

POLIPERINON – OD MONOMERU DO POLIMERU O ZEROWEJ PRZERWIE ENERGETYCZNEJ

POLYPERINONE – FROM MONOMER TO POLYMER WITH ZERO ENERGY GAP

Mieczysław Łapkowski^{1,2,3}

¹ *Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, Wydział Chemiczny
Politechnika Śląska, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice, PL*

² *Centrum Elektroniki Organicznej i Nanohybrydowej, Politechnika Śląska, ul.
Konarskiego 22B, 44-100 Gliwice, PL*

³ *Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych, Polska Akademia Nauk, ul.
M. Curie-Skłodowskiej 34, 41-819 Zabrze, PL*

**e-mail: mieczyslaw.lapkowski@polsl.pl*

Abstract

Wykaz stosowanych symboli i oznaczeń

Wprowadzenie

1. Otrzymywanie

2. Właściwości pochodnych perinonu

2.1. Rozpuszczalność

2.2. Właściwości optyczne

2.3. Przewodnictwo

2.4. Właściwości elektrochemiczne

3. Zastosowania perinonów w elektronice organicznej

4. Zastosowania w fotowoltaice

Uwagi końcowe


Podziękowania

Dedykacja

Piśmiennictwo cytowane

Prof. dr hab. Inż. Mieczysław Łapkowski. Professor of Chemistry at Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology in Gliwice and Institute of Polymer and Carbon Materials in Zabrze (Poland). He currently is Director of Centre of Organic and Nanohybride Electronics. 1982: Ph.D. in Chemistry at Silesian University of Technology, and second one in 1987 at Université Joseph Fourier, Grenoble (France). 1989: Research Fellow: Oxford University, (GB), 1992: 1993; Invited Professor: l'Université de Nantes, (France) 1994-96, CTE – Departement de Recherche Fondamentale sur la Matiere Condese, Centre d'Etudes Nucleaires de Grenoble, (France) 1998, Invited Professor: l'Ecole Normale Superieur de Cachan, (France) 2000. Visiting Professor: Tohoku University, Japan, 2002, Member of Polish Chemical Society 1976 - to date, Director of Institute of Coal Chemistry of Polish Academy of Sciences, 2000 – 2005, Visiting Professor: Faculty of Chemistry, Wollongong University Australia 20016, Corresponding Member of Polish Academy of Science - 2021, Member of International Society of Electrochemistry 2005 – to date, member of International Association of Advanced Materials 2019 – to date. More than 260 research papers which received over 12000 citations (H–index of 52).



 <https://orcid.org/0000-0001-7099-3982>

ABSTRACT

A review of publications on the synthesis and properties of the family of compounds called perinones was performed. The basic molecule has been known for several decades mainly as a photostable pigment, but in recent years it has been increasingly used in organic electronics. The article describes methods for the synthesis of low-molecular-weight compounds and polymers based on them, and also discusses the basic spectroscopic, photochemical, electrochemical and electronic properties important in the construction of organic electronics and optoelectronics devices. New results were presented showing a ladder polymer composed of perinone units with an electrochemical band gap close to zero.

Keywords: perinone, polyperinon, optical properties, electrochemical properties, organic electronics

Słowa kluczowe: perinon, poliperinon, właściwości optyczne, właściwości elektrochemiczne, elektronika organiczna

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

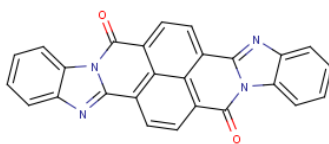
- BBL** - poli[(7-okso-7.10H-benzo[de]-imidazo[4',5':5.6]benzoimidazo[2,1-a]izochinolino-3,4:10.11-tetrayl)-10-karbonyl],
- BBB** - poli(6,9-dihydro-6,9-dioksobisbenzimidazo[2,1b:1',2'-j]benzo[1mn][3,8]fenantrolino-2,13-diył),
- CuPc** - Ftalocyjanina Miedzi,
- CV** - woltammetria cykliczna (Cyclic voltammetry),
- DCV5T** - 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetio-fen-5,5''''-diyl)bis(metanylyliden)dimalono-nitrył,
- DPV** - Impulsowawoltammetria różnicowa,
- FA** - kwas mrówkowy, (Formic acid),
- FF** - Współczynnik wypełnienia (Fill Factor),
- MSA** - kwas Metanosulfonowy,
- NM** - Nitrometan,
- PCBM** - Ester metylowy kwasu fenylo-C61-masłowego,
- POT** - poli(10-heksylfenoksazyn-3,7-diył-alt-3-hexyl-2,5-tiofen)^b Nitrometan,
- P3OT** - Poli(3-oktylotiofen),
- PTQ** - poli[(tiofen-2,5-diył)-alt-(2,3-diheptylochinosalin-5,8-diył)],
- PTB7** - (Poli[[4,8-bis[(2-etylohksyl)oxy]benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufen-2,6-diył][3-fluoro-2-(2-etylohexylo)-karbonylo]tieno[3,4-b]tio-fenediył]),
- ZnPc** - Ftalocyjanina Cynku.

WPROWADZENIE

Ze względu na swoje obiecujące zalety elektronika organiczna rozwija się intensywnie od co najmniej 30 lat. Głównym powodem zainteresowania są niskie koszty materiałów i produkcji urządzeń. Opiera się ona na związkach sprzężonych i polimerach występujących w postaci niedomieszkowanej, czyli półprzewodnikowej, które często można przetwarzać w roztworze w warunkach otoczenia. W porównaniu z klasycznymi materiałami nieorganicznymi półprzewodniki organiczne charakteryzują się na ogół lekkością, łatwością projektowania molekularnego i elastycznością. Właściwości te pozwalają na szeroki rozwój technologii druku i produkcji na większą skalę organicznych urządzeń elektronicznych i fotonicznych w ramach koncepcji technologii elektroniki drukowanej^[1] i czynią je konkurencyjnymi w produkcji przy niskich kosztach i dla urządzeń wielkopowierzchniowych w różnorodnych zastosowaniach elektronicznych, takich jak superkondensatory, ogniwa słoneczne, ambipolarne tranzystory polowe, urządzenia emitujące światło i elektrochromowe^{[2][3][4]}.

Spośród wielu znanych związków aromatycznych dominują pochodne tiofenu, benzeny, triaryloaminy i karbazolu. Materiały te są już stosowane w zakrzywionych wyświetlaczach, takich jak ekrany telewizorów i smartfonów, w postaci organicznych diod elektroluminescencyjnych (OLED). W dążeniu do wyższej stabilności fotochemicznej intensywnie bada się nowe niskocząsteczkowe związki, polimery i kopolimery. Badania te doprowadziły do odkrycia syntetycznych pigmentów, takich jak ftalocyjaniny^{[5][6]}, izoindygo^{[7][8]} i diimidy aromatyczne^{[9][10]}, z których najważniejsze są barwnikami perylenowymi^{[11][12]}. Ostatnie z tych związków zrobiły znaczną karierę w syntezie barwników stosowanych do barwienia tkanin oraz w produkcji farb samochodowych. W obu przykładach duże znaczenie ma wysoka odporność na działanie promieni słonecznych. Zwiększanie płaskiej skoniugowanej struktury rdzenia π -arylenowego poprawia wiele właściwości fizykochemicznych istotnych w zastosowaniach elektroniki organicznej, takich jak ruchliwość nośnika ładunku, stabilność lub właściwości optyczne. Rdzeń cząsteczki zapewnia absorpcję fal o większej długości fali, co jednak zmniejsza rozpuszczalność produktu.^{[13][14]} Związek otrzymany w wyniku kondensacji o-fenylendiaminy z naftalenem tetrakarboksylowym daje cząsteczkę perinonu.

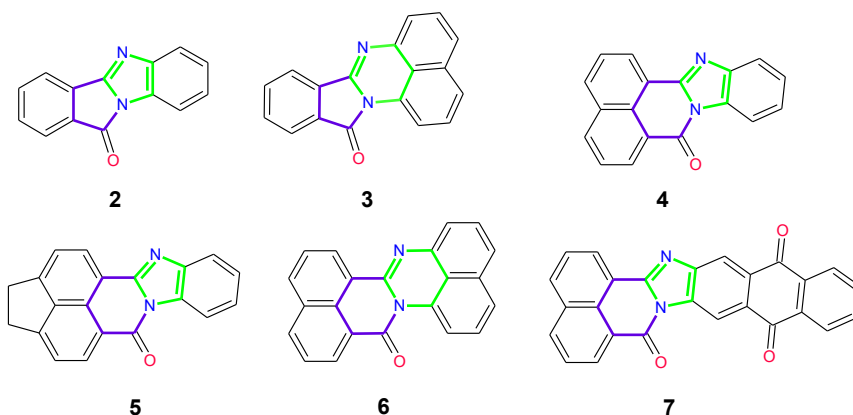
Związek ten był otrzymany w laboratorium Hoechsta we Frankfurcie nad Menem w Niemczech ponad dziewięćdziesiąt pięć lat temu^{[15][16][17][18]} i był używany jako pigment w przemyśle farbiarskim^{[19][20][21]}. Badania podsumowujące te zastosowania były systematycznie publikowane na przestrzeni ostatnich 30 lat.^{[13][22][23][24]} Jego nazwa według IUPAC to Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[lmn][3,8]fenantrolino-8,17-dion, a strukturę przedstawiono na Rys. 1.

**1**

Rysunek 1. Struktura chemiczna Perinonu (**1**) (Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[1,2,3-cd]phenanthroline-8,17-dione)

Figure 1. Chemical structure of Perinone (**1**) (Bisbenzimidazo[2,1-b:2',1'-i]benzo[1,2,3-cd]phenanthroline-8,17-dione)

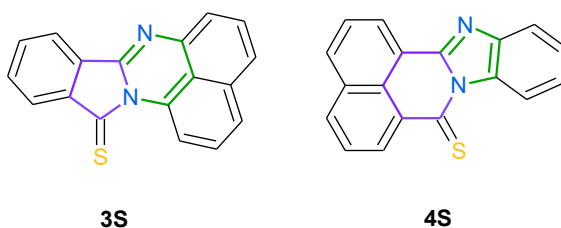
Należy jednak zaznaczyć, że podobne związki otrzymano nieco wcześniej, ale stosując aromatyczne kwasy dikarboxylowe w procesie kondensacji z aromatycznymi diaminami [25][26]. Przykładowe struktury cząsteczek pokazano na Rys. 2.



Rysunek 2. Przykładowe struktury chemiczne wybranych pochodnych perinonów

Figure 2. Examples of chemical structures of selected perinone derivatives

Znane są również struktury zawierające siarkę, pokazane na Rys. 3[27].



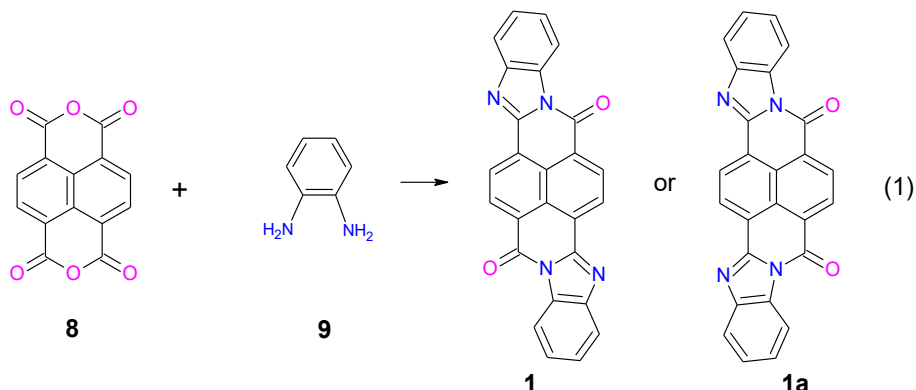
Rysunek 3. Przykładowe struktury chemiczne tioksopochodnych perinonu

Figure 3. Examples of chemical structures of selected thioxoderivatives of perinone

Grupa funkcyjna pochodnych perinonu składa się z dwóch sprzężonych pierścieni heterocyklicznych zawierających atomy azotu, zaznaczonych kolorem fioletowym i zielonym. Rozmiary tych pierścieni są różne, ponieważ mogą być pięciolub sześciocłonowe, stąd mamy cztery kombinacje: w cząsteczce **3** (pirolo-2-on i pirymidyna), pierścienie sześciolub pięciocłonowe w cząsteczkach **4**, **5** i **7** (pirydyn-2-on i imidazol) oraz dwa sześciocłonowe pierścienie w cząsteczce **6** (pirydyn-2-on i pirymidyna). Wszystkie struktury są płaskie, stąd pochodne perinonu mają tendencję do tworzenia π -stosów, co zmniejsza rozpuszczalność.

1. OTRZYMYWANIE.

Układ chemiczny perinonu (**1**, **1a**) jest zwykle otrzymywany przez kondensację monobezwodnika lub dibezwodnika kwasu naftalenotetrakarboksyowego (**8**) z o-diaminobenzenem (**9**) w lodowatym kwasie octowym w temperaturze 397 K.^{[28][29]} Schemat reakcji pokazano na Rys. 4.



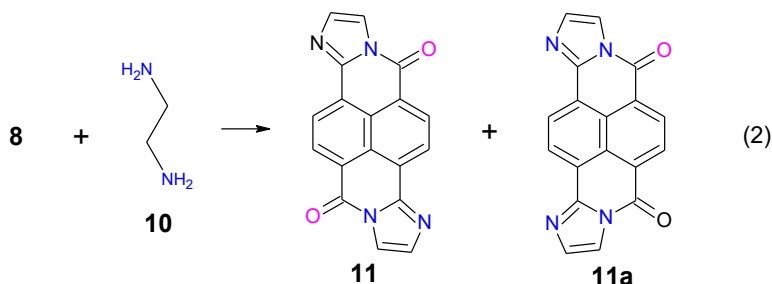
Rysunek 4. Typowy schemat reakcji syntezy izomerów trans i cis perinonu

Figure 4. Typical reaction diagram for the synthesis of trans and cis isomers of perinone

Reakcja (1) prowadzi do mieszaniny izomerów cis- i trans-perinonu (**1** i **1a**) w stosunku około 1:1 z niewielką preferencją izomeru trans. Izomery te są nierozpuszczalne w mieszaninie reakcyjnej i dlatego wytrącają się w postaci mieszaniny krystalicznej. Ich rozdzielanie następuje poprzez różnice w rozpuszczalności ich odpowiednich soli. Izomer trans można wytrącić jako trudno rozpuszczalny bezbarwny związek addycyjny potasu, ogrzewając mieszaninę w roztworze etanol/wodorotlenek potasu. Dobre wyniki uzyskuje się także poprzez frakcjonowanie 90% kwasem siarkowym. Po jednej z tych technik następuje tradycyjna metoda przekształcania produktów w pigmenty przydatne w handlu. Opcja obejmuje mielenie, obróbkę kwasem i obróbkę rozpuszczalnikiem w podwyższonej temperaturze. Szczegółowy opis rozdziału izomerów wraz z opisem możliwych półproduktów i ich struktur krystalicznych można znaleźć w nowej pracy Tapmeyera i in.^[30] Pigmenty perinonowe dostępne są jako produkty handlowe o nazwach: Indanthrene Scarlet GG (mieszanina obu izomerów), Indanthrene Brilliant

Orange GR (izomer trans) i Indanthrene Bordeaux RR (izomer cis) lub Vat Red 14 (mieszanka obu izomerów), Pigment Orange 43 (izomer trans), Pigment Red 194 (izomer cis). Syntezę tiokso-pochodnych perinonu **3S** i **4S** można przeprowadzić poprzez kondensację tritiobezwodników i odpowiednich diamin ze stosunkowo dużą wydajnością. Bezpośrednie siarkowanie odpowiednich cząsteczek (**3**, **4**) nie doprowadziło do uzyskania zamierzonych produktów z syntetycznie użyteczną wydajnością [31][32].

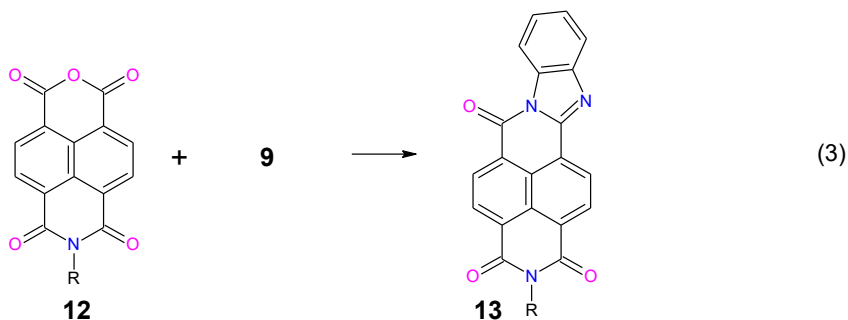
Kondensacja kwasu dibezwodnika naftaleno-1,8:4,5-tetrakarboksylowego (**8**) z etylenodiaminą (**9**), pokazana na Rys. 5, doprowadziła do izomerycznych bisamidyn **11** i **11a**, charakteryzujących się utworzeniem dwóch ugrupowań imidazolowych. Mechanizm aromatyzacji pierścieni imidazolowych nie został jednoznacznie wyjaśniony.



