti kolme STF-keskusyksikön omaavaa elektroninluovuttajamolekyyliä (kuva 19). Molekyylit poikkesivat toisistaan päätyryhmien osalta, joita olivat indeenidioni (**32**), etyylirodaniini (**33**) sekä 2-(1,1-disyanometyleeni)rodaniini (**34**). Tutkimusryhmä arveli keskusyksikön spiro-rakenteen parantavan elektroninluovuttajamateriaalien liukoisuutta ja estävän liiallista aggregoitumista aktiivikerroksessa. Kennoarkkitehtuuriksi ryhmä valitsi rakenteen ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PDINO/Al. Parhaat tulokset jokaisella elektroninluovuttajalla saavutettiin D:A-suhteella 1:1 ja käyttäen lisäaineena 3 % DIO:a aktiivikerroksessa. Suorituskyvyltään parhaita tuloksia tuotti

32:PC₇₁BM -aktiivikerros: 6,68 % PCE, 12,88 mA cm⁻²:n oikosulkuvirrantiheys ja 0,66 *FF*-arvo olivat korkeimpia mitattuja. **32:PC₇₁BM** -aktiivikerroksen avoimen piirin jännite oli kuitenkin noin 0,1 V pienempi kuin muita donoreita käytävissä aktiivikerroksissa (**33** 0,87 V ja **34** 0,88 V). Lisäksi huomionarvoista oli miltei nelinkertainen parannus aurinkokennon PCE-arvossa verrattaessa lisäaineetonta yhdistettä **32** sisältävää aktiivikerrosta parhaimmin suoriutuneeseen aktiivikerrokseen (1,78 % vs. 6,68 %).



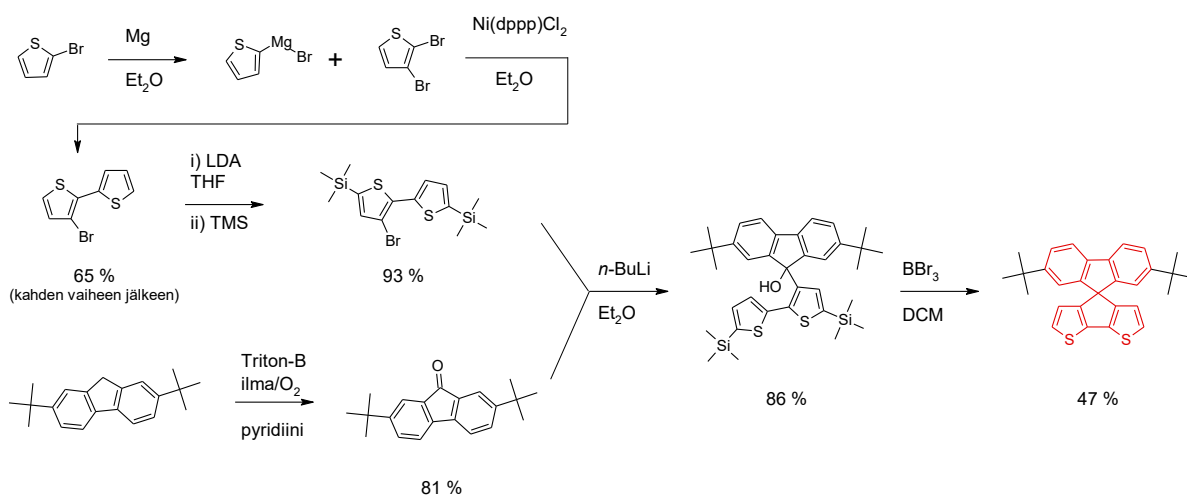
Kuva 19. Yhdisteiden 32, 33, ja 34 rakennekaavat.

Tutkimusryhmä myös kehitti synteesimetodin STF-keskusyksikölle (kaavio 16). Lähtöaineena syklopentadithiofeeni-keskukselle ryhmä käytti dietyylieetteriin liotettua 2-bromitiofeeniä, joka lisättiin pisaroittain typpi-suojakaasukehässä magnesiumia, jodia ja dietyylieetteriä sisältävään kolviiniin. Reaktion refluksoiduttua tunnin ajan seoksen annettiin jäähtyä huoneenlämpöön. Muodostunut Grignardin reagenssi siirrettiin ruiskulla 2,3-dibromitiofeenin ja Ni(dppf)Cl₂:n dietyylieetteriliuokseen, ja annettiin reagoida tunnin ajan -5 °C:ssa. Sekoitusta jatkettiin vielä kolmen tunnin ajan 0 °C:ssa, minkä jälkeen reaktio pysäytettiin vedellä. Tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Edellä eristetyn tuotteen THF-liuokseen lisättiin typpi-suojakaasukehässä ja 0 °C:ssa pisaroittain LDA:a. Reaktioseosta sekoitettiin kahden tunnin ajan, minkä jälkeen lisättiin trimetyylisilylikloridia. Sekoitusta jatkettiin yön yli huoneenlämpötilassa. Reaktio pysäytettiin vedellä ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.

Keskusyksikön fluoreenifragmentti valmistettiin lisäämällä bentsyyli-trimetyyliammoniumhydroksidin (Triton-B) metanoliliuosta pyridiiniin ja 2,7-di-*tert*-butyyli-9*H*-fluoreenin seokseen. Reaktioseosta sekoitettiin ilmakehässä ja huoneenlämmössä tunnin ajan, minkä jälkeen

seokseen lisättiin vielä Triton-B:tä. Sekoitusta jatkettiin yön yli. Lopuksi reaktio pysäytettiin vedellä ja tuote eristettiin pylväskromatografisesti.

Sidos keskussyksikön kahden fragmentin välille valmistettiin lisäämällä edellä valmistetun syklopentaditiofeenirakenteen dietyylietteriliuokseen pisaroittain *n*-butyyllitiumia -78 °C:ssa ja typpi-suojakaasukehässä. Reaktioseosta sekoitettiin kolme tuntia, minkä aikana seoksen annettiin lämmitä huoneenlämpöön. Tämän jälkeen seos jäähdytettiin uudestaan -78 °C:een, ja siihen lisättiin edellä valmistettu fluorenoniyhdiste ja annettiin reagoida sekoituksella yön yli huoneenlämpötilassa. Puhdas tuote eristettiin pylväskromatografisesti. Lopullinen spiro-rakenne keskussyksikköön tehtiin liuottamalla edellä eristetty tuote DCM:in ja lisäämällä booritribromidin DCM-liuosta argon-suojakaasukehässä ja 0 °C:n lämpötilassa. Myös tiofeenirenkaiden trimetyylisilyyli-suojaryhmät poistuivat tässä vaiheessa. Reaktioseoksen annettiin lämmitä huoneenlämpöön ja sekoitusta jatkettiin viiden tunnin ajan valolta suojattuna. Lopuksi reaktio pysäytettiin vedellä ja valmis keskussyksikkö eristettiin pylväskromatografisesti.⁴²

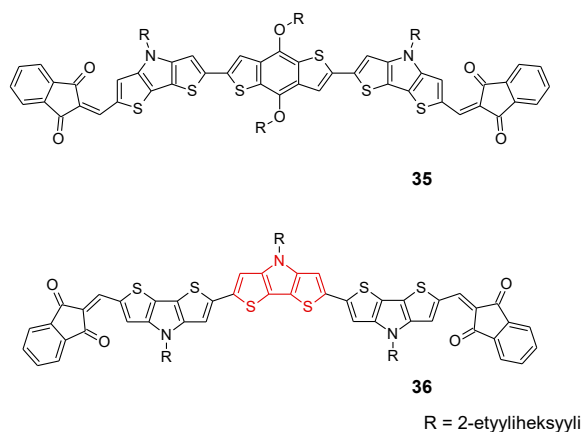


Kaavio 16. Spirosyklopentaditiofeenifluoreeni-rakenteen synteesi.