Rysunek 5. Schemat syntezy benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]fenantrolino-6,12-dionu (**11**) i benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]fenantrolino-3,6-dionu (**11a**).^[33]

Figure 5. Scheme of the synthesis of benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]phenanthroline-6,12-dione (**11**) and benzo[lmn]bisimidazo[2,1-b:2',1'-i]phenanthroline-3,6-dione (**11a**).^[33]

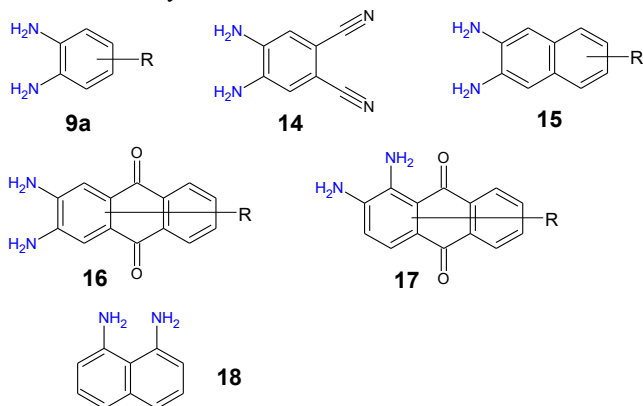
Ze względu na nierozpuszczalność **1** i **1a** w typowych rozpuszczalnikach, możliwe jest również otrzymanie asymetrycznej pochodnej perinonu, w którym duże podstawniki alkilowe w części imidowej cząsteczki zapewniają rozpuszczalność. Cząsteczki takie można otrzymać w reakcji monoimidów aromatycznych z o-fenylenodiaminą lub jej pochodnymi, jak pokazano na Rys. 6.^{[34][35]}



Rysunek 6. Schemat syntezy niesymetrycznej cząsteczki perinonu 13

Figure 6. Scheme of the synthesis of an asymmetric perinone molecule 13

Asymetryczne pochodne perinonu **13** otrzymano w reakcji pokazanej na Rys. 6, głównie poprzez zmianę aromatycznych diamin. Najczęściej stosowane diaminy przedstawiono na Rys. 7.^{[35][36]}

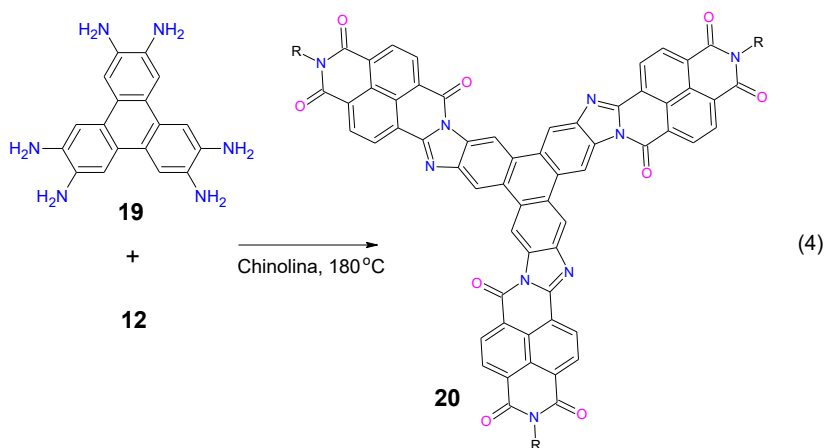


Rysunek 7. Wybrane diaminy aromatyczne stosowane w syntezie pochodnych perinonu^{[35][36]}

Figure 7. Selected aromatic diamines used in the synthesis of perinone derivatives.^{[35][36]}

Kobrakov i inni^[37] pokazali odmienny sposób syntezy niesymetrycznych pochodnych perinonu poprzez bezpośrednią reakcję kwasów orto- lub peritetrakarboksylowych lub odpowiednich dibezwodników z aromatycznymi orto- lub peridiaminami. W pierwszym etapie powstaje tylko jeden pierścień imidazolowy, natomiast druga grupa bezwodnikowa zostaje zachowana w strukturze barwnika w celu dalszej chemicznej modyfikacji cząsteczki w celu uzyskania szeregu barwników o nowym zestawie właściwości. Metodą tą zsyntetyzowano 28 różnych termostabilnych barwników o szerokiej gamie barw, od jasnożółtej, przez fiolet, po ciemnoniebieski.

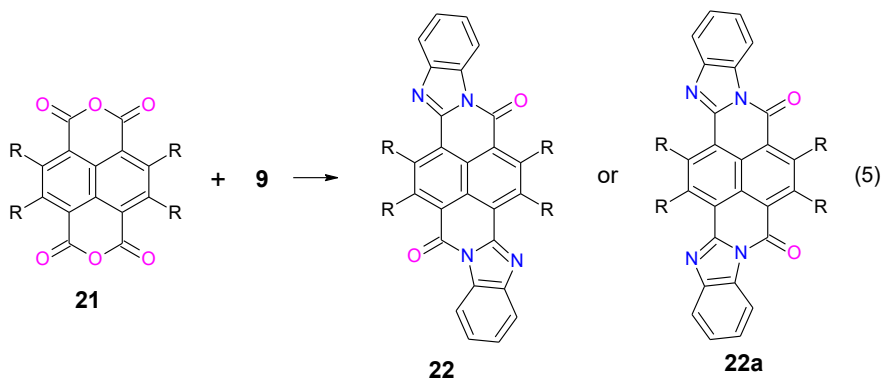
Natomiast Zhang i inni^[38] zsyntetyzowali C3-symetryczną cząsteczkę w kształcie dysku zawierającą rdzeń trifenylenowy połączony z trzema „ramionami” naftalenoimidowo-imidazolowymi (**20**). Cząsteczkę otrzymano jako, nie dającą się rozdzielić, statystyczną mieszaninę izomerów cis (symetrycznych) i trans (asymetrycznych) w stosunku 1:3 (oba związki wykazują dobrą rozpuszczalność w rozpuszczalnikach takich jak CH₂Cl₂ i CHCl₃) w wyniku reakcji kondensacji pomiędzy heksaaminotrifenylenem (**19**) i odpowiednim monobezwodnikiem naftalenu (**12**) łańcuch n-alkilowy.^[39] Schemat syntezy pokazano na Rys. 8.



Rysunek 8. Schemat syntezy pochodnych perinonu (**20**) o strukturze dyskowej
 Figure 8. Scheme of the synthesis of perinone derivatives (**20**) with a disk structure

Rozszerzona koniugacja tego typu cząsteczek pozwoliła uzyskać lepsze właściwości optyczne wraz z dobrze wyrównanymi energiami orbitali granicznych. Co więcej, ruchliwość nośników ładunku wykazuje drastycznie odmienną anizotropię kierunkową i silną korelację między morfologią warstwy a transportem ładunku. Cząsteczki są ułożone w uporządkowane upakowanie o heksagonalnej strukturze z orientacją krawędziową w cienkich warstwach.^[40] Na transport ładunku w układach dyskotycznych duży wpływ ma lokalne rozmieszczenie ułożonych w stos rdzeni π -skoniugowanych oraz długość, typ i struktura chemiczna łańcuchów bocznych (liniowy/rozgałęziony).^{[41][42][43]} Wyniki eksperymentów wskazują, że w przypadku cząsteczki **20** zastosowanie liniowych łańcuchów bocznych zamiast rozgałęzionych może skutecznie poprawić porządek w cienkich warstwach i, odpowiednio, właściwości transportu elektronów. W warstwie stałej uzyskano skręcony układ kolumnowy o kącie obrotu około 13° . Odchylenie od oddziaływania kofacjalnego jest bardzo szkodliwe dla ruchliwości ładunków ze względu na mniejsze nakładanie się elektronowych funkcji falowych dwóch cząsteczek w dimerze, co tak wpływa na mobilność transportu elektronów, że dominujące nośniki stają się dziurami zamiast elektronami.

Aby zwiększyć entropię układu i uniknąć dużych energii układania płaskich pochodnych perinonu, Xiong and Xiao^[43] zsyntetyzowali tetra-alkilową pochodną bisbezwodnika (**21**), a następnie skondensowali ją z o-fenylendiaminą (**9**), jak pokazano na Rys. 9.

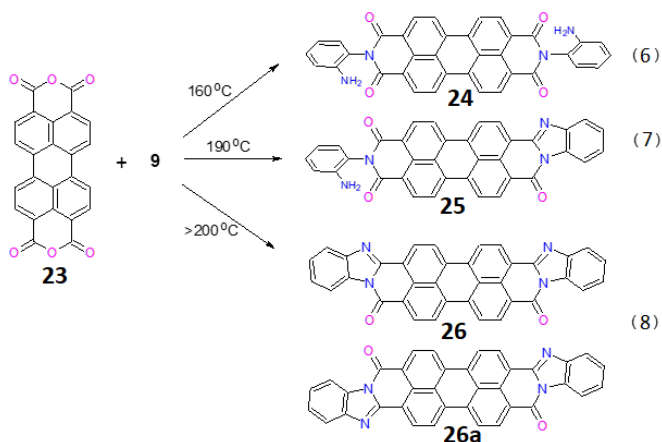


Rysunek 9. Schemat reakcji o-fenylenodiaminy (**9**) z bisbezwodnikiem 2,3,6,7-tetraoktylo-1,4,5,8-naftalenotetrakarboksylowym (**21**)

Figure 9. Reaction scheme of o-phenylenediamine (**9**) with 2,3,6,7-tetraoctyl-1,4,5,8-naphthalenetetracarboxylic acid bianhydride (**21**)

W przeciwieństwie do izomerów perinonu (**1**, **1a**), cząsteczki **22**, jak i **22a** są dobrze rozpuszczalne w typowych rozpuszczalnikach, takich jak chloroform i dichlorometan. Widmo absorpcji ma charakter wibroniczny, a maksimum znajduje się przy około 460 nm. Obydwa związki wykazały szerokie pasmo emisji z maksimum przy 549 nm i posiadają wysoką wydajność kwantową fluorescencji wynoszącą 0,47.^[43]

Wydłużeniu rdzenia aromatycznego w bisbezwodnikach tetrakarboksylowych towarzyszy systematyczne bathochromowe przesunięcie pasm absorpcji i emisji fluorescencji wraz ze wzrostem wydłużenia sprzężonego układu π wzdłuż osi liniowej cząsteczki. Kolejnym członkiem tej rodziny jest bezwodnik 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowy (**23**). Kondensacja **23** z o-fenylenodiaminą (**9**) była zależna od temperatury i w podwyższonej temperaturze dała niesymetryczne pochodne cis- i symetryczne trans-perinonu (odpowiednio **26** i **26a**)^[44]. Schemat reakcji pokazano na Rys. 10.



Rysunek 10. Schemat reakcji bisbezwodnika-3,6,7-tetraoktylo-1,4,5,8-naftaleno tetrakarboksylowego (**23**) z *o*-fenylenodiaminą (**9**)

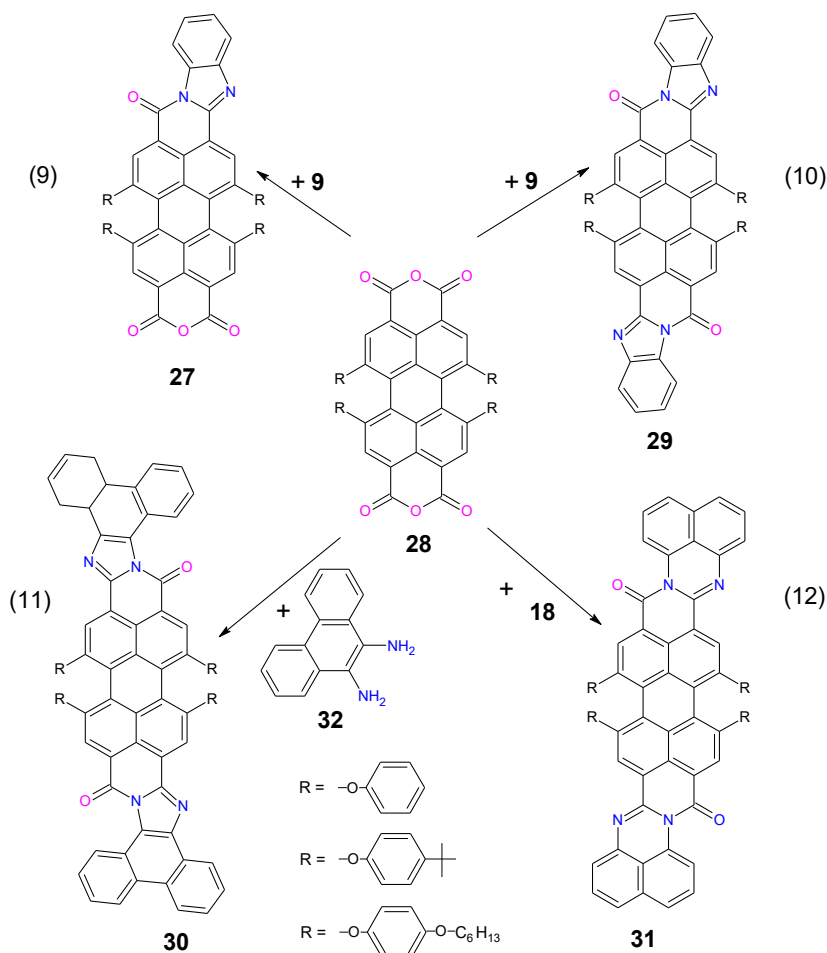
Figure 10. Reaction scheme of bisanhydride-3,6,7-tetraoctyl-1,4,5,8-naphthalene tetracarboxylic acid (**23**) with *o*-phenylenediamine (**9**)

W niższej temperaturze kondensacji (160°C) głównym produktem (67,1%) był N,N'-di(*o*-amino)fenylo-perylenotetra-karboksydiimid posiadający dwie wolne grupy aminowe (**24**), który jest rozpuszczalny w alkalicznym podsiarczynie i nierozpuszczalny w 90% kwasie siarkowym. Kolor roztworu był matowo-czerwono-fioletowy i mógł być stosowany jako barwnik kadziowy. W umiarkowanej temperaturze kondensacji (190°C) otrzymano 3,4-benzimidazo-9,10-(*o*-amino)fenylo-perylenotetrakarboksydiimid (**25**) z jedną wolną grupą aminową z wydajnością (60,6%). Ta niesymetryczna pochodna perinonu była łatwo rozpuszczalna w alkalicznym podsiarczynie, a także w 90% kwasie siarkowym, dając roztwór o ciemnofioletowym odcieniu i silnym działaniu barwiącym. W temperaturach wyższych niż 200°C głównym produktem był 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylo-bis-benzimidazol (**26a**), symetryczny perinon, będący fioletowo-niebieską substancją nierozpuszczalną w alkalicznym podsiarczynie i w zwykłych rozpuszczalnikach. Związek diaminowy (**24**) można przekształcić głównie w (**25**) gotując z nitrobenzenem przez 1 - 1,5 godziny, natomiast po gotowaniu z nitrobenzenem przez 5 godzin prawie całkowicie przekształcają się w perinony (**26**, **26a**)^[44]. Nierozpuszczalność tych cząsteczek okazała się przeszkodą w ich szerszym zastosowaniu, także w przemyśle farbiarskim.

Aby uzyskać związki lepiej rozpuszczalne Wicklein i inni^[45] opisali syntezę asymetrycznego perylenoimidowego benzimidazolu przy użyciu **24** i 1,2-diamino-5,6-dialkilobenzenu. W pierwszym etapie N-podstawiony bisimid perylenu **24** hydrolizowano wodorotlenkiem potasu w alkoholu tert-butylovym, umożliwiając dostęp do bezwodnika imidu. Następnie wprowadzono resztę benzimidazolu przez kondensację 1,2-diaminobenzenu z otrzymanym bezwodnikiem monoimidazolu w stopionym roztworze imidazolu. Przyłączenie rozgałęzionego alkilowego podstawnika do imidowego atomu

azotu i dwa długie łańcuchy alkilowe w jednostce benzimidazolowej zapewniały wystarczającą rozpuszczalność cząsteczki. Ta niesymetryczna pochodna perinonu ma tendencję do samoorganizacji w struktury kolumnowe i wydaje się wykazywać rozszerzony zakres absorpcji w porównaniu z konwencjonalnymi bisimidami perylenu. Maksimum absorpcji zlokalizowano przy 556 nm przy bardzo wysokim współczynniku ekstynkcji molowej; $\epsilon = 4,8 \times 10^4 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$. Ta pochodna cząsteczki perinonu samoorganizuje się w heksagonalną kolumnową fazę ciekłokrystaliczną w wysokich temperaturach i przekształca się w kolumnową fazę plastyczną w niższych temperaturach.

Drugim sposobem uzyskania rozpuszczalności perinonów było przyłączenie dużych podstawników w obszarze rdzenia perylenowego. Takie podejście zastosowali Müllen i wsp. [46] uzyskując serię perinonów pokazanych na Rys. 11.

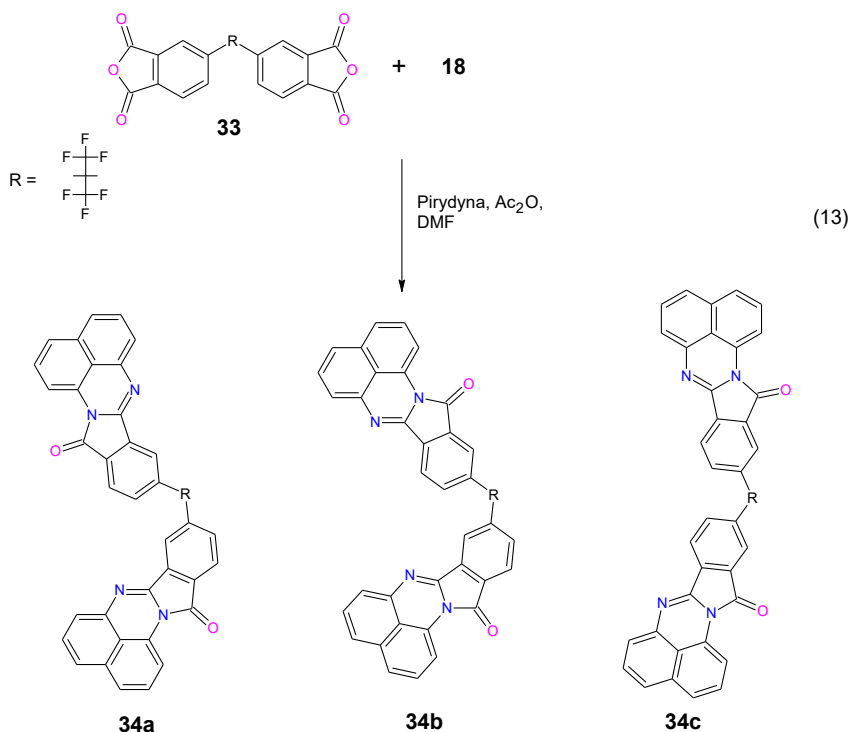


Rysunek 11. Schematy syntezy monoarylamidinoperinonów **27** i bisarylamidinoperylenów **29** -**31**, podstawionych w obszarze rdzenia perylenowego. Roztwór chinoliny w temperaturze 220°C. [46]

Figure 11. Schemes of the synthesis of monoarylamidinoperinones **27** and bisarylamidinoperylenes **29**-**31**, substituted in the perylene core. Quinoline solution at 220°C. [46]

Wszystkie te cząsteczki charakteryzowały się długofalowymi widmami absorpcji i emisji, dość wysokim współczynnikiem ekstynkcji, dobrą rozpuszczalnością w rozpuszczalnikach organicznych, a także dużą stabilnością termiczną. Przy krótkim czasie reakcji (45 min) monoimidazoloperylen (27) otrzymano jako produkt uboczny z niską wydajnością (16%), w wyniku kondensacji dibezwodnika 28 z równomolową ilością o-fenylenodiaminy (9), natomiast cis- i mieszaniny trans-perylenów, 29, otrzymano z wydajnością 62%. Wydajność syntezy 29 wzrosła do 87%, gdy zastosowano 3,3-krotny nadmiar 9 i przedłużono czas reakcji do 4 godzin. Podobne warunki reakcji zastosowano do syntez 30 i 31, uzyskując wysoką wydajność (72-88% pochodnych cis- i trans-perylenu). Rozszerzenie układu wiązań π powoduje dramatyczne przesunięcie batochromowe w porównaniu z ich analogami bisimidowymi. Związki uzyskane w wyniku kondensacji z użyciem diamin 18 i 32 wykazują maksima absorpcji przy dłuższych falach, odpowiednio 652 i 659 nm.^[46] Optyczna przerwa wzbroniona również zmienia się znacząco w porównaniu z diimidami, zmniejszając się w przypadku cząsteczki 30 o 0,2 eV, a w przypadku cząsteczki 31 o 0,33 eV. Znaczące zmniejszenie pasma wzbronionego w przypadku cząsteczki 31 można wytłumaczyć obecnością sześcioczłonowych pierścieni amidynowych, natomiast w przypadku 30 podjednostki amidynowe są wbudowane w pierścienie pięcioczłonowe. Perinony 27, 29 i 30 mają dobre właściwości fluorescencyjne, podczas gdy fluorescencja cząsteczki 31 jest słaba, prawdopodobnie z powodu możliwego nakładania się ich bardzo szerokich pasm absorpcji i emisji, co powoduje reabsorpcję emitowanego światła przez sam chromofor.^[46] Należy zauważyć, że podstawienie grupami tetrafenoksyłowymi w obszarze rdzenia perylenowego indukowało spadek właściwości przyjmowania elektronów ze względu na ich dominujący efekt elektrodonorowy^[47].