3.8 Ditenopyrrolit

Vuonna 2019 Busireddyn tutkimusryhmä syntetisoi kaksi elektroninluovuttajamateriaalia **35** ja **36** (kuva 20). Näissä esiintyvät keskussyksiköt olivat järjestyksessä bentsoditiofeeni- ja ditienopyrrolirakenteet, sekä molemmissa keskimmäistä rakennetta ympäröi DTP-

fragmentit. Kennoarkkitehtuuriksi ryhmä valitsi rakenteen ITO/PEDOT:PSS/donori:PC₇₁BM/PFN/Al. Käytettäessä D:A-painosuhdetta 1:2 ja THF-liuotinhöyrykäsiteltyä aktiivikerrosta, saavutettiin yhdisteellä **36** korkeampia arvoja: PCE 8,06 %, 0,64 *FF*-arvo sekä 14,6 mA cm⁻² *J_{sc}*-lukema. Avoimen piirin jännite (0,99 V) oli kuitenkin korkeampi elektroninluovuttajalla **35**, minkä ryhmä arveli johtuvan yhdisteen matalammasta HOMO-energiatasosta verrattuna yhdisteeseen **36**, joiden arvoiksi ryhmä määrittä -5,41 eV ja -5,19 eV. **36**:PC₇₁BM -aktiivikerroksen tuottaman korkeamman hyötysuhteen tutkimusryhmä päätteli johtuvan yhdisteen **36** pienemmästä *E_g*-arvosta verrattuna yhdisteeseen **35**, sekä DTP-keskusyksikön voimakkaammasta elektroninluovutuskyvystä verrattuna BDT-keskusyksikköön.⁴³ Huomionarvoista lisäksi on, että käytettäessä yhdistettä **36** yhdessä bakteriokloriinipohjaisen yhdisteen **27** kanssa elektroninluovuttajamateriaalina massasuhteessa 30/70, ja käytettäessä elektroninvastaanottajana PC₇₁BM:a (nk. ternäärinen aktiivikerros) saavutti Ponsot'n tutkimusryhmän aurinkokenno parhaimmillaan 9,88 % PCE:n.³⁶

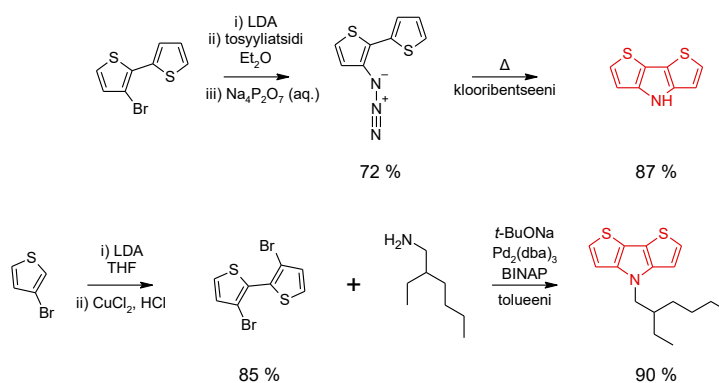


Kuva 20. Yhdisteiden 35 ja 36 rakennekaavat.

Zanirato ja Spagnolo ovat kuvailleet ditienopyrrolin synteesin (kaavio 17). Menetelmä alkaa 3-bromi-2,2'-bitiofeenistä, jonka dietyylieetteriliuokseen lisättiin *n*-butyyllitiumia pisaroittain -70 °C:n lämpötilassa. Reaktioliuosta sekoitettiin 45 minuutin ajan, minkä jälkeen lisättiin dietyylieetteriin liuotettua tosyyliatsidia. Lisäyksen jälkeen sekoitusta -70 °C:ssa jatkettiin vielä viiden tunnin ajan. Kun reaktioseoksen lämpötila nousi -10 °C:een, muodostunut saostuma suodatettiin ja pestiin dietyylieetterillä. Kiinteä raakatuote sekoitettiin dietyylieetteriin ja siihen lisättiin natriumpyrofosfaatin vesiliuosta.

Muodostunutta seosta sekoitettiin yön yli 5 °C:een lämpötilassa. Muodostunut 3-atsido-2,2'-bitiofeeni eristettiin pylväskromatografisesti. Valmis ditienopyrroli muodostettiin lisäämällä edellä eristetty tuote klooribentseeniin typpi-suojakaasukehässä ja refluksimalla puolen tunnin ajan, minkä jälkeen liuotin evaporoitiin ja ditienopyrroli eristettiin pylväskromatografisesti.^{44,45}

Busireddyn tutkimusryhmä on kuvaillut synteessimetodin, jossa valmistuva ditienopyrroli on valmiiksi *N*-substituoitu. Siinä vedettömään THF:in liuotettua litiumdi-isopropyyliamidia (LDA) lisättiin pisarointain niin ikään vedettömän THF:n ja 3-bromitiofeenin seokseen -78 °C:n lämpötilassa ja typpi-suojakaasukehässä. Reaktioseosta sekoitettiin tunnin ajan, minkä jälkeen seokseen lisättiin kupari(II)kloridia. Reaktioseoksen annettiin lämmetä huoneenlämpötilaan, minkä jälkeen seokseen lisättiin vetykloridihappoa. Tuote uutettiin dietyylieetteriin ja eristettiin pylväskromatografisesti. Seuraavaksi tuote lisättiin kaksikaulapyörökolviin yhdessä natrium-*tert*-butoksidin, tris(dibentsylideeniasetoni)dipalladiumin ja 2,2'-bis(difenyylifosfino)-1,1'-binaftyylin (BINAP) kanssa. Kolviin yhdistettiin palautusjäähdytin, lisättiin vedetöntä toluenia ja kuplitettiin typpikaasulla 10 minuuttia. Seokseen lisättiin pisarointain 2-etyyliheksyyliamiinia. Reaktioseosta refluksoitettiin typpikaasukehässä yön yli, minkä jälkeen seokseen lisättiin kylmää vettä reaktion pysäyttämiseksi. Tuote uutettiin DCM:in ja liuottimet haihdutettiin. Lopuksi tuote eristettiin pylväskromatografisesti.⁴⁶



Kaavio 17. Ditienopyrrolin ja *N*-substituoidun ditienopyrrolin synteesit.

Taulukko 2. Elektronitheyttä luovuttavia keskusyksiköitä sisältävät donorimateriaalit.

Donori	Akseptori	V_{oc} [V]	J_{sc} [mA cm ⁻²]	FF	PCE [%]
9	IDIC	0,98	15,56	0,70	10,60
10	IDIC	0,97	15,21	0,65	9,56
11	PC ₇₁ BM	0,85	11,17	0,58	5,73
12	PC ₇₁ BM	0,82	12,62	0,69	7,31
13	PC ₇₁ BM	0,93	13,61	0,54	6,83
14	PC ₇₁ BM	0,73	10,86	0,64	4,94
15	PC ₇₁ BM	0,86	8,02	0,63	4,02
16	PC ₇₁ BM	0,84	13,26	0,66	7,12
17	IDIC	0,92	14,13	0,62	7,90
18	PC ₇₁ BM	0,81	9,38	0,52	3,82
19	PC ₇₁ BM	0,93	11,94	0,59	6,47
20	PC ₇₁ BM	0,93	12,42	0,62	7,08
21	PC ₇₁ BM	0,90	10,0	0,69	6,19
22	PC ₇₁ BM	0,70	11,58	0,63	5,13
23	PC ₇₁ BM	0,84	10,36	0,55	4,80
24	PC ₇₁ BM	0,75	9,03	0,47	3,16
25	PC ₇₁ BM	0,83	12,57	0,63	6,52
26	6TIC	0,80	19,72	0,71	11,63
27	PC ₇₁ BM	0,78	14,98	0,64	7,43
28	PC ₇₁ BM	0,85	11,92	0,55	5,52
29	PC ₇₁ BM	0,78	14,94	0,60	6,84
30	PC ₇₁ BM	0,91	14,24	0,58	7,39
31	PC ₇₁ BM	0,78	16,38	0,66	8,37
32	PC ₇₁ BM	0,79	12,88	0,66	6,68
33	PC ₇₁ BM	0,87	7,21	0,53	3,30
34	PC ₇₁ BM	0,88	10,08	0,49	4,33
35	PC ₇₁ BM	0,99	11,46	0,61	6,85
36	PC ₇₁ BM	0,87	14,61	0,64	8,06