Tworzenie się różnych izomerów strukturalnych podczas kondensacji jest często ignorowane, ale ich właściwości fizykochemiczne mogą wpływać na interakcje niekowalencyjne, takie jak wiązania wodorowe^[48], interakcje dipol-dipol^[49], układanie się stosów π - π , a także rozpoznawanie wiązania wodorowe^[48], interakcje dipol-dipol^[49], układanie się stosów π - π , a także rozpoznawanie chiralności^[49]. Dlatego też przy projektowaniu nowych perinonów należy wziąć pod uwagę możliwość otrzymania różnych izomerów, które pomimo bardzo podobnej budowy mogą mieć odmienne właściwości, istotne w zastosowaniach elektroniki organicznej. Bezwodnik 4,4'-R-difalowy jest typowym monomerem stosowanym do syntezy termostabilnych poliimidów oraz był używany do syntezy pochodnych perinonu. Ze względu na swoją budowę, podczas kondensacji o-diaminobenzenu lub 1,8-diaminonaftalenu można było otrzymać trzy izomery, w reakcji pokazanej na Rys. 12.^[50]

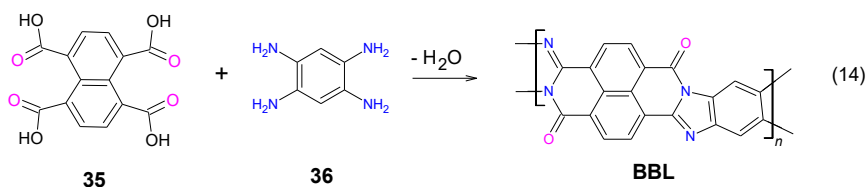


Rysunek 12. Droga syntezy dająca mieszaninę trzech izomerów pochodnych perinonu
 Figure 12. Synthetic route giving a mixture of three isomers of perinone derivatives

Otrzymany proszek o barwie ciemnoczerwonej był mieszaniną trzech izomerów (34a-c) rozpuszczalnych w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. Chromatograficzne rozdzielenie mieszaniny pozwoliło na rozdzielenie izomerów i umożliwiło określenie ich zawartości w wyjściowej mieszaninie, która wynosiła około 40% dla izomeru **34a** (izomer 9,9'), 50% dla **34b** (izomer 9,10') i 10 % dla **34c** (izomer 10,10'). Zmostkowana jednostka R może zmieniać m.in. na -O-, -CH₂-, -O-C₆H₄-O-, itp., również dając 3 rozpuszczalne izomery, chociaż wyodrębniono tylko ten, pokazany na Rys. 12.^[50]

Końcowe jednostki perymidyny poddano reakcji addycji poprzez utlenianie elektrochemiczne, a następnie redukcję, w wyniku czego powstał wielokierunkowo usieciowany produkt polimerowy. Przebieg elektropolimeryzacji zależał w istotny sposób od użytego izomeru, co było związane z produktami pośrednimi powstającymi podczas elektROUTLENIANIA: π -dimery powstające w roztworze prekursora z silniejszymi oddziaływaniami π - π pomiędzy kationami rodnikowymi i/lub produktami zawierającymi sprzężone z π segmenty: bis-izoindolinon, bis-perymidyna i protonowana bis-perymidyna z wiązaniami σ , gdzie wiązania wodorowe stabilizują te ostatnie addukty i zapobiegają ich deprotonowaniu.^[51]

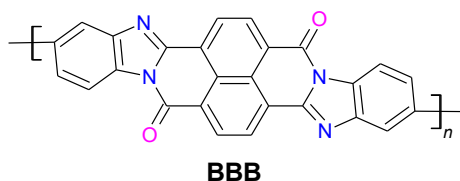
Kondensacja aromatycznych dibezwodników z aromatycznymi tetraminami prowadzi do polimerów zawierających grupy imidazolowe i/lub imidowe, charakteryzujących się bardzo wysoką odpornością termiczną. Najpopularniejszym polimerem z tej grupy jest poli(benzimidazobenzofenantrolina) (**BBL**), która jest produktem kondensacji 1,2,4,5-tetraaminobenzenu z kwasem naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksylowym lub dibezwodnikiem. Jest to polimer drabinkowy o nazwie chemicznej poli[(7-okso-7.10H-benz[de]imidazo[4',5':5.6]benzimidazo[2,1-a]izochinolono-3,4:10.11-tetrayl)-10-karbonyl]. Polimery drabinkowe składają się z nieprzerwanej sekwencji pierścieni z sąsiednimi pierścieniami aromatycznymi posiadającymi dwa lub więcej wspólnych atomów (zgodnie z definicją IUPAC w 1993 r.)^[52]. Ze względu na dwuwymiarową geometrię, ten typ polimerów jest zatem czymś pośrednim pomiędzy układami liniowymi i trójwymiarowymi. Ograniczona swoboda konformacyjna sprzężonych polimerów drabinkowych jest szczególnie istotna, ponieważ steryczne hamowanie delokalizacji elektronów jest drastycznie zmniejszone. Synteza polimeru **BBL** jest stosunkowo prosta i była wykonana prawie 50 lat temu przez Van Deusena^[53]. Schemat reakcji jego otrzymywania przedstawiono na Rys. 13.



Rysunek 13. Synteza polimeru **BBL** w kwasie polifosforowym w temp 220 °C
Figure 13. Synthesis of the **BBL** polymer in polyphosphoric acid at 220 °C

Polimer **BBL** jest ciemnym, bardzo twardym materiałem, trudno rozpuszczalnym w stężonym kwasie siarkowym, kwasie polifosforowym, kwasach metano- i benzenosulfonowym oraz stężonym wodorotlenku sodu. Nie ustalono stopnia, w jakim nastąpiła całkowita cyklizacja, chociaż wyniki analityczne wskazują na bardzo wysoką konwersję. Polimery **BBL** zazwyczaj wykazują minimalną utratę masy poniżej 500°C w powietrzu, podczas gdy w atmosferze azotu osiągają około 2–4% aż do 600°C.^[54]

Innym polimerem o podobnej strukturze i właściwościach jest poli(6,9-dihydro-6,9-dioksobisbenzimidazo [2,1b:1',2'-j]benzo[1mn][3,8]fenantrolino-2,13-diyli) (**BBB**), który powstaje w tej samej reakcji kondensacji **35** z tetraaminą, którą jest 3,3'-diaminobenzydyna (**37**). **BBB** nie jest polimerem drabinkowym, gdyż składa się z jednostek perinonu połączonych wiązaniami pojedynczymi a przykładową jego budowę pokazano na rys. 14.

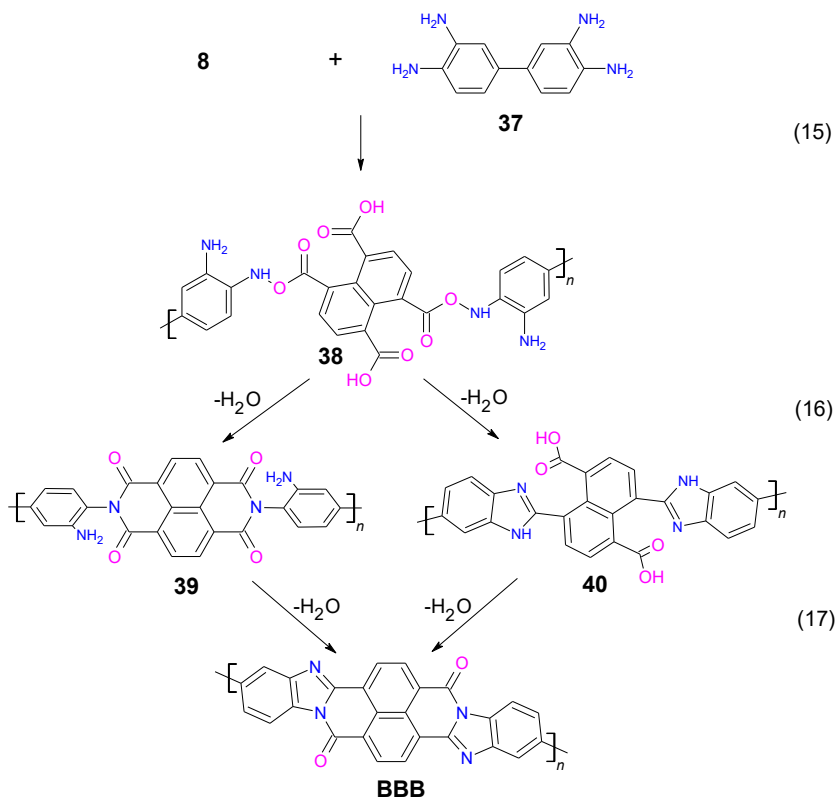


Rysunek 14. Struktura polimeru **BBB**
 Figure 14. Structure of the **BBB** polymer

Wiązania pojedyncze mogą tworzyć się w czterech różnych miejscach, dlatego otrzymanie dwóch izomerów *cis* i *trans* w procesie kondensacji powoduje, że powstały polimer nie jest stereoregularny, lecz posiada dość skomplikowaną strukturę. Mimo to jego ciekawe właściwości sprawiają, że często znajduje zastosowanie w elektronice organicznej.^{[55][56][57]} Polimery **BBL** i **BBB** są odporne na promieniowanie jonizujące, poza tym ich właściwości mechaniczne mieszczą się w następujących granicach: wytrzymałość (przy rozciąganiu) 1,05 do $1,54 \times 10^3$ kg/cm²; wydłużenie, 3 do 7%; moduł sprężystości, 2,4 do 7×10^4 kg/cm.^[58]

Na podstawie badań modelowych reakcji związków wykazano, że kondensacja pomiędzy dibezwodnikami aromatycznymi **8** a tetraaminą **37** przebiega w trzech kolejnych etapach: utworzenie amidu-aminokwasu, cyklizacja tego ostatniego do aminoimidu i finalnie konwersja tego produktu w polimer aroylenobenzimidazolu **BBB**.^{[59][60][61][62]} Proponowany mechanizm polikondensacji pokazano na rys. 15.

Zasadę polikondensacji monomerów czterofunkcyjnych stosowanych do syntezy **BBL** rozszerzono na inną aromatyczną tetraaminę (1,2,4,5-tetraaminobenzen) z piromelitowymi dibezwodnikami naftalenowymi lub perylenowymi. Wczesne prace nad wytwarzaniem i właściwościami takich polimerów podsumowali rosyjscy badacze w latach 70 XX wieku.^{[60][63][64]} W zależności od struktury zastosowanych aromatycznych tetraamin, uzyskano całkowicie lub częściowo drabinkowe poli(arylenobenzimidazole). Aby uniknąć niepożądanego tworzenia się rozgałęzionych i usieciowanych struktur, reakcję kondensacji należy przeprowadzić w dwóch etapach: wstępna kondensacja z wytworzeniem jednołańcuchowych związków pośrednich **39** i **40** otrzymywanych w temperaturze 180°C, a potem następująca po niej reakcja kondensacji w podwyższonej temperaturze (350°C), co zwiększa ruchliwość fragmentu łańcucha i sprzyja tworzeniu pierścienia heterocyklicznego.^[83] Poli(aminoamid kwas) **38** jest rozpuszczalny w N,N-dimetyloformamidzie (DMF) lub N,N-dimetyloacetamidzie (DMA), z którego można otrzymać folię dobrej jakości. Obróbka temperaturowa stałej folii w temperaturze 250 °C przekształca całkowicie polimerowy materiał w polimer **BBB**. Zasadę polikondensacji monomerów czterofunkcyjnych stosowanych do syntezy **BBL** rozszerzono na inne aromatyczne tetraaminy oraz powszechnie stosowany bezwodnik piromelitowy oraz dibezwodniki zawierające grupy naftalenu lub perylenu.



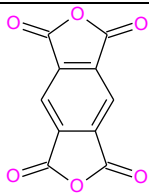
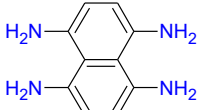
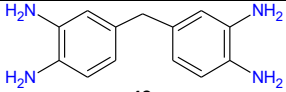
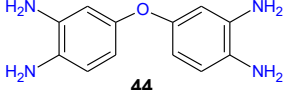
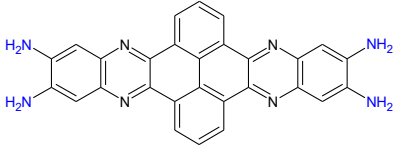
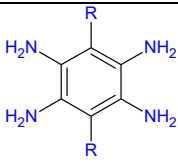
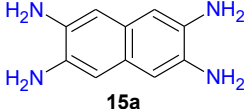
Rysunek 15. Mechanizm otrzymania **BBB** w reakcji polikondensacji.^[62]

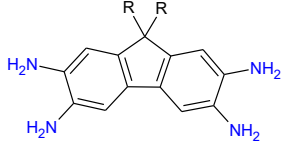
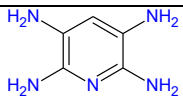
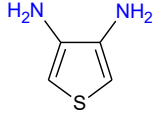
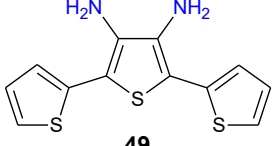
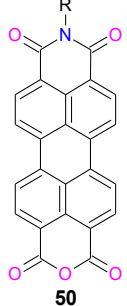
Figure 15. Mechanism of synthesis **BBB** polymer in the polycondensation reaction.^[62]

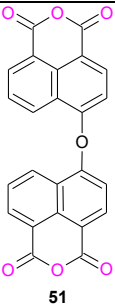
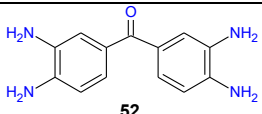
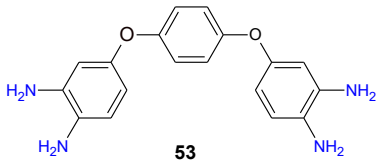
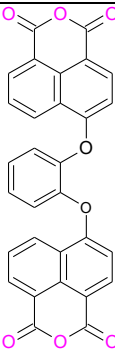
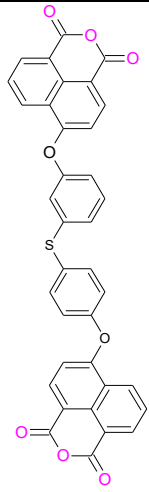
Przykładowe składniki mieszanin reakcyjnych stosowanych do wytwarzania poli(arylenobenzimidazoli) wymieniono w tabeli 1.

Tabela 1. Wybrane przykłady składników reakcji kondensacji, w wyniku której powstają poli(arylenobenzimidazole).^[24]

Table 1. Selected examples of components of the condensation reaction resulting in the formation of poly(arylenebenzimidazoles).^[24]

Dibezwodniki	Tetraaminy	Wyd., %	T _{dec.} , °C	Ref.
 <p>41</p>	<p>37</p>	86 - 88	450	[65] [66]
	 <p>42</p>	60 - 90	450	[65]
	 <p>43</p>	90	440	[67]
	 <p>44</p>	62 - 95	450	[66] [68]
	 <p>45</p>	-	450	[69]
8	 <p>36a</p>	-	300	[70]
	 <p>15a</p>	42,5	-	[71]
	36	82	400	[65]
	37	80	540	[53]
	43	95	365	[72]

	 <p style="text-align: center;">46</p>	-	-	[73]
	37	≈100	470	[74]
	 <p style="text-align: center;">47</p>	-	-	[75]
	45	-	500	[69]
	 <p style="text-align: center;">48</p>	-	-	[76] [77]
12	 <p style="text-align: center;">49</p>	20	-	[78] [77]
28	37	85	>400	[79]
	43	91	>400	[72]
	44	85,5	>400	[72]
	49	20	-	[77]
 <p style="text-align: center;">50</p>	44	90	404	[80]

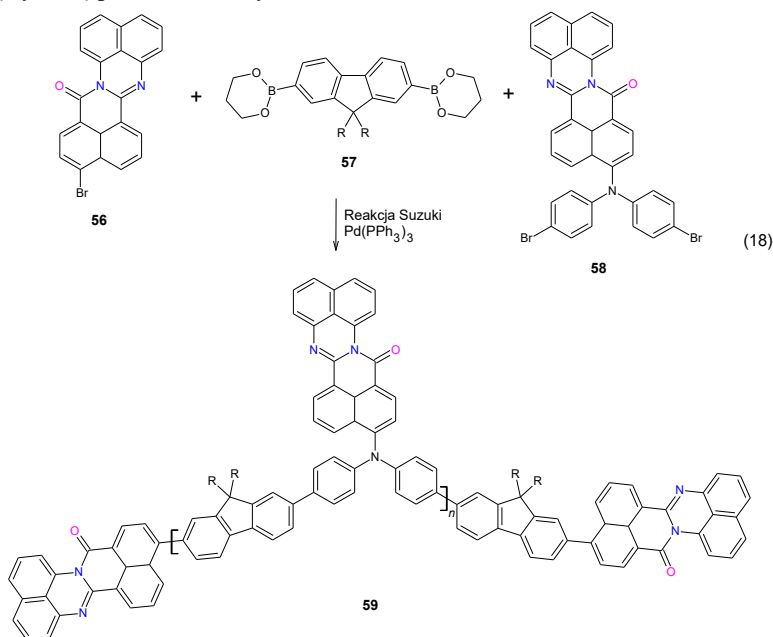
 51	43	85	380	[80]
	 52	-	>400	[81]
 53	37	~80	>400	[81]
	44	~80	>400	[82] [83]
 54	37	~80	>400	[82] [83]
	37	~80	>400	[83]
 55	37	~80	>400	[83]

Reakcję polikondensacji można przeprowadzić w stopie^[84] lub w rozpuszczalnikach. Zastosowano wiele różnych rozpuszczalników, takich jak DMF, DMA, sulfotlenek dimetylu (DMSO), pirydyna, fenol, kwas polifosforowy (PPA), eter dimetylowi glikolu

dietylenowego (Diglyme).^[85] Wydajność polikondensacji zależy od metody syntezy i zwykle była znacznie wyższa w przypadku metody rozpuszczalnikowej, wśród nich najczęściej stosowano PPA.^[65] Polimery otrzymane z dibezwodnika peryleno-tetrakarboksyowego są bardziej odporne na degradację termooksydacyjną niż polinaftylenobisbenzimidazole, co wynika z silniejszych oddziaływań międzycząsteczkowych polimerów zawierających pierścienie perylenowe.