4 YHTEENVETO & JOHTOPÄÄTÖKSET

Tässä tutkielmassa käsiteltiin symmetrisrakenteisia, keskusyksiköiltään sulautuneen rengassysteemin omaavia elektroninluovuttajayhdisteitä. Monen muun tyyppisiä rakenteita on raportoitu, kuten epäsymmetrisiä tai rakenteeltaan eksoottisempia, kuten tähti- tai tetrapodi-rakenteet. Lisäksi tutkielman ulkopuolelle on jätetty elektroninluovuttajat, joiden keskusyksiköt sisältävät vain yhden rengasrakenteen.

Elektroninluovuttajamolekyylejä ei ole mielekästä asettaa paremmuusjärjestykseen esimerkiksi hyötysuhteen tai oikosulkuvirran osalta, koska aurinkokennojen lopulliseen suorituskykyyn vaikuttaa erittäin monta asiaa, kuten kennossa käytetty elektroninvastaanottajamateriaali, käytetyt elektrodimateriaalit sekä kennoarkkitehtuuri yleisesti, donori-akseptori-suhteet, liuotinhöyry-, lämpö- ja lisäainekäsittelyt ynnä muut seikat. Tarkoitus on ollut tarkastella kunkin keskusyksikön kohdalla hyvin suoriutuneiden donorimateriaalien rakennetta sekä niiden tuottamia kennoparametrejä. Muutamia yleisiä, kennoparametreihin positiivisesti vaikuttavia huomioita voidaan silti tehdä.

Alkyylisivuketjuja esiintyy orgaanisissa elektroninluovuttajissa yleensä siitä syystä, että ne parantavat yhdisteen liukoisuusominaisuuksia. Käytettäessä alkyylisulfidisia sivuketjuja alkyyliketjujen asemesta on mahdollista madaltaa yhdisteen HOMO-energiatasoa. Lisäksi Revojun tutkimuksissa esiintynyt etyleeniglykoli-tyyppinen sivuketju antoi lupaavia tuloksia. Myös heteroatomien väliset vuorovaikutukset usein parantavat yhdisteiden pakkautumista aktiivikerroksessa, näin parantaen varauksenkuljetusominaisuuksia.

Usein esiintyvänä π -siltana yhdisteissä toimii tiofeenirengas, mutta jossain tapauksissa selenofeenillä on mahdollista saavuttaa parempia tuloksia, johtuen seleeniatomin suuremmasta koosta ja pienemmästä elektronegatiivisuudesta. Lisäksi selenofeenin on ajateltu laajentavan absorptiospektriä sekä parantavan varaustenkuljetusta. Seleenin pienempi elektronegatiivisuus tosin yleensä johtaa korkeampaan HOMO-energiatasoon ja tätä kautta matalampaan tuotettuun V_{oc} -arvoon. HOMO-energiatason madallus sekä yhdisteen kiteisyyden parantaminen onnistuvat lisäksi käyttämällä voimakkaasti elektronitiheyttä puoleensavetäviä pääty-yksiköitä. Myös fluoriatomin sisällyttäminen yhdisteisiin vaikuttaa alentavasti HOMO-energiatasoon sekä saa aikaan heteroatomien välisiä vuorovaikutuksia, joilla yhdisteiden pakkaantumista sekä tasomaisuutta voidaan parantaa.

Laajentamalla yhdisteen konjugoitunutta rakennetta huomataan, että tuotettu hyötysuhde usein kasvaa. Tämä johtuu todennäköisesti laajemman konjugaatiokehän E_g -arvoa madaltavasta vaikutuksesta, joka puolestaan johtaa lisääntyneeseen absorptiokykyyn. Asiat eivät kuitenkaan aina ole aivan näin yksinkertaisia. Edellä mainitusta syystä myös useiden samojen keskusyksiköiden käyttäminen molekyylirakenteessa voi olla hyödyksi.

Synteettisen kemian näkökulmasta huomataan, että esimerkiksi bakteriokloriinin synteessin kokonaissaanto esitetyistä lähtöaineista lopputuotteeseen on parhaimmillaankin alle 7 %.

Koska bakteriokloriiniyhdisteitä esiintyy esimerkiksi purppurabakteereissa, olisi tulevaisuudessa suotavaa pystyä eristämään puolijohhteissa käytettäviä rakenteita suoraan organismeista. Toisen luonnossa yleisesti esiintyvän rakenteen, porfyriinin, synteessin saantoprosentteja ei Gaon tutkimuksessa raportoitu, mutta esimerkiksi Cuestan ryhmän porfyriinirakenteen synteessin kokonaissaantoprosentit ovat korkeimmillaan 10 %. Lisäksi ajan mittaan tapahtuva siirtymä vähemmän vaarallisia reagensseja kohti on mahdollista nähdä jopa tämän tutkielman sisällössä, kuten esimerkiksi bentsoditiofeenisynteesin tapauksessa.

Tulevaisuudessa mahdollisesti nähdään hiilen eri allotroopeista, kuten grafeenista tai nanoputkista muodostuvien johdemateriaalien laajempi esiintulo. Tiofeenipohjaiset materiaalit silti tuskin täysin katoavat, sillä viimeaikoina on raportoitu tiofeenipohjaisia polymeerejä käyttäviä orgaanisia akkuja. Myös viimevuosina raportoidut bakteeriperäiset fotoaktiiviset laitteistot saattavat olla tulevaisuudessa arkipäivää.

On epätodennäköistä, että fossiilisten polttoaineiden korvaajaksi nousisi vain yksi teknologia ylitse muiden. Siksi onkin oleellista kasvattaa ymmärrystä sekä kehittää energiantuotantoa laaja-alaisesti. Jo *Homo erectus* hallitsi orgaanisiin yhdisteisiin sitoutuneen energian vapauttamisen polttamisen avulla. On täysin kestäväntöntä, että yhteiskuntamme nojaa primäärisesti energiantuotannossaan yli miljoona vuotta vanhaan teknologiaan.