Mostkowane dibezwodniki lub składniki tetraaminowe o strukturze difenylowej, stosowane w syntezie polimerów, zakłócają ciągłą strukturę drabinkową, w ten sposób można otrzymać tzw. pirony drabinkowe. Ten rodzaj polimerów ma mniejszą sztywność szkieletu, a w konsekwencji lepszą przetwarzalność.^{[86] [87]} Należy zauważyć, że polimery pochodne **BBL** są trudniej rozpuszczalne w kwasie siarkowym niż typu **BBB** i mogą wymagać ogrzewania w celu całkowitego rozpuszczenia.^[85] Polimery **BBL** i **BBB** są izolatorami, ale w pełni sprzężona struktura pozwala na przekształcenie ich w stan przewodzący po domieszkowaniu. Jednakże w przypadku syntezy polimerów z wykorzystaniem tetraamin typu **43**, **44**, **52** i **53** nie otrzymuje się polimerów sprzężonych. Mają one dobre właściwości termiczne^[82], ale mogą to być tylko polimery typu redoks.

Oprócz polimerów drabinkowych otrzymano także polimery sprzężone, w których główny szkielet zbudowano z merów będących donorami elektronów, natomiast jako grupy boczne wprowadzono pochodne perinonu będące akceptorami elektronów^[88]. Typową syntezę pokazano na Rys. 16.



Rysunek 16. Schemat syntezy łańcucha bocznego podstawionego sprzężonym kopolimerem pochodnej perinonu.

Figure 16. Scheme of the synthesis of a side chain substituted with a conjugated copolymer of a perinone derivative.

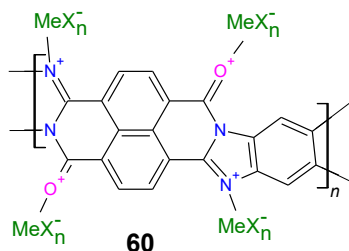
11-Bromo-14H-benzo [4,5] izochinolino [2,1-a] perymidyn-14-on (**56**) otrzymano w reakcji 3, w której bezwodnik 4-bromo-1,8-naftenowy skondensowano z **18**, który następnie sprzęgano z difenylaminą i dalej bromowano, otrzymując 11-Bis(4-bromofenyl)amino-14H-benzo[4,5]izochino[2,1-a]perymidyn-14-on (**58**). Powstały polimer **59** był czarny i dobrze rozpuszczał się w typowych rozpuszczalnikach organicznych, co umożliwiło pełną charakterystykę za pomocą spektroskopii FT-IR i NMR. Dokonano również pomiarów masy cząsteczkowej, uzyskując wartość $M_n = 9300$ g/mol i $M_w = 18200$ g/mol, co dało współczynnik polidispersyjności 1,95. W reakcji 18 ci sami Autorzy otrzymali podobny polimer zastępując difenylaminę karbazolem^[89].

Fotowzbudzenie w tego typu polimerze prowadzi do rozdziału ładunku między część elektrodonorową i elektroakceptorową cząsteczki, które następuje poprzez przeniesienie elektronów z głównych łańcuchów do bocznej grupy perinonowej, co pozwala na zwiększenie zdolności przenoszenia ładunku. Powstały polimer również skutecznie pochłania światło.

2. WŁAŚCIWOŚCI POCHODNYCH PERINONU

2.1. ROZPUSZCZALNOŚĆ

Polimer **BBL** można przetwarzać z roztworu otrzymując wysokiej jakości folie i warstwy, na przykład poprzez odlewanie lub rozwirowanie. Jednak w ten sposób konieczne jest stosowanie rozpuszczalników protonowych, które są dość agresywne i trudne w użyciu, na przykład stężony kwas siarkowy (PPA) lub kwas metanosulfonowy, lub alternatywnie mieszaniny nitrometanu z kwasami Lewisa, takimi jak trójchlorek glinu, trójchlorek żelaza lub chlorek magnezu.^{[90] [91]} Skuteczność kwasów Lewisa w promowaniu solubilizacji **BBL** w nitrometanie była w kolejności malejącej: $\text{GaCl}_3 > \text{AlCl}_3 > \text{FeCl}_3 > \text{SbCl}_5 > \text{SbCl}_3$. Głównym czynnikiem determinującym rozpuszczalność polimerów o sztywnym łańcuchu były właściwości solwacyjne układu rozpuszczalnik organiczny/kwas Lewisa i stechiometryczny stosunek kwas Lewisa MeX_n/BBL (jednostka powtarzalna) równy 4:1. Strukturę rozpuszczalnych kompleksów kwasu Lewisa (MeX_n) z **BBL** przedstawiono na Rys. 17.






Rysunek 17. Struktury rozpuszczalnych kompleksów kwasu Lewisa (MeX_n) polimeru **BBL** o sztywnym łańcuchu

Figure 17. Structures of soluble Lewis acid complexes (MeX_n) of the rigid chain **BBL** polymer

Reakcja kwasu Lewisa z **BBL** zachodzi w miejscach specyficznie donorowych heteroatomów makrocząsteczki. Powstałym produktem reakcji jest kompleks donora-akceptor elektronów (DAE), w którym powstaje zlokalizowane skoordynowane wiązanie kowalencyjne pomiędzy atomem metalu MeX_n a heteroatomami donora, tlenem i azotem. Kompleks DAE jest obojętnym molekularnym adduktem, ale posiada wysoce spolaryzowane właściwości w porównaniu z obojętnymi materiałami. Kompleks ten wymaga polarnego rozpuszczalnika organicznego (wysoka stała dielektryczna).^{[91][92]} Główną wadą stosowania takich roztworów jest trudność w usunięciu kwasu Lewisa z folii polimerowej **BBL**.

2.2. WŁAŚCIWOŚCI OPTYCZNE

Barwę izomerów perinonu **1**, jak i roztworu stałego pokazano na Rys. 18. Tworzą one nierozpuszczalne drobne proszki w odcieniach od pomarańczowego do głębokiej czerwieni i wykazują bardzo wysoką stabilność cieplną (temperatura topnienia znacznie powyżej 673 K) i są bardzo odporne na działanie promieniowania słonecznego oraz na warunki atmosferyczne. Z tego powodu i dość wysokiej ceny wykorzystuje się je głównie do barwienia włókien polimerowych do zastosowań zewnętrznych, np. we włóknach poliakrylonitrylowych do markiz, namiotów i płócien. Inne zastosowania obejmują produkty z tworzyw sztucznych, farby i specjalne farby drukarskie.

		
Vat Red 14, Perinone mieszanina kryształów	Pigment Orange 43, trans-Perinone	Pigment Red 194, cis-Perinone

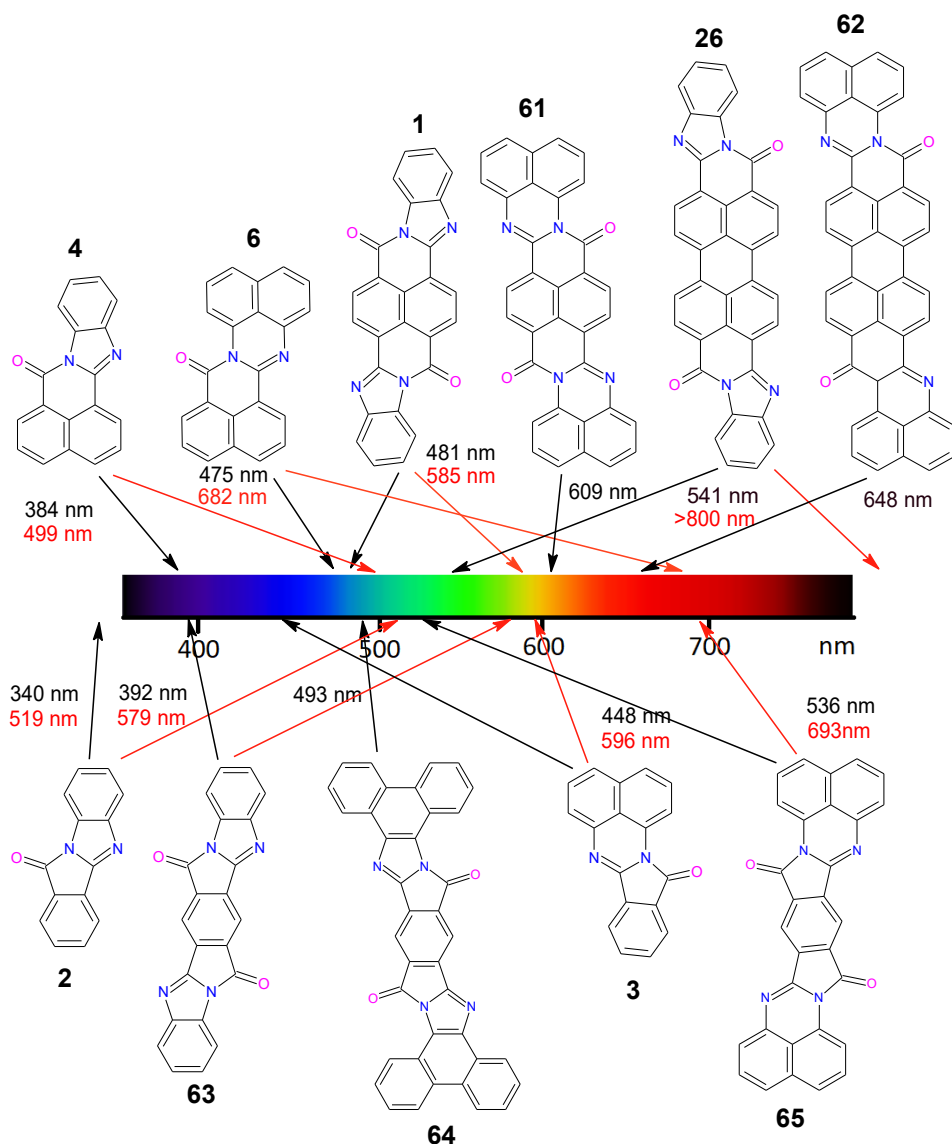
Rysunek 18. Barwy izomerów **1**: (a) stały roztwór izomerów cis i trans; b) trans-perinon; (c) cis-perinon
Figure 18. Colors of isomers **1**: (a) solid solution of cis and trans isomers; b) trans-perinone; (c) cis-perinone

Ważnym powodem zainteresowania pigmentami typu perinonowego jest ich wyraźna krystalochromia, czyli ich barwa silnie zależy od struktury krystalicznej. Obydwa izomery perinonu są względem siebie izomorficzne, ale układ molekularny i kierunek dipoli przejściowych są nieco inne. W obu związkach dodatkowe pasmo absorpcji pojawia się przy dłuższych falach po krystalizacji w wyniku oddziaływań ekscytonowych między dipolami przejściowymi. Pasma te odgrywają ważną rolę w określaniu odcienia trans-perinonu i cis-perinonu w stanie stałym.^{[93][94][95]} Roztwór stały składający się z obu izomerów perinonu wykazuje połączone położenie i orientacyjny

nieporządek. Minimalizacje energii sieci krystalicznej metodami DFT-D ujawniają, że roztwór stały zawiera obie orientacje izomeru cis, ale tylko jedną orientację dla cząsteczek trans. Wszystkie modele zawierające jakiegokolwiek cząsteczki trans-perinonu w drugiej hipotetycznej orientacji są energetycznie niekorzystne, niezależnie od ułożenia pozostałych cząsteczek.^[96]

Powszechnie wiadomo, że zwiększenie rozmiaru koniugacji π powoduje przesunięcie pasma absorpcji w stronę dłuższej fali (przesunięcie batochromowe).^{[97][98]} Dobór odpowiednich bezwodników lub dibezwodników i dikwasów oraz tetrakwasów aromatycznych oraz diamin pozwala na łatwą kontrolę długości koniugacji otrzymanych pochodnych perinonu. Należy jednak dodać, że w przypadku materiałów stałych barwa w dużej mierze zależy od perinonu, gdyż budowa molekularna kontroluje oddziaływania międzycząsteczkowe w stanie stałym i determinuje upakowanie kryształów. Na rys. 19 zestawiono przykłady pochodnych perinonu o różnej długości koniugacji oraz ich maksima absorpcji w roztworze (oznaczone czarną strzałką) i maksima pików luminescencji (oznaczone czerwoną strzałką).^[24]

Widma perinonów podstawionych grupami odciągającymi elektrony zostały przesunięte w stronę błękitu, a w przypadku grupy elektrodonorowej – przesunięte w kierunku ku czerwieni. Znaczące batochromowe przesunięcie absorpcji cząsteczki perinonu uzyskano stosując w syntezie 1,8-naftyldiaminę (**18**), która tworzy sześciocząłkowe ugrupowania amidynowe **3**, **6**, **61**, **62** i **65**. Związki z grupami odciągającymi elektrony wykazują wysoką ekstynkcję molową natomiast, związki z grupami dostarczającymi elektrony wykazują niskie współczynniki ekstynkcji. Na przykład współczynnik ekstynkcji dla niepodstawionego **4** wyniósł $13000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, podczas gdy dla związku podstawionego $-\text{NO}_2$ wykazano $26000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$, a dla grupy – CN tylko $8000 \text{ M}^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[99] Większość związków perinonu posiada właściwości fluorescencyjne. Maksima emisji wykazują przesunięcia widmowe odpowiadające ich maksimum absorpcji UV/Vis. Przesunięcia Stokesa pozostały znaczne w całej serii, często przekraczając 100 nm. Cząsteczki podstawione grupami dostarczającymi elektrony wykazywały stosunkowo niższą wydajność kwantową luminescencji. Z drugiej strony perinony z grupami odciągającymi elektrony, takimi jak grupa cyjanowa, generalnie dawały wyższą wydajność kwantową (70–80%) i mogą mieć potencjał jako emitery światła niebieskiego w elektronice organicznej.^[99]



Rysunek 19. Wybrane przykłady pochodnych perinonu i ich maksima absorpcji w roztworze (zaznaczone na czarno) i w fazie stałej (zaznaczone na czerwono). Dane pochodzą z pracy [99]

Figure 19. Selected examples of perinone derivatives and their absorption maxima in solution (marked in black) and in the solid phase (marked in red). Data come from [99]

W porównaniu do swoich oksoanalogów, tiokso-perynony **3S** i **4S** mają unikalne właściwości fotochemiczne i fotofizyczne, w tym batochromowe przesunięcie absorpcji, zwiększone molowe współczynniki absorpcji, radykalnie zwiększoną skuteczność

przenikania między układami, co można wykorzystać przy projektowaniu nowych sond fluorescencyjnych opartych na reakcja tiokarbonylu, bardzo silnych fotorozszczepiaczy DNA i obiecujących fotosensybilizatorów w terapii nowotworów.^[31]

Widmo UV-vis obojętnego **BBL** w roztworze, zarejestrowane w kwasie metanosulfonowym (MSA), wykazuje maksimum absorpcji dla przejścia $\pi-\pi^*$ przy 540 nm i początek absorpcji przy 574 nm. **BBL** utworzył ciemnoniebieską dyspersję w wodzie z dwoma maksimumami absorpcji zlokalizowanymi przy 580 nm ($\pi-\pi^*$) i 354 nm ($n-\pi^*$)^[100]. Kolor folii zależy w dużej mierze od sposobu jej przygotowania, gdyż bardzo często bardzo trudno jest usunąć substancje zapewniające rozpuszczalność **BBL**. Niezdomieszkowana stała folia **BBL** wykazuje znaczący wzrost absorpcji powyżej 690 nm z pikiem absorbancji zlokalizowanym przy 565 nm. Ten pik absorpcji jest powiązany z przejściem pasma $\pi-\pi^*$ w silnie sprzężonym polimerze drabinkowym. Optyczna przerwa wzbroniona dla tego polimeru w stanie stałym wynosi około 1,8 eV. Maksimum absorpcji zostało przesunięte hipsochromowo do 550 nm w folii zbudowanej z kompleksów **BBL**/kwas poli(styrenosulfonowy) (PSSA), ale krawędź absorpcji pozostała niezmienną^[86].

Widma absorpcyjne **BBB** były podobne do **BBL** w roztworze i w stałej warstwie, jednakże maksimum absorpcji kompleksów **BBB** z kwasami Lewisa było przesunięte hipsochromowo o 25-29 nm w stosunku do kompleksów **BBL**. Optyczne pasmo wzbronione dla **BBB** w stanie stałym było nieco większe i wynosiło około 1,81 eV. Wynika to z faktu, że **BBL** jest wysoce krystaliczny^[101], podczas gdy cząsteczki **BBB** o losowej strukturze tworzą amorficzne powłoki polimerowe^{[102] [103]}.

2.3. PRZEWODNICTWO

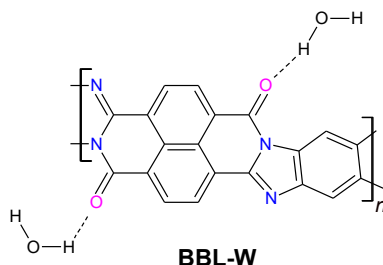
Polimery niezdomieszkowane **BBL** i **BBB** są izolatorami ($\sigma = 10^{-12} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), ale po wygrzaniu w temperaturze ok. 500°C przez 24 h w próżni, okazały się półprzewodnikami ($\sigma \approx 10^{-6} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$) bez zauważalnych zmian w wymiarach i wyglądzie, natomiast dla temperatury wygrzewania większej od 900K przewodność wzrasta do $\sigma = 3 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$.^[56] Ta radykalna zmiana przewodności aż o 8 rzędów wielkości, była prawdopodobnie związana z „przejściem fazowym” do sztywnej sieci usieciowanej. Ta nowa, wysoce przewodząca faza może powstać w wyniku kondensacji „defektów” lub „wolnych rodników” pomiędzy sąsiadującymi sztywnymi polimerami prętowymi. Racjonalne wyjaśnienia tego zjawiska opierały się na zwiększonej doskonałości strukturalnej struktury drabinkowej lub aktywacji termicznej w celu wygenerowania wolnych rodników.

Halogeny, takie jak jod i brom, miały znikomy wpływ domieszkujący polimery **BBL** lub **BBB**, co wskazuje, że są one niewystarczająco silnymi utleniaczami.^[104] Folie neutralne można domieszkować kwasem Lewisa lub kwasami protonowymi. Po zdomieszkowaniu pierwotny złoty kolor folii zmienił się na zielony, ciemnozielony lub zielono-czarny, w zależności od stopnia zdomieszkowania. Istotny efekt zaobserwowano

przy domieszkowaniu AsF_5 w temperaturze pokojowej przez 2 dni ($\sigma = 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$), natomiast po domieszkowaniu kwasem siarkowym lub SO_3 przewodnictwo wzrosło jeszcze bardziej (odpowiednio $\sigma = 1 \times 10^{-2}$ i $\sigma = 2 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$). Po obróbce domieszkowane folie pozostały elastyczne, ale grubość folii wzrosła o 20 - 25%, a wzrost masy wyniósł prawie 200%, co odpowiada stosunkowi molowemu domieszki H_2SO_4 w odniesieniu do jednostki powtarzalnej w BBL w zakresie od 6:1 do 8:1. Polimer **BBB** zachowuje się podobnie, uzyskując przewodność odpowiednio $\sigma = 1$ i $1 \times 10^{-3} \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$ dla domieszkowania SO_3 lub kwasem siarkowym^[105]. Domieszkowanie naftalidem potasu było najskuteczniejsze i przewodność obu polimerów przekroczyła wartość $\sigma = 1 \Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$, co odpowiada wzrostowi przewodnictwa o 12 rzędów wielkości.

Jenekhe i inni.^[86] protonowali polimery BBL i BBB za pomocą poli(kwasu styrenosulfonowego) (PSA). Zaobserwowali, że przejście od izolatora do przewodnika elektronicznego (2 S/cm) następuje, gdy obojętny **BBL** lub **BBB** był pojedynczo protonowany w stosunku molowym mer/domieszka około 70-100%. Przejściu temu towarzyszyło duże przesunięcie formalnego potencjału redukcyjnego z -0,85 i -0,69 V dla neutralnych **BBL** i **BBB** do odpowiednio 0,35 i 0,33 V w porównaniu z SCE dla protonowanych form przewodzących. Chociaż pasmo optyczne HOMO-LUMO pozostaje niezmienione i wynosi 1,8 eV. Wyniki te pokazały, że struktury elektronowe sprzężonego polimeru drabinkowego **BBL** i jego pół-drabinkowego analogu **BBB** ulegają dużym zmianom pod wpływem domieszkowania kwasem protonowym. Szczegółowe teoretyczne badanie struktury elektronowej **BBL** będącej pod wpływem domieszki przeprowadziła grupa amerykańska^[106]. Odkryli oni, że struktura elektronowa polimerów domieszkowanych nie różni się jakościowo od tej przewidywanej w tradycyjnych polimerach skoniugowanych. W przypadku stanu polaronowego struktura elektronowa **BBL** była jakościowo podobna do struktury elektronowej politiofenów i poliparafenilenów n-domieszkowanych, obliczonej metodą DFT. Stan podstawowy dwóch elektronów w łańcuchu odpowiadał trypletowej parze polaronów, co stanowi wyraźny kontrast w stosunku do powszechnie przyjętego obrazu, w którym dwa elektrony tworzą bipolarony. W miarę dalszego zwiększania stopnia redukcji całkowita zawartość rodników malała aż do zera dla poziomu redukcji równego 200%. Obliczenia skorelowano z wynikami eksperymentów, które wykazały zmiany liczby spinów podczas domieszkowania elektrochemicznego.^[107]

Antoniadis i inni.^[108] wykazali, że przewodnictwo i stała dielektryczna nienasświetlanych cienkich warstw polimeru **BBL** wykazują dużą wrażliwość na wilgotność względną. Autorzy nie udowodnili akceptowalnego mechanizmu tego procesu, jednakże przeprowadzone pomiary sugerowały, że zmiany przewodnictwa są związane z tworzeniem się wiązań wodorowych pomiędzy tlenem karbonylowym a wodą, tworząc polimer typu **BBL-W**, co pokazano na Rys. 20.



Rysunek 20. Struktura chemiczna **BBL** pokazująca możliwe przyłączenie wody do łańcucha poprzez wiązania wodorowe z tlenem karbonylowym (**BBL-W**).^[108]

Figure 20. Chemical structure of BBL showing the possible attachment of water to the chain through hydrogen bonds with carbonyl oxygen (**BBL-W**).^[108]

Pomiary termogravimetryczne pokazują, że tylko 2% wag. wilgoci zostało zaabsorbowane przez folię **BBL**, a zatem tylko około 20% miejsc karbonylowo-tlenowych w folii polimerowej zaabsorbowało cząsteczki wody, co może sugerować, że tylko cząsteczki znajdujące się blisko powierzchni cienkiej warstwy zostały potraktowane wilgocią.^[108]

Domieszkowanie donorem elektronów, którym był metaliczny potas, folii polimerowej **BBL** było odwracalne, a przewodność wzrosła do wartości $\sigma = 2 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Konwencjonalne domieszkowanie donora naftalidem potasu w roztworze THF w temperaturze pokojowej pozwoliło uzyskać jeszcze większą wartość przewodności ($\sigma = 1 \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$) W przypadku **BBB** to samo domieszkowanie pozwala uzyskać nieco niższą przewodność $\sigma = 1 \times 10^{-1} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$. Folie domieszkowane donorami były raczej wrażliwe na działanie powietrza w porównaniu z foliami domieszkowanymi kwasem, ale tempo niszczenia było znacznie wolniejsze w porównaniu z innymi polimerami sprzężonymi. Zaobserwowano ogromny wzrost grubości i masy domieszkowanych folii, co tłumaczono płaską, warstwową strukturą polimeru drabinkowego.^[105]

Innym sposobem na zwiększenie przewodności materiałów półprzewodnikowych, w tym organicznych polimerów sprzężonych, jest implantacja jonów, która pozwala na wprowadzenie do materiałów kontrolowanej ilości zanieczyszczeń w celu modyfikacji ich właściwości elektronowych. Metodę tę zastosowano również w przypadku **BBL**.^[101]^[109] Przewodność polimeru wzrasta wraz ze wzrostem dawki promieniowania osiągnąjącego stan nasycenia, który zależy od gęstości prądu wszczepionego jonu i natężenia wiązki. W tabeli 2 przedstawiono uzyskaną przewodność folii **BBL** w funkcji gęstości prądu wiązki i wybranych jonów (J_b).

Tabela 2. Wpływ gęstości prądu wiązki (J_b) na przewodność nasycenia wszczepionych folii **BBL**.^[101]
 Table 2. Effect of beam current density (J_b) on the saturation conductivity of implanted BBL films.^[101]

Implant	Nasycone przewodnictwo [$\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$]	
	$J_b = 1.0 \text{ mA/cm}^2$	$J_b = 2.0 \text{ mA/cm}^2$
200 keV $^{11}\text{B}^+$	26	56
200 keV $^{40}\text{Ar}^+$	74	224
200 keV $^{84}\text{Kr}^+$	50	136

Złoto-żółte, niezdomykowane folie **BBL** stopniowo stawały się czarne, a następnie srebrnoszare z metalicznym połyskiem pojawiającym się w miarę wzrostu stężenia wszczepionych domieszek. Równocześnie, współczynnik odbicia optycznego wzrastał wraz z dawką. Doskonałe właściwości mechaniczne folii, w tym elastyczność, zostały zachowane po wszczepieniu w dawkach $4.0 \times 10^{16}/\text{cm}^2$ lub wyższych. Sugeruje to, że znaczna część pierwotnej struktury filmu **BBL** zostaje zachowana po implantacji. Autorzy zaproponowali możliwą strukturę pośrednią wynikającą z częściowej karbonizacji poprzez implantację, w której monomery **BBL** pozbawione były atomów tlenu. Dane optyczne UV-Vis i IR, ESR i elektryczne sugerują, że polimer **BBL** ze strukturą o charakterze sztywnej drabinki zachowuje część swojej integralności nawet po umiarkowanie silnym narażeniu na jony o wysokiej energii. Napromieniowane folie wykazują przewodność elektryczną stabilną w temperaturze 250 °C w powietrzu przez setki godzin.^[109] W najnowszym wydaniu Nature ukazał się interesujący artykuł Jin i wsp.,^[110] którzy pokazali możliwość fotokatalicznego domieszkowania **BBL**. Po takim domieszkowaniu n przewodność elektryczna polimeru wzrasta o ponad pięć rzędów wielkości, z mniej niż 10^{-5} S/cm dla niedomykowanego **BBL**, do więcej niż 1 S/cm już po 2 min napromieniowania światłem w obecności soli pochodnych 10-metyloakrydyny.

Polimer **BBL** badano również jako materiały typu n do urządzeń termoelektrycznych. Do tego zastosowania dodano go albo za pomocą silnego środka redukującego, tetrakis(dimetyloamino)etylenu (TDAE), albo poprzez domieszkowanie pochodnymi benzimidazolu, takimi jak 4-(2,3-dihydro-1,3-dimetylo-1H-benzimidazol-2-ilo)-N,N-dimetylobenzenoamina (N-DMBI). Na przykład redukcja **BBL** za pomocą TDAE powoduje wzrost przewodności elektrycznej do wartości około 1 S/cm i współczynnika Seebecka do $-60 \mu\text{V K}^{-1}$ ($\alpha^2\sigma \sim 0.4 \mu\text{W m}^{-1}\text{K}^{-2}$).^{[111] [112]}

2.4. WŁAŚCIWOŚCI ELEKTROCHEMICZNE

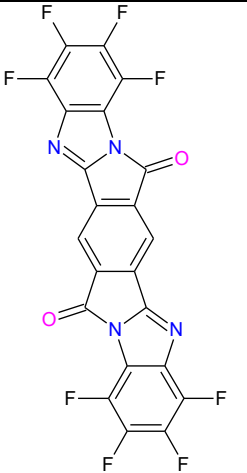
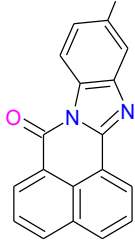
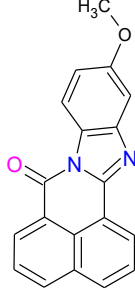
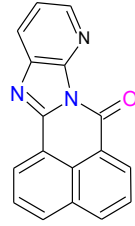
Właściwości elektrochemiczne związków skoniugowanych często wykorzystywano do określenia poziomów HOMO–LUMO materiałów na podstawie ich potencjałów utleniających i redukcyjnych. Do tych oznaczeń najczęściej wykorzystuje się woltamperometrię cykliczną (CV) i woltamperometrię impulsową różnicową (DPV). Dokładna znajomość poziomów HOMO-LUMO ma kluczowe znaczenie, gdy sprzężone materiały organiczne są stosowane w urządzeniach optoelektrycznych, takich jak diody elektroluminescencyjne (LED) lub ogniwa fotowoltaiczne. W rzeczywistości pomiar CV

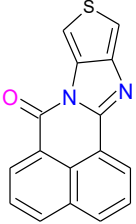
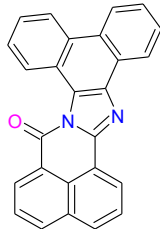
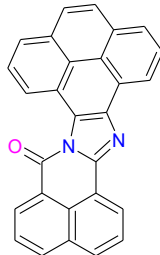
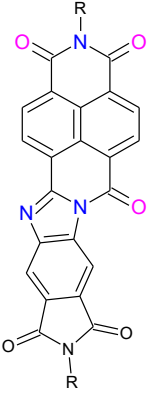
lub DPV pozwala określić potencjał jonizacji podczas utleniania i potencjał powinowactwa elektronowego podczas redukcji i tylko pod pewnymi warunkami wyniki elektrochemiczne można wykorzystać do otrzymania przybliżonych wartości energii HOMO-LUMO^{[113][114]}. Wszystkie małowczątkowe pochodne perinonu są elektroaktywne w obszarze katodowym, co pozwala uzyskać potencjał powinowactwa elektronowego i określić poziom energii LUMO. Niektóre związki z większym sprzężonym rdzeniem również wykazywały proces elektROUTLENIANIA, co umożliwia wyznaczyć poziom energii HOMO. Gdy można zarejestrować jedynie proces redukcji lub utleniania, do określenia brakującego potencjału można zastosować optyczne pasmo wzbronione. W tabeli 3 przedstawiono przykładowe potencjały utleniania (E_{ox}) i redukcji (E_{red}) oraz poziomy energetyczne HOMO i LUMO wybranych pochodnych perinonu.

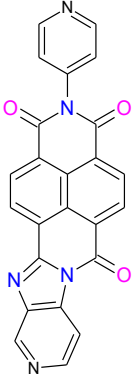
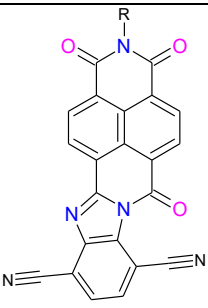
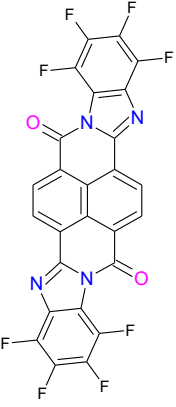
Tabela 3. Właściwości elektrochemiczne i szacunkowe energie HOMO–LUMO wybranych pochodnych perinonu.^[24]

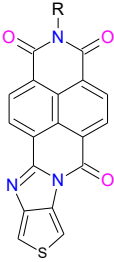
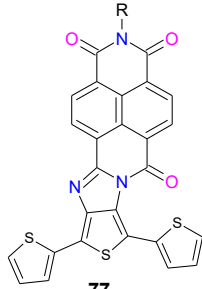
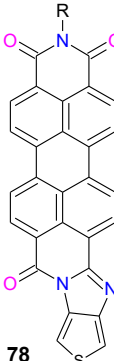
Table 3. Electrochemical properties and estimated HOMO–LUMO energies of selected perinone derivatives.^[24]

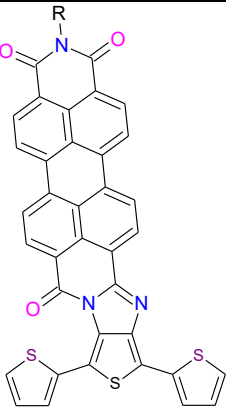
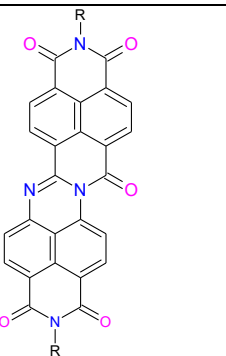
Związek	E_{red} [V]	E_{ox} [V]	HOMO [eV]	LUMO [eV]	Ref.
1	-1.03	1.40	-6.20 ^a -5.79 ^b -6.40 ^c	-3.78 ^d -2.71 ^c	[99]
2	-1.80	1.44	-6.24 ^a -5.84 ^b -6.47 ^c	-2.98 ^d -2.73 ^c	[99]
4	-1.72	1.32	-6.02 ^a -5.86 ^b -6.14 ^c	-3.06 ^d -2.73 ^c	[99]
6	-1.61	1.62	-6.06	-3.16	[99]
13	-	-0.9	-6.3	-3.9	[115]
20	-1.1	-	-5,7	-3,7	[38]
22	-1.40	-	-	-	[43]
59	-1.1	0.9	-5.21	-3.32	[88]
61	-1.13	0.66	-5.32 ^a -5.17 ^b -5.89 ^c	-3.81 ^d - 3.63 ^c	[99]
63	-1.18	1.59	-6.39 ^a -5.81 ^b -6.51 ^c	-3.62 ^d -2.55 ^c	[99]

 <p>66</p>	-1.02	-	-6.05 ^a	-3.82 ^d	[99]
<p>64</p>	-1.24	1.13	-5.31	-3.51	[99]
 <p>67</p>	-1.73	1.15	-5.76	-3.06	[99]
 <p>67a</p>	-1.71	0.96	-5.69	-3.07	[99]
 <p>68</p>	-1.62	1.59	-6.01	-3.16	[99]

 <p>69</p>	-1.74	1.01	-5.86	-3.04	[99]
 <p>70</p>	-1.71	0.94	-5.51	-3.08	[99]
 <p>71</p>	-1.67	0.76	-5.86	-3.11	[99]
 <p>72</p>	-0.95	-	-6.68 ^b	-4.00	[116]

 73	-0.88	-	-6.58 ^b	-3.90	[116]
 74	-0.95	-	-5.83 ^b	-3.79	[116]
 75	-0.87	-	-6.01 ^a	-3.92 ^d	[99]

 76	-0.65	1.39	-5.83	-3.79	[76]
 77	-0.57	1.11	-5.55	-3.87	[76]
 78	-0.76	1.88	-5.76	-3.88	[76]

 <p style="text-align: center;">79</p>	-1.07	0.54	-5.57	-3.85	[78]
 <p style="text-align: center;">80</p>	-0.83	-	-5.78	-3.85	[117]

^a wyznaczone za pomocą DPV,

^b obliczone z użyciem wyznaczonej energii przerwy energetycznej,

^c przybliżone za pomocą obliczeń,

^d wyznaczone za pomocą CV,

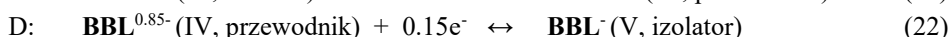
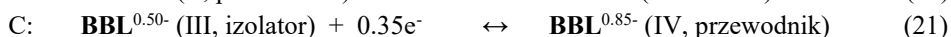
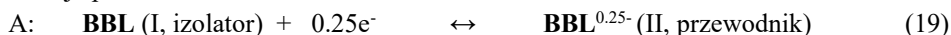
Aktywność elektrochemiczna polimerów przewodzących prąd elektryczny jest ważnym wskaźnikiem ich utleniającej lub redukcyjnej przemiany w stan przewodzący (tj. domieszkowania). Ze względu na obecność różnych heterocykli w strukturze **BBL**, elektroaktywność warstw polimerowych na elektrodach zależy silnie od pH roztworu, a także od poszczególnych jonów elektrolitu obecnych w elektrolicie.^[118] Niezależnie od wartości pH film **BBL** jest elektroaktywny, wykazując dwuetapowy proces redukcji, przy czym położenie i wysokość pików zależy od kwasowości roztworu. Można wyróżnić trzy obszary pH:

Region 1. Powyżej pH 7 (do 12) wygląd voltamperogramu zmienia się bardzo niewiele przy zmianie pH, a voltamogram pokazuje dobrze określone dwie fale.