5 VIITTEET

- ¹ <https://hal-mines-paristech.archives-ouvertes.fr/hal-01676634> (kesäkuu 2020).
- ² <https://www.ica.org/data-and-statistics?country=WORLD> (kesäkuu 2020).
- ³ Lu, L.; *et al. Chem. Rev.* **2015**, 115, 12666.
- ⁴ Yu, G.; *et al. Science*, **1995**, 270, 1789.
- ⁵ Perepichka, I. F.; Perepichka, D. F. Handbook of Thiophene-based Materials: Applications in Organic Electronics and Photonics, 1. painos, Trento, 2009, 673 – 688.
- ⁶ Zhang, H.; *et al. Chem. Commun.* **2017**, 53, 451.
- ⁷ Haut, F.-L.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2019**, 141, 13352.
- ⁸ Qian, D.; *et al. Macromolecules*, **2012**, 45, 9611.
- ⁹ Wang, J.-L.; *et al. Chem. Mater.* **2017**, 29, 1036.
- ¹⁰ Mancilha, F. S.; *et al. Eur. J. Org. Chem.* **2006**, 2006, 4924.
- ¹¹ Kim, J.; *et al. Appl. Mater. Interfaces* **2014**, 6, 7523.
- ¹² Ren, F.; *et al. Org. Electron.* **2020**, 77, 105521.
- ¹³ Cuesta, V.; *et al. Appl. Mater. Interfaces* **2019**, 11, 7216.
- ¹⁴ Yiu, A. T.; *et al. J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 2180.
- ¹⁵ Rao, R. S.; *et al. Chem. Commun.* **2017**, 53, 6953.
- ¹⁶ Groves, B. R.; *et al. Chem. Commun.* **2013**, 49, 816.
- ¹⁷ Zhang, Y.; *et al. Tetrahedron Lett.* **2016**, 57, 4624.
- ¹⁸ Guo, J.; *et al. J. Mater. Chem. A*, **2018**, 6, 15675.
- ¹⁹ Takimiya, K.; *et al. J. Org. Chem.* **2005**, 70, 10569.
- ²⁰ Kashiki, T.; *et al. Org. Lett.* **2009**, 11, 2473.
- ²¹ Wang, J.-L.; *et al. Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 19998.
- ²² Liu, D.; *et al. J. Mater. Chem. C*, **2014**, 2, 7523.
- ²³ Yang, D.; *et al. ACS Energy Lett.* **2017**, 2, 2021.
- ²⁴ Xu, Y.-X.; *et al. Adv. Mater.* **2012**, 24, 6356.
- ²⁵ Li, M.; *et al. Dyes Pigm.* **2019**, 170, 107595.
- ²⁶ Li, H.; *et al. Adv. Energy Mater.* **2018**, 8, 1702377.

-
- ²⁷ Shinamura, S.; *et al. J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1228.
- ²⁸ Revoju, S.; *et al. Org. Electron.* **2019**, 65, 232.
- ²⁹ Lin, Y.; *et al. Org. Lett.* **2016**, 18, 6424.
- ³⁰ Min, J.; *et al. Org. Electron.* **2018**, 55, 42.
- ³¹ Liao, L.; *et al. Macromolecules*, **2007**, 40, 9406.
- ³² Nho, S.; *et al. Dyes Pigm.* **2018**, 151, 272.
- ³³ Yang, L.; *et al. Green Chem.* **2018**, 20, 1362.
- ³⁴ Gao, K.; *et al. Adv. Mater.* **2019**, 31, 1807842.
- ³⁵ Gao, K.; *et al. Adv. Mater.* **2016**, 28, 4727.
- ³⁶ Ponsot, F.; *et al. J. Mater. Chem. C*, **2019**, 7, 9655.
- ³⁷ Taniguchi, M.; *et al. New J. Chem.* **2008**, 32, 893.
- ³⁸ Kraymer, M.; *et al. J. Org. Chem.* **2010**, 75, 1016.
- ³⁹ Guijarro, F.G.; *et al. J. Mater. Chem. C*, **2020**, 8, 4763.
- ⁴⁰ Aghazada, S.; *et al. Inorg. Chem.* **2016**, 55, 6653.
- ⁴¹ Burrezo, P. M.; *et al. Chem. Sci.* **2017**, 8, 8106.
- ⁴² Wang, W.; *et al. Appl. Mater. Interfaces*, **2017**, 9, 4614.
- ⁴³ Busireddy, M. R.; *et al. Sol. Energy*, **2019**, 186, 84.
- ⁴⁴ Spagnolo, P.; Zanirato, P.; Gronowitz, S. *J. Org. Chem.* **1982**, 47, 3177.
- ⁴⁵ Zanirato, P.; Spagnolo, P.; Zanardi, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, **1983**, 2551.
- ⁴⁶ Busireddy, M. R.; *et al. Org. Electron.* **2016**, 37, 312.