Region 2. Pomędzy pH 7 a 4 voltamogram pokazuje słabo rozdzieloną falę dla potencjałów bardziej ujemnych, a fala główna przesuwa się w stronę potencjałów bardziej dodatnich.

Region 3. Przy pH 4 widoczna jest tylko pojedyncza fala, ale ze znacznym rozszczepieniem piku. Przy niższym pH rozszczepienie pików maleje, a fala przesuwa się w kierunku potencjałów bardziej dodatnich i dzieli się na dwie rozdzielone fale.

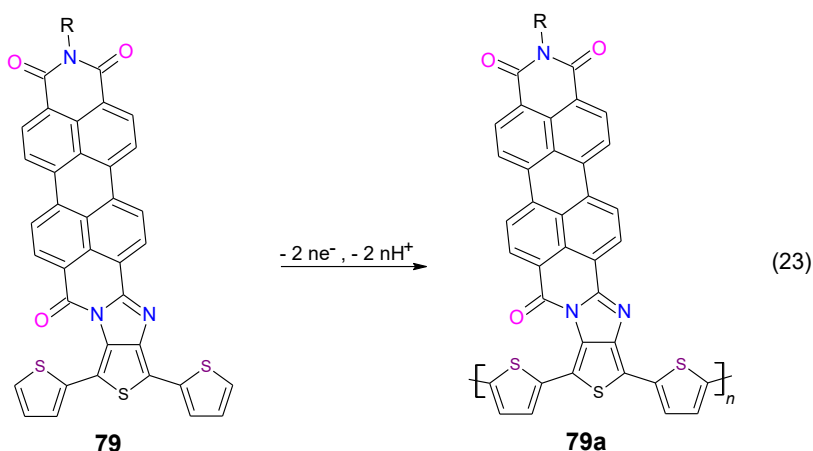
Bardziej szczegółowe badania Wilbourn Murraya^[119] pokazują, że materiał **BBL** może wykazywać zachowanie polimeru redoks i klasycznego polimeru przewodzącego, a także, że transformacja jednej cechy w drugą zależy od środowiska, w którym analizowano polimer. Zastosowanie in situ spektroelektrochemii UV-Vis, Ramana i FTIR przez Sariciftci i in.^[120] pozwoliło odkryć cztery różne i dobrze rozdzielone spektroskopowo procesy redoks podczas redukcji elektrochemicznej (domieszkowanie n) warstwy **BBL**, obejmujące pięć stanów redoks o różnej przewodności. W korelacji z danymi dotyczącymi przewodności elektrycznej in situ^[119] zaproponowano cztery reakcje procesu domieszkowania:



Całkowity ładunek bezwzględny podczas procesu redukcji określono za pomocą pomiaru kulometrycznego jako równoważny zużyciu jednego elektronu na jednostkę monomeru **BBL**, chociaż dokładne określenie ładunków biorących udział w poszczególnych etapach redukcji jest utrudnione przez nakładające się piki w CV, dlatego wartości ładunku podane w równaniach A-D należy traktować jako przybliżone.^[120] Spektroelektrochemia elektronowego rezonansu spinowego (ESR) i eksperymenty z przewodnością in situ na próbkach **BBL** pozwalają skorelować niesparowane elektrony z liczbą elektronów na jednostkę powtarzalną (electrons per repeat unit - ERU) jako funkcją elektrochemicznego potencjału domieszkowania^[107]. W stanie neutralnym nie zaobserwowano żadnych ruchliwych elektronów. Przy poziomach domieszkowania niższych niż 0,5 ERU przewodność i stężenie spinów elektronów wzrastają zgodnie, co sugeruje, że cząsteczki przewodzące mają spin 1/2. Kiedy stężenie elektronów osiąga poziom 0,5 ERU, przewodność osiąga maksimum, mimo że stężenie spinów elektronowych nie zostało jeszcze zmaksymalizowane. Maksymalna przewodność na tym poziomie domieszkowania jest zgodna z prostym przeskokiem redoks elektronów z miejsc pojedynczo zajętych do pustych, co sugerowano w pracy^[119] dla suchych warunków domieszkowania **BBL**. Polimer **BBL** posiada właściwości elektrochromowe. Widma wykonane przy potencjałach obejmujących fale voltamperometryczne wykazały wzrost i spadek absorpcji odpowiednio przy 524 i 583 nm oraz dwa niezbyt dobrze określone punkty izosbestyczne przy 375 i 550 nm. W przypadku najbardziej zredukowanej formy maksymalny pik znajduje się przy 503 nm.^[121]

Inny sposób poprawy właściwości elektrochemicznych BBL pokazali Irvin i wsp.^[122] Przygotowali trójskładnikowy roztwór **BBL**, bis(trifluorometylosulfonylo)imidu 1-etylo-3-metyloimidazoliowego (EMIBTI) i kwasu trifluorooctowego (TFA), który był jednorodny w temperaturze 90 °C. Używając ten roztwór odlano folię polimerową na odpowiednie podłoże. Otrzymane prądy były o jeden rząd wielkości wyższe w porównaniu z folią **BBL** odlaną bez EMIBTI. Skaningowe mikroskopy elektronowe wykazały znacznie zwiększoną chropowatość powierzchni i porowatość folii odlanej z roztworu trójskładnikowego w porównaniu do przypadku prostego roztworu **BBL**/TFA.

Pochodne oligotiofenu kowalencyjnie połączone z ugrupowaniami diimidowymi kwasu perylenotetrakarboksylowego wykazały obiecujące wyniki jako warstwa aktywna w organicznych urządzeniach fotowoltaicznych. Bauerle i wsp.^[78] zsyntetyzowali cząsteczkę zawierającą ugrupowania perylenemonoimidowe bezpośrednio skondensowane i sprzężone z monomerem tertiofenowym przy użyciu cyklu imidazowego **79**. Cząsteczkę tę można polimeryzować elektrochemicznie, otrzymując polimer ambipolarny (reakcja 23). Reakcję polimeryzacji pokazano na Rys. 21.

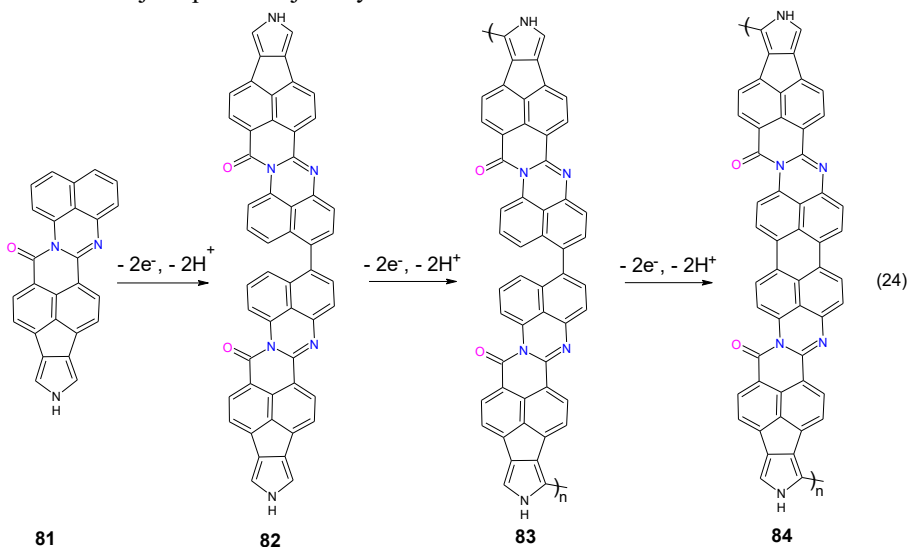


Rysunek 21. Schemat elektrochemicznej polimeryzacji pochodnej tertiofenu, peryleno-amidyno-imidu **79**.^[78]
 Figure 21. Scheme of electrochemical polymerization of the tertiofene derivative, perylene-amidino-imide **79**.^[78]

Otrzymane polimery wykazywały jednorodną morfologię i silnie przylegały do powierzchni elektrody. Cykliczna voltamperometria warstwy polimerowej wyraźnie pokazuje charakterystyczną szeroką falę redoks szkieletu politiofenowego z prądem pikowym zlokalizowanym na poziomie 0,52 V względem Fc/Fc⁺. W zakresie potencjałów ujemnych zaobserwowano jedną stabilną, niesymetryczną parę redoks odpowiedzialną za przeniesienie dwóch elektronów. Elektrochemiczny kształt cyklicznej voltamperometrii ugrupowań perylenemonoimidowych wykazał zachowanie typu redoks. Niezależnie od

grubości warstwy na elektrodzie jednostki monoimidu perylenoamidyny były elektroaktywne, co wskazuje na dobrą delokalizację ładunków na w pełni sprzężonych ugrupowaniach merowych, a także na domieszkowanie polimery typu p i n. Należy zauważyć, że w tym przypadku grupa perinonowa nie była zlokalizowana w głównym szkielecie skoniugowanego polimeru.

Stępień i inni.^[123] otrzymali hybrydową strukturę niesymetrycznego perinonu składającą się z naftalenomonoimidu i pirolu (**81**), którą wykorzystano do polimeryzacji elektrochemicznej^[124] pokazanej na Rys. 22.

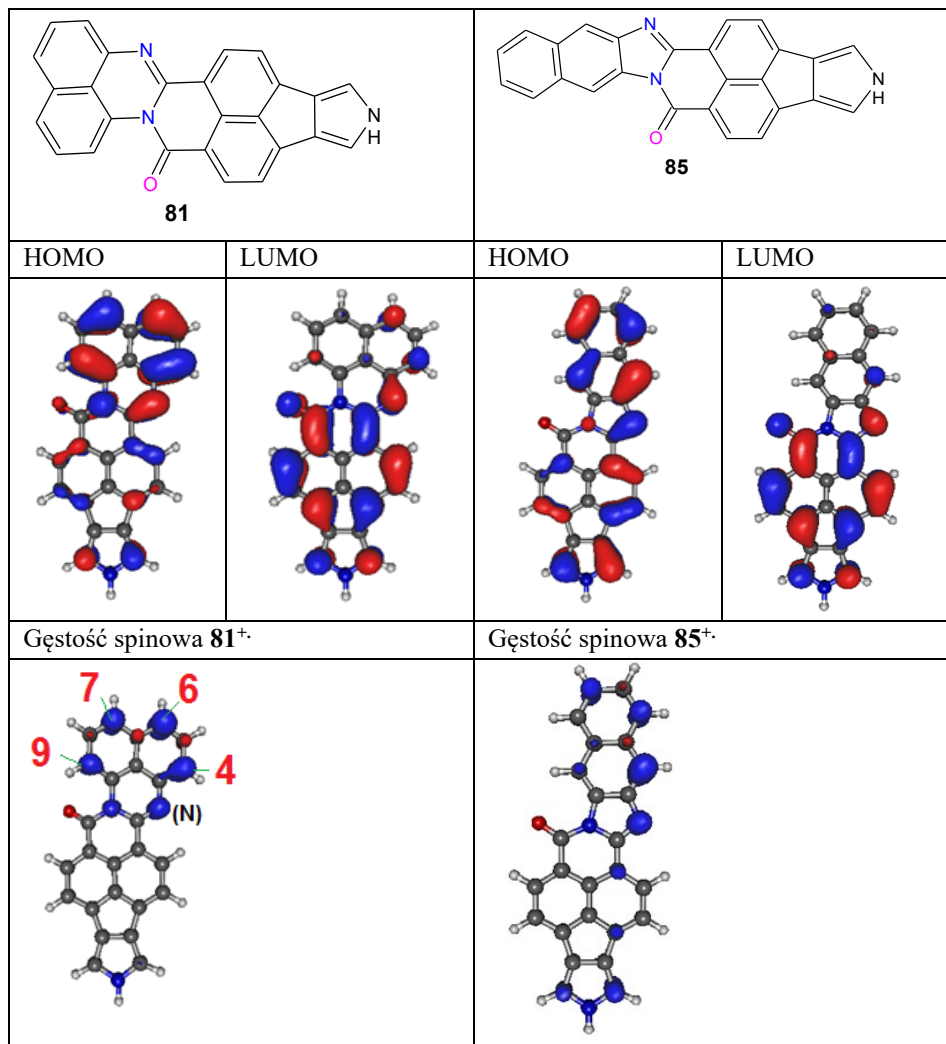


Rysunek 22. Reakcje elektrochemicznej polimeryzacji pirolu[3'',4'':2',3']indeno[6',7',1':4,5,6] izochinolino[2,1-a]perimidyny-6(2H)-jeden (**81**) w roztworze dichlorometanu.^[124]

Figure 22. Electrochemical polymerization reactions of pyrrolo[3'',4'':2',3']indeno[6',7',1':4,5,6] isoquinoline[2,1-a]perimidine-6(2H)-one (**81**) in dichloromethane solution.^[124]

Płaski monomer (**81**) zawierający dwa segmenty, bloki pirolu (donora) i perymidyny (akceptora), był zdolny do dwukierunkowego sprzęgania i tworzenia usieciowanego, w pełni sprzężonego polimeru. Zaskakującym procesem na tym schemacie reakcji jest to, że pierwszym etapem było połączenie dwóch cząsteczek w części odciągającej elektrony, a nie w części będącej donorem elektronów, jak to zwykle ma miejsce w przypadku monomerów donorowo-akceptorowych. Należy zauważyć, że reakcja ta nie zachodzi dla nafto[2',3':4,5]imidazo[2,1-a]pirolu[3',4':2,3]indeno[6,7,1-def]izochinolin-6(2H)-on (**85**), w którym występuje pięcioczłonowy pierścień imidazolowy, natomiast występuje tylko w przypadku sześcioczłonowych pochodnych perymidyny. Można by się spodziewać, że orbital HOMO będzie zlokalizowany w części akceptorowej cząsteczki, czyli na pierścieniu pirolowym, który charakteryzuje się niskim potencjałem joniza-

cyjnym, ale obliczenia DFT przesunęły jego lokalizację na część perymidynową cząsteczki, jak pokazano na Rys. 23.

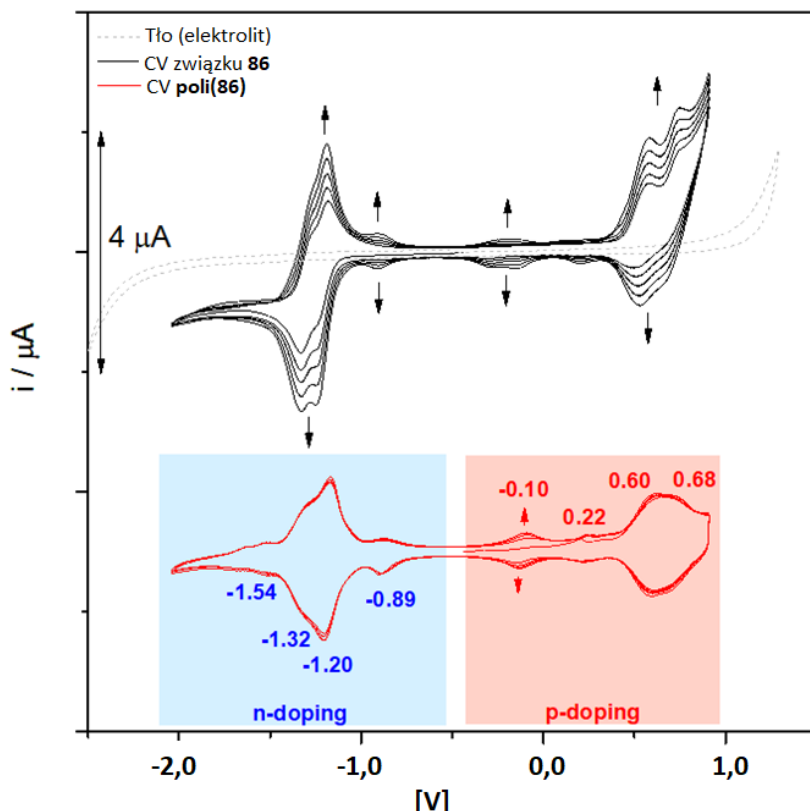


Rysunek 23. Struktury cząsteczek **81** i **85**, położenie orbitali HOMO i LUMO oraz gęstości spinowe
 Figure 23. Structures of molecules **81** and **85**, positions of HOMO and LUMO orbitals and spin densities

Orbital LUMO cząsteczki **81** został zlokalizowany na jednostce izochinolino[2,1-a]perimidyny i sąsiednim pierścieniu, natomiast w związku **85** został zdelokalizowany praktycznie w całej cząsteczce. Największa gęstość spinu w formach rodnikowo-kationowych monomeru **81** była zlokalizowana na jednostce perymidyny w pozycjach 4, 6, 7 i 9 oraz przy atomach azotu, podczas gdy ponownie w **85** była ona zdelokalizowana

po całej cząsteczce. Najniższy potencjał utleniania (i energie HOMO) cząsteczki **81** wynosił +0,38 V (-5,40 eV), a na elektrodzie osadzał się stabilny produkt stały. W przypadku związku odniesienia **85** potencjał pierwszego etapu utleniania został przesunięty do znacznie wyższych potencjałów do wartości +0,72 V bez osadzania się filmu. Otrzymana folia polimerowa otrzymana z monomeru **81** ma charakter bipolarny z bardzo dużym (ponad 1,5 V) i bardzo stabilnym przewodzącym obszarem domieszkowania typu n, charakteryzującym się typowym kształtem klasycznego polimeru przewodzącego. Początek redukcji był bardzo niski, umiejscowiony nieco powyżej -0,2 V, ale zakresy domieszkowania p i n nie są wyraźnie rozdzielone, co sugeruje, że nie istnieje stabilny stan neutralny lub fakt, że elektrochemiczne pasmo wzbronione jest bardzo wąskie, poniżej 0,2 V. Zatem należy stwierdzić, że jest to pierwszy polimer n-przewodzący otrzymany elektrochemicznie w typowym procesie elektROUTLENIANIA^[123].

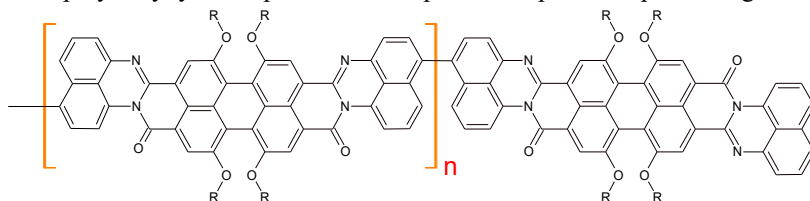
Cząsteczka **81** ma jeden układ perimidyny w swojej strukturze natomiast związek 3,4:9,10-bis(1,8-naftopirymidyno)-1,6,7,12-tetrakis(1,1,3,3-tetrametylobutylofenoksy) perylen (**86**) posiada 2 takie układy. Janasik i wsp.^[125] pokazali, że związek **86** utlenia się nieodwracalnie w dwóch etapach przy potencjałach 0,66 V i 0,85 V. W kolejnych cyklach utleniania, po osiągnięciu drugiego etapu, zaobserwowano nowe odwracalne stany redoks powstające przy -0,10 i 0,22 V, przy potencjałach niższych niż utlenianie monomeru (rys. 2 b), co wskazuje na tworzenie się przewodzącej warstwy polimeru. Przebieg tego procesu pokazano na Rys. 24.



Rysunek 24. Cykliczne krzywe voltametryczne pokazujące tworzenie się materiału przewodzącego na powierzchni elektrody roboczej w trakcie elektrochemicznego utleniania **86** (czarne linie). Czerwona linia przedstawia odpowiedź prądową przypisaną reakcjom utleniania i redukcji **poly(86)** oznaczonymi odpowiednimi potencjałami

Figure 24. Cyclic voltammetric curves showing the formation of conductive material on the surface of the working electrode during electrochemical oxidation of **86** (black lines). The red line in shows the current response assigned to the **poly(86)** oxidation and reduction reactions marked with the appropriate potentials.

Polimer **poly(86)** otrzymano w wyniku reakcji elektrochemicznej polimeryzacji jednostek perymidyny, co doprowadziło do powstania polimeru pokazanego na Rys. 25.

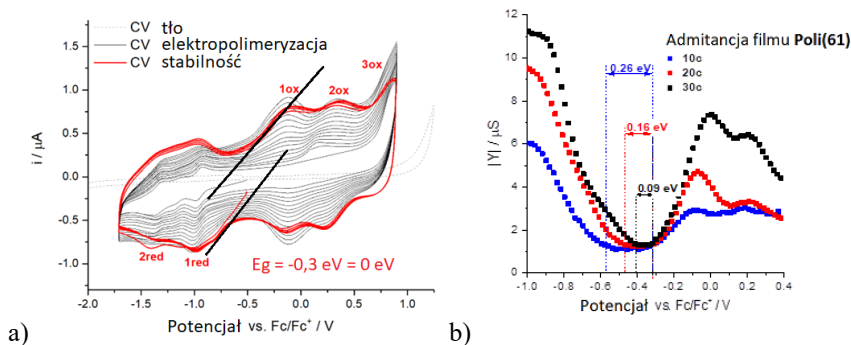


Rysunek 25. Proponowana struktura polimeru **poly(86)**

Figure 25. Proposed structure of the **poly(86)** polymer

Struktura tego polimeru jest podobna do **BBB** gdyż preferowane połączenia monomerów skierowane są na pozycje 3 i 4 układu perymidyny. Połączenia w pozycji 1 i 6 są zablokowane poprzez zawadę steryczną dużych podstawników alkoksylowych. Polimer jest trwały i posiada ciekawe właściwości elektrochromowe. Pomiary przewodnictwa warstwy polimerowej metodą impedancji elektrochemicznej wykazały, że w zakresie potencjałów od $-0,9$ V do $-0,1$ V, obejmującym stan początkowy, polimer jest nieprzewodzący. Natomiast w wyniku dalszej polaryzacji anodowej, pokonując kolejne piki utleniania przy potencjałach $-0,1$ V, $0,2$ V, $0,7$ V i dalej, polimer zyskuje wyraźną przewodność. Z kolei polaryzacja katodowa polimeru tworzy wyraźnie wysoki stan przewodzenia. Autorzy wykazali, że domieszkowanie typu n okazało się bardziej skuteczne z powodu stabilnej akumulacji ładunku w jednostkach perylen-diperymidyna, chociaż zwykle bardziej stabilne jest domieszkowanie typu p. Trzeba też dodać, że w przeciwieństwie do polimeru **BBB**, który jest n-domieszkowalny ten jest ambipolarny.

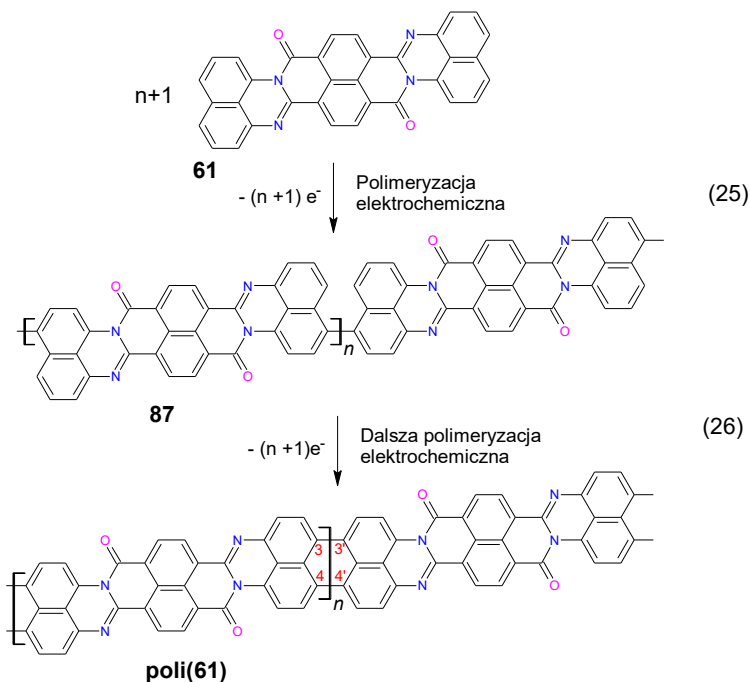
Podobną strukturę chemiczną ma cząsteczka **61**, która ma nieco większą koniugację od **1** ze względu na obecność dwóch elementów naftyloyowych zamiast fenyloyowych. Polimeryzuje ona podobnie łatwo jak **86** jednak brak dużych podstawników alkoksylowych powoduje, że otrzymany polimer ma finalną strukturę podobną do **BBL**^[126]. Na Rys. 26 pokazano proces polimeryzacji **61** (krzywe czarne), oraz CV finalnego polimeru [**poli(61)**] (krzywe czerwone).



Rysunek 26. a) CV zarejestrowane podczas elektropolimeryzacji **61** (krzywe CV czarne) oraz otrzymanego **poli(61)** (krzywe czerwone) na elektrodzie Pt w roztworze $23 \mu\text{M}$, w $0,1$ M Bu₄NBF₄/DCM przy szybkości skanowania $0,1 \text{ V s}^{-1}$; b) Admitancja warstw **Pol(61)** osadzonych po 10, 20 i 30 cyklach CV, obliczenia wykonano dla punktów o częstotliwości 1 Hz . Wartości energii HOMO i LUMO wyznaczono graficznie poprzez przecięcie linii tła z linią trendu utleniania oraz redukcji

Figure 26. a) CV recorded during electropolymerization of **61** (black CV curves) and the obtained **poly(61)** (red curves) on a Pt electrode in a $23 \mu\text{M}$ solution in 0.1 M Bu₄NBF₄/DCM at a scanning speed of 0.1 V s^{-1} ; b) Admittance of poly(61) layers deposited after 10, 20 and 30 CV cycles, calculations were performed for points with a frequency of 1 Hz . The HOMO and LUMO energy values were determined graphically by crossing the background line with the oxidation and reduction trend line

Wartość pasma zabronionego uzyskana z pomiarów CV okazała się mniejsza od zera (patrz Rys. 26a), jednak pomiary wykonane metodą impedancji faradajowskiej dały wynik 0,09 V, który jest obecnie najniższą wartością E_g znaną z literatury. Na Rys. 26b pokazano sposób wyznaczenia tej wartości dla warstwy **poli(61)** otrzymanej po 30 cyklach woltametrycznych. Podobnie jak **poli(86)** polimer otrzymany z monomeru 61 jest ambipolarny, a jego prawdopodobny mechanizm otrzymywania pokazano na Rys. 27.



Rysunek 27. Mechanizm polimeryzacji elektrochemicznej **61**
 Figure 27. Mechanism of electrochemical polymerization **61**

Polimeryzacja **61** przechodzi przez pośrednią formę polimeru, w którym mery **61** połączone są pojedynczymi wiązaniami, dającymi podobną strukturę jak **poli(86)** (reakcja 25), a następnie ulegają dalszemu utlenieniu i połączeniu drugim wiązaniem zamykając strukturę dwóch pierścieni naftalenowych do wysoce skoniugowanej struktury perylenowej (reakcja 26). Powstaje polimer drabinkowy będący analogiem **BBL**, jednak jego zakres elektroaktywności jest znacznie rozszerzony w kierunku potencjałów dodatnich.

3. ZASTOSOWANIE PERINONÓW W ELEKTRONICE ORGANICZNEJ

Cząsteczki perinonów oraz polimery **BBL** lub **BBB** to organiczne półprzewodniki o bardzo wysokiej fotostabilności i termostabilności, co jest potencjalnie przydatne w zastosowaniach w elektronice organicznej. Rozwój pochodnych perinonu był dotychczas

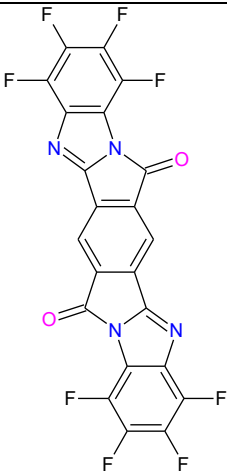
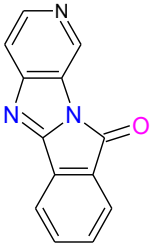
ograniczony przez ich bardzo ograniczoną rozpuszczalność w zwykłych rozpuszczalnikach organicznych, co utrudniało ich modyfikację i przesunięcie ich absorpcji na dłuższe długości fal absorpcji. Należy podkreślić, że w pierwszym organicznym cienkowarstwowym ogniwie słonecznym o sprawności konwersji energii wynoszącej 0,95% zastosowano **1**, co stanowiło istotny przełom i zapoczątkowało historię organicznych ogniw słonecznych^[127]. W 2000 r. wydajność ta została ponad dwukrotnie zwiększona poprzez wprowadzenie warstwy blokującej ekscytyny, umieszczonej pomiędzy fotoaktywnymi warstwami organicznymi a metalową katodą w ogniwie słonecznym^[128]. Wydajność organicznych urządzeń elektronicznych jest ściśle powiązana z mikrostrukturą molekularnej warstwy aktywnej i wpływają na nie takie czynniki, jak rozpuszczalność materiału^[129], stosunek donor/akceptor^[130], wygrzewanie termiczne/rozpuszczalnik^[131], skuteczność separacji ładunków^[132], agregacje aktywnych cząsteczek^{[133][134]} i zastosowanie dodatków^[135]. Cząsteczki o dużych, płaskich strukturach mają tendencję do tworzenia silnej agregacji i nadmiernie dużych domen (do $\approx 1 \mu\text{m}$) w heterozłączowych ogniwach słonecznych w masie, co jest szkodliwe dla wydajności organicznych ogniw słonecznych. Zmniejszenie agregacji międzycząsteczkowej i rozmiaru domeny można osiągnąć poprzez zastosowanie cząsteczek o skręconych strukturach^[136]. Jednakże skręcone struktury generalnie prowadzą do niskiej krystaliczności i słabej zdolności transportu elektronów^[137]. Wysoka ruchliwość elektronów jest jednym z głównych wymagań stawianych materiałom organicznym w tranzystorach organicznych i innych urządzeniach organicznych, ponieważ pozwalają one na podtrzymywanie dużych prądów elektronicznych i zapewniają dużą modulację prądu. Dlatego wiele wysiłku włożono w znalezienie nowych materiałów o dużej ruchliwości ładunków, w szczególności elektronów.

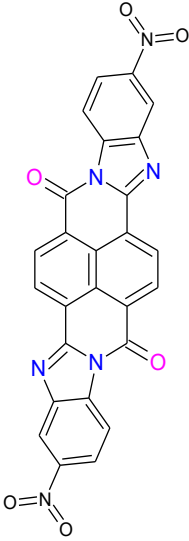
Perinony na ogół działają jako półprzewodniki typu n, ponieważ są w stanie tworzyć stabilne aniony rodnikowe, dlatego zastosowano je w pierwszym cienkowarstwowym ogniwie słonecznym.^[127] Podstawowe właściwości fizykochemiczne półprzewodników organicznych obejmują wydajność kwantową fluorescencji (Φ_F), czas życia (τ), pasmo wzbronione (E_g) i ruchliwość ładunku (μ). Parametry te zestawiono w Tabeli 4.

Tabela 4. Wydajność kwantowa fluorescencji (Φ_F), czas życia (τ), pasmo wzbronione (E_g) i ruchliwość ładunku wybranych pochodnych (μ).^[24]

Table 4. Fluorescence quantum yield (Φ_F), lifetime (τ), band gap (E_g) and charge mobility of selected derivatives (μ).^[24]

Cząsteczka	Φ_F	τ [ms]	E_g (eV)	Ruchliwość μ [$\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$]	Ref.
1	0.02	4.9	2.01	0.005 ^a	[99]
2	0.04	5.1	2.86	-	[99]
3	-	-	1.61	0.0013	[76]
	-	-	1.56	-	[78]

4	0.71	11.1	2.8	-	[99]
20	-	-	2.0	1.6×10^{-5}	[38]
	-	-	2.0	0.0013 ^f	[39]
22a R = nonylfenol	0.9				[138]
61	_b	_b	1.51	-	[99]
				0.05	[139]
63	0.02	2.7	2.19	-	[99]
 <p>63a</p>	0.11	3.6	2.23	0.027 ^e	[99]
72	0.65	-3.90	2.53	0.0021	[116]
73	0.81	-4.00	2.68	0.0016	[116]
74	0.45	-3.90	2.68	0.0016	[116]
75	0.11	4.0	2.09	0.0013 ^e	[99]
76	-	-	2.04	0.35	[76]
77	-	-	1.68	3.5×10^{-4}	[76]
78	-	-	1.88	0.15	[76]
80	-5.57	-3.85	1.72	0.05	[117]
 <p>88</p>	0.58	19.4	3.05	-	[99]

 <p style="text-align: center;">89</p>	0.51	3.5	2.10	0.0013 ^e	[99]
--	------	-----	------	---------------------	------

^a zmierzono w tranzystorze polowym,

^b nie wyznaczono z powodu słabej rozpuszczalności.

Zmierzone wartości ruchliwości zależą od wielu czynników, takich jak konfiguracja układu pomiarowego, pomiar w warunkach obojętnych lub atmosferycznych, rodzaj podstawnika R w cząsteczce oraz obróbka temperaturowa. Dla większości pochodnych perinonu wartości ruchliwości były rzędu 10^{-3} - 10^{-5} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Na uwagę zasługują 2 związki **76** i **78**, dla których ruchliwość wzrasta odpowiednio do 0,35 i 0,15 $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$. Znacznie niższą ruchliwość, rzędu 0,15 do 10^{-4} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$, rejestruje się dla podobnych cząsteczek **77** i **3**, które różnią się od płaskich cząsteczek **76** i **78** obecnością ugrupowania tertiofenu. W tym przypadku szkielet oligotiofenu zmniejsza wydajność elektryczną obu cząsteczek z powodu zniekształceń szkieletu. Należy zauważyć, że różne podstawniki alkilowe regulują ruchliwość i rozpuszczalność cząsteczek, ale mają znikomą wpływ na właściwości redoks. Morfologia filmu i orientacja cząstek to kolejny ważny czynnik, który ma duży wpływ na ruchliwość ładunku w warstwie. Optymalna orientacja dla wydajnego transportu ładunku pomiędzy elektrodą źródłową i drenową zależy od tego, jakie π -skoniugowane płaszczyzny perinonów są ustawione prostopadłe do powierzchni podłoża dielektryka.

Neutralny **BBL** ma optycznie określoną przerwę wzbronioną półprzewodnika wynoszącą 1,8 eV, wystarczającą do zablokowania przepływu prądu stałego (przewodnictwo w zakresie 10^{-14} do 10^{-12} S/cm). Wykazuje również duże nieliniowe właściwości optyczne^[140] oraz dobre fotoprzewodnictwo.^{[141][142][143]} Stwierdzono, że ruchliwość elektronów w wyniku efektu polowego wynosi aż 5×10^{-4} $\text{cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ w cienkim filmie **BBL**, gdy warstwy tranzystorowe wytwarzane są metodą rozwirowania^[144].

Stwierdzono, że ruchliwość elektronów, zmierzona metodą polową w cienkich warstwach **BBL**, różni się silnie w zależności od zastosowanej metody wytwarzania cenniejszej warstwy z roztworu. Wysoce wydajne uporządkowanie międzyłańcuchowe, dzięki oddziaływaniom π - π tego skoniugowanego polimeru drabinkowego, jest przyczyną wyższej ruchliwości elektronów. Można je ulepszyć w przetwarzaniu cienkowsarstwowym dzięki kontroli morfologii cienkich warstw i czystości materiału^[145]. Wpływ warunków przetwarzania na charakterystykę n-kanalowego tranzystora polowego (FET) warstw **BBL** przedstawiono w tabeli 5.

Tabela 5. Charakterystyka n-Kanału FET dla wybranych warstw **BBL**.^[24]
Table 5. n-Channel FET characteristics for selected **BBL** layers.^[24]

Polimer	Sposób procesowania	Warstwa buforowa	Ruchliwość, μ_e , [cm ² V ⁻¹ s ⁻¹]	Ion/Iof	Próg napięcia [V]	Ref.
BBL	MSA (0.8 wt. - %)	-	1.4 - 5,0 x 10 ⁻⁴	30-150	-5	[145]
BBL	MSA, FA ^a (5:1 v/v), (0.7 wt. - %)	-	2.4 x 10 ⁻⁵	8-30	-20	[145]
BBL	FeCl ₃ , NM ^b (0.1 wt. - %)	-	9 x 10 ⁻⁶	<10	-5	[145]
BBL	AlCl ₃ , NM ^b (n/a)	-	4 x 10 ⁻⁶	2-50	n/a	[146]
BBL	GaCl ₃ , NM ^b (n/a)	-	1 x 10 ⁻⁶	2-30	n/a	[146]
BBL	MSA	-	6.2 x 10 ⁻⁴	10 ³	36.5	[147]
BBL	MSA	-	8.0 x 10 ⁻⁴	10 ⁴		[148]
BBL	Nanobelt network	-	5 - 7x10 ⁻³	1x10 ⁴	11.9	[149]
BBL	MSA, (0.8 wt. - %)	Polistyren	2.2x10 ⁻²	>10 ⁴	10.93	[150]
BBL	MSA	-	3.6x10 ⁻⁴	>10 ³	~35	[151]
BBL	MSA	Polistyren	1.8x10 ⁻²	>10 ³	~35	[151]

BBL	MSA	Benzocyklobuten	1.6×10^{-2}	$>10^3$	~ 35	[151]
BBL	MSA	Kopolimer Etyleno - norbornenowy	2.0×10^{-2}	$>10^3$	~ 35	[151]
BBL	MSA	Polichlorek winylu	$5.2 - 5.8$ $\times 10^{-4}$	$>10^3$	~ 35	[151]
BBL	MSA	Poli(vinylokarbazol)	$5.2 - 5.8$ $\times 10^{-4}$	$>10^3$	~ 35	[151]
BBL	MSA	Poli(tiazolotiazol)	7.8×10^{-3}	10^3	10.1	[152]
BBL	MSA	Poli(benzobistiazol- alt-3-oktylkwater- tertiofen)	5.1×10^{-3}	10^3	4.3	[152]
BBL	MSA ^c	1,1,1,3,3,3- heksametylodydisilazan	0.1	$2 \times$ 10^3	10	[55]
BBB		1,1,1,3,3,3- heksametylodydisilazan	10^{-6}	$>10^4$	-	[55]
BBB	MSA, (0.8 wt. - %)	Polistyren	1.75×10^{-3}	$>10^4$	14.21	[150]
BBL/BBB blend	MSA	1,1,1,3,3,3- heksametylodydisilazan	10^{-5}	$>10^4$	-	[55]
BBL/PTQ^d blend	MSA	-	1.0×10^{-3}	200	-	[148]
BBL/POT^e blend		-	8.0×10^{-4}	200	-	[148]

^a Kwas mrówkowy,

^b Nitrometan,

^c Wgrzewane przy 100 -125 °C, 10-30 min.

^d PTQ - poli[(tiofeno-2,5-diył)-alt-(2,3-diheptylochinoksalino-5,8-diył)],

^e POT - poli(10-heksylfenoksazyńo-3,7-diył-alt-3-hexylo-2,5-tiofen).

Wewnętrzna ruchliwość elektronów w cienkich warstwach **BBL** zależy w dużym stopniu od metod przetwarzania roztworu. W przypadku warstw **BBL** przygotowanych przy użyciu kwasów Lewisa ruchliwość była niska, najprawdopodobniej ze względu na amorficzny charakter materiałów. W normalnych warunkach pracy skoniugowany polimer na styku półprzewodnik/elektroda ulega utlenieniu lub redukcji podczas wstrzykiwania ładunku. Transport ładunku odbywa się poprzez „przeskakiwanie” polaronów lub bipolaronów z jednej cząsteczki na drugą. Obecność jonów w folii **BBL** pozwala na domieszkowanie elektrochemiczne. W rezultacie pomiędzy dwiema elektrodami drenem i źródłem, powstaje silnie domieszkowany kanał, co skutkuje wysokimi prądami dren-źródło. Obecność zarówno dodatnich, jak i ujemnych jonów ruchomych w filmie **BBL** umożliwia indukowane polem

domieszkowanie n i p. W rezultacie otrzymuje się urządzenie z ambipolarną modulacją bramkową^[146].

Wydajność przetwarzanych z roztworów n-kanałowych polimerowych tranzystorach polowych ruchliwość elektronów i stabilność elektryczną można znacznie poprawić poprzez zastosowanie odpowiedniej polimerowej dielektrycznej warstwy buforowej. Warstwa ta nie tylko zwiększa mobilność ładunku w tranzystorze polowym, ale także stabilizuje właściwości elektryczne^[152]. Należy jednak zaznaczyć, że ruchliwość elektronów maleje wykładniczo wraz ze wzrostem stałej dielektrycznej warstwy buforowej^[151]. Z porównania uzyskanych wyników doświadczalnych dla **BBB** wynika, że wyższe wartości ruchliwości uzyskuje się dla polimeru drabinkowego **BBL**. Zwiększona mobilność elektronów w wyniku efektu polowego i lepsza ogólna wydajność tranzystorów w **BBL** są zgodne z ogólnie większą delokalizacją elektronów, mniejszym optycznym pasmem wzbronionym, płaską strukturą łańcucha, bliższymi międzycząsteczkowymi interakcjami p i zwiększoną krystalicznością^{[147][153]}. Obliczenia DFT wskazują, że oba polimery mają chmury elektronowe orbitalu LUMO stanu podstawowego rozciągnięte wzdłuż szkieletu, ale orbitale **BBL** są bardziej zdelokalizowane, podczas gdy w **BBB** występują obszary o bardzo małej gęstości elektronowej ze względu na obecność wiązania pojedynczego w strukturze polimeru^[150]. Główną różnicą między tymi dwoma polimerami była morfologia; rozwirowywane lub odlewane z roztworów MSA warstwy **BBL** były półkrystaliczne, natomiast folie **BBB** były całkowicie amorficzne^[55].

Binarne mieszanki półprzewodników ze sprzężonych polimerów donora i akceptora, **BBL**/PTQ i **BBL**/POT, wykazywały morfologię z rozdziałem faz z domenami w skali długości od 50 do 300 nm. Ambipolarny transport ładunku zaobserwowano w mieszankach **BBL**/PTQ z zawartością ponad 90% wag. PTQ. Brak ambipolarnego transportu ładunku w większości składu mieszanki binarnej pokazuje, że morfologia cienkowarstwowa i dynamika rozdziału faz mają kluczowe znaczenie dla obserwacji ambipolarnego transportu ładunku w mieszankach półprzewodników polimerowych. Sieci przenikające się i dwuciągłe wydają się być niezbędne do transportu ładunków ambipolarnych^[148].

Bornoz i inni^[154] przygotowali cienkowarstwową fotoelektrodę za pomocą dwóch różnych technik osadzania: powlekania zanurzeniowego z roztworu **BBL** w MSA^[91] i osadzania natryskowego wodnej dyspersji nanowłókien **BBL**^{[149][155]}. Fotoanody wykorzystano do fotoutleniania wody w roztworach kwaśnych. Wyniki wykazały silną zależność gęstości fotoprądu od morfologii warstwy, co jest zgodne z ograniczeniem transportu stanu wzbudzonego do bezpośredniego złącza półprzewodnik-ciecz. Obie warstwy wykazują jednorodne pokrycie powierzchni elektrody, film uzyskany metodą powlekania zanurzeniowego wykazuje stosunkowo gładką powierzchnię o wielkości podobnej do znajdującej się pod spodem elektrody z tlenku cyny domieszkowanej fluorem, natomiast powłoka powlekana natryskowo ma wielkość domen mniejszą od 20 nm i wyższą chropowatość ze względu na sieć łączącą utworzoną z dyspersji nanowłókna. Elektroda powlekana natryskowo wykazywała gęstość fotoprądu w obszarze plateau (od

+1,0 - 1,3 V v.RHE), 6,5 razy większą niż warstwa powlekana zanurzeniowo. Stwierdzono, że gęstość fotoprądu utleniania wody wzrasta wraz ze wzrostem pH i nie znaleziono żadnych dowodów na utlenianie polimeru w czasie badania rzędu godzin z gołymi filmami **BBL**. Był to pierwszy przykład zastosowania półprzewodnika organicznego π -sprzężonego do bezpośredniego utleniania wody za pomocą energii słonecznej^[154].

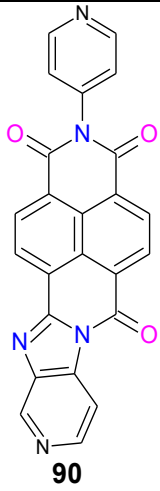
4. ZASTOSOWANIA W FOTOWOLTAICE

Niskie koszty produkcji, wysokie współczynniki ekstynkcji i wysokie powinowactwo elektronowe sprawiają, że perinony są idealnymi kandydatami na akceptory w fotowoltaice organicznej (organic photovoltaics OPV). Należy zauważyć, że koncepcję heterozłączowych organicznych ogniw słonecznych opracował Tang w 1985 roku^[127]. Niestety ten typ architektury ogniw osiąga sprawność konwersji mocy zaledwie prawie 1%, dlatego jest stosowany w większości przypadków w heterozłączu masowym (bulk heterojunction BHJ). W fotowoltaicznych ogniwach słonecznych BHJ niezbędna jest odpowiednia rozpuszczalność zarówno związków donora, jak i akceptora w powszechnych rozpuszczalnikach organicznych. Ze względu na niską rozpuszczalność pochodnych perinonu ich zastosowanie w tego typu ogniwach słonecznych jest dość ograniczone. Wybrane przykłady zebrano w Tabeli 6.

Tabela 6. Dane fizykochemiczne ogniw fotowoltaicznych z zastosowaniem pochodnych perinonu.^[24]

Table 6. Physicochemical data of photovoltaic cells using perinone derivatives.^[24]

Perinon	Donor	J _{sc} [mA/cm ²]	V _{oc} [V]	FF	PCE [%]	Ref.
1	CuPc ^c	2.3	0.45	0.65	1	[127]
1	ZnPc ^a	2.11	0.5	0.51	0.54	[156]
13	PTB7 ^b	3.6	0.82	0.4	1.2	[115]
26a	ZnPc	4,9	0.48	0.56	1.3	[157]
	CuPc	3.66	0.4	-	0.93	[158]
59	PCBM, 1:1	0.60	0.82	0.253	0.125	[88]
	PCBM, 1:2	0.55	1.21	0.267	0.178	
	PCBM, 1:3	0.60	4.00	0.254	0.612	
	PCBM, 1:4	0.55	4.46	0.271	0.666	

	C60/DCV5T ^e -MeC60	12.5	0.96	0.657	7.9	[159]
BBL	PPV	1.2	1.2	0.41 - 0.43	0.7 - 1.2	[142]
		0.182	0.54	0.47	4.6 ^f	[160]
BBL	MEH-PPV	0.144	0.62	0.41	3.7 ^{e1}	[160]
BBL	P3OT	-	0.9	0.023	0.2	[161]

^a Ftalocyjanina Cynku

^b (poli[[4,8-bis((2-etyloheksyl)oxy)benzo[1,2-b:4,5-b']ditiufen-2,6-diyli][3-fluoro-2-(2-etyloheksylo)-karbonylo]tieno[3,4-b]tio-fenediyli]).

^c Ftalocyjanina Miedzi,

^d Nałożono dodatkową warstwę batokuproiny.

^e 2,2':5',2'':5'',2''':5''',2''''-quinquetio-feno-5,5''''-diyl)bis(metanilyliden))dimalononitryl.

^f temperatura wygrzewania 100 °C.

W przypadku konfiguracji typu BHJ istotne są odpowiednie rozpuszczalności zarówno związków donora, jak i akceptora w powszechnie stosowanych rozpuszczalnikach organicznych. W rozdziale synteza wykazano, że płaskie struktury pochodnych perinonu są zazwyczaj trudne do rozpuszczenia w typowych rozpuszczalnikach. Pokazano także wysiłki syntetyków zmierzające do modyfikacji ich struktury w celu poprawy rozpuszczalności. Na uwagę zasługują prace Menke i wsp.,^[115] którzy do rusztowania tryptyceniowego dołączyli trzy jednostki arolynoimidazolu w celu wytworzenia rozpuszczalnych akceptorów, co wykazało efektywność konwersji mocy na poziomie 3,2%^[162]. Jednakże w tym przypadku te sztywne, gwiazdziste związki pochodnych perinonu nie są w stanie skutecznie się upakować, co z jednej strony korzystnie zwiększa rozpuszczalność, ale jednocześnie zmniejsza gęstość jednostek układających się w π -stosy, w powstałej warstwie po obróbce, utrudniając transport ładunku przez warstwę fotoaktywną, co prowadzi do zmniejszenia współczynnika wypełnienia. Najwyższą sprawność ogniwa słonecznego, wynoszącą 7,9%, uzyskano dla

asymetrycznej pochodnej perinonu **90**^[159]. Architektura urządzenia była strukturą typu n-i-p, opartą na hybrydowym heterozłączeniu planarno-masowym C60/2,2'-Bis(2,2-dicyjanowinylo)-quinquetiofen (DCV5T)-Me:C60.

UWAGI KOŃCOWE

Perinon był jednym z pierwszych barwników syntetycznych, które zastosowano w elektronice organicznej już 35 lat temu^[127]. Jednak w kolejnych latach nie był intensywnie badany ze względu na słabą rozpuszczalność. Odkrycie rozpuszczalnych kompleksów koordynacyjnych kwasu Lewisa w polimerze **BBL** przez Jenekhe Group^{[163][164]} zintensyfikowało badania nad zastosowaniem tej grupy związków w elektronice^{[55][152][160]}, i elektrochromizmie^[121]. W ostatnich latach nastąpił znaczny postęp w syntezie rozpuszczalnych pochodnych perinonu, poprzez modyfikację rdzenia naftalenowego lub perylenowego poprzez podstawienie grupami alkilowymi^[43] lub fenyloksyloowymi^[46]. Pochodne perinonu mają wiele zalet, które są ważne w zastosowaniach elektroniki organicznej, ponieważ są bardzo stabilne fotochemicznie i mają wysoką ruchliwość ładunku. Możliwa jest także łatwa modyfikacja szerokości pasma wzbronionego. Z tego powodu mogą być interesującym materiałem do produkcji tranzystorów organicznych, fotowoltaiki i diod elektroluminescencyjnych.

PODZIĘKOWANIE

Wsparcie finansowe zapewniło Narodowe Centrum Nauki - Projekt Numer 2021/41/B/ST5/03221.

Dedykacja

Praca dedykowana prof. dr. hab. Zbigniewowi Galusowi z okazji 90-tej rocznicy urodzin jako uznanie jego niezwykłych dokonań w dziedzinie nauk elektrochemicznych i elektroanalizy. Osobiście wyrażam wdzięczność za wieloletnią pomoc w mojej karierze naukowej, począwszy od doktoratu, którego był życzliwym recenzentem, poprzez habilitację, której patronował na Wydziale Chemicznym Uniwersytetu Warszawskiego, do przyjęcia do Polskiej Akademii Nauk, gdzie był głównym inicjatorem. Poza tym chciałbym podziękować za wieloletnią przyjaźń i życzliwość w kontaktach naukowych i osobistych.

PIŚMIENICTWO CYTOWANE

- [1] T. Hasegawa, *Advances in Device Fabrication Scale-up Methods*, Elsevier Ltd., **2019**.
- [2] John R. Reynolds, Barry C. Thompson, Terje A. Skotheim, *Handbook of Conducting Polymers - Fourth Ed.*, CRC Press, **2019**.
- [3] B. Cirera, A. Sánchez-Grande, B. de la Torre, J. Santos, S. Edalatmanesh, E. Rodríguez-Sánchez, K. Lauwaet, B. Mallada, R. Zbořil, R. Miranda, O. Gröning, P. Jelínek, N. Martín, D. Ecija, *Nat. Nanotechnol.* **2020**, *15*, 437.
- [4] H. Peng, X. Sun, W. Weng, X. Fang, *Polymer Materials for Energy and Electronic Applications*, Elsevier Inc., **2017**.
- [5] G. Bottari, G. De Torre, D. M. and T. T. Guldi, *Chem. Rev.* **2010**, *110*, 6768.
- [6] J. Jiang, *Functional Phthalocyanine Molecular Materials, Structure and Bonding Series No 135*, Springer, **2015**.
- [7] T. Lei, J. Wang, J. Pei, *Acc. Chem. Res.* **2014**, *47*, 1117.
- [8] N. Gaboriaud-Kolar, S. Nam, A. L. Skaltsounis, *A Colorful History: The Evolution of Indigoids.*, Springer, **2014**.
- [9] L. Chen, C. Li, M. Klaus, *J. Mater. Chem. C*, **2014**, 1938.
- [10] X. Zhan, A. Facchetti, S. Barlow, T. J. Marks, M. A. Ratner, M. R. Wasielewski, S. R. Marder, *Adv. Mater.* **2011**, *23*, 268.
- [11] Y. Nagao, *Prog. Org. Coatings* **1997**, *31*, 43.
- [12] M. Greene, in *High Perform. Pigment*. (Ed.: Edwin B. Faulkner Russell J. Schwartz), WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, **1913**, pp. 261–274.
- [13] Pozharskii, A.F., and Dal'nikovskaya V.V., *Russ. Chem. Rev.* **1981**, *50*, 816.
- [14] K. Burdeska, *Naphthoylene-Benzimidazole and Naphthaloperinone*, US Patent, 3,819,632, **1971**.
- [15] Rappoport Z., Ed., *The Chemistry of Anilines*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, **2007**.
- [16] Eckert W. and H. Greune, *Derivatives of 1,4,5,8-Naphthalene Tetracarboxylic Acid and Process of Preparing It*, US Patent 1,765,662, **1928**.
- [17] B. O. Eckert W., *Naphthalene-Aryl-Imidazol-Peri-Dicarboxylic Acid, a Process of Preparation It and Intermediate Product Obtained During This Process*, US Patent 1,910,465, **1928**.
- [18] Eckert W. and O. Braunsdorf, *Mono-Molecular Condensation Product of 1,4,5,8-Naphthalene-Tetracarboxylic Acid and a Process of Preparing It*, US Patent 1,924,090, **1930**.
- [19] V. I. Rogovik V.I., Tikhonov, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedin.* **1970**, 842.
- [20] Tikhonov V. I. and V. I. Rogovik, *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedin.* **1971**, *10*, 1388.
- [21] and V. I. R. Tikhonov V. I., *Chem. Heterocycl. Compd.* **1973**, *10*, 1257.
- [22] K. Hunger, *Rev. Prog. Color.* **1999**, *29*, 71.
- [23] H. Langhals, S. Sprenger, M. -T Brandherm, *Liebigs Ann.* **1995**, *1995*, 481.
- [24] M. Łapkowski, *Materials (Basel)*. **2021**, *14*, 6880.
- [25] F. Sachs, *Justus Liebigs Ann. der Chemie* · **1909**, 365, 53.
- [26] G. Sachs, F., & Mosebach, *Berichte Der Dtsch. Chem. Gesellschaft*, **1911**, *43*, 2852.
- [27] J. R. Palmer, K. A. Wells, J. E. Yarnell, J. M. Favale, F. N. Castellano, *J. Phys. Chem. Lett.* **2020**, *11*, 5092.
- [28] M. Gsänger, D. Bialas, L. Huang, M. Stolte, F. Würthner, *Organic Semiconductors Based on Dyes and Color Pigments*, **2016**.
- [29] S. Dietz, E., Kapaun, G., Schiessler, *Preparation of Vat Dyes and Pigments of the Perinone Series*, EU Patent 0367067, **1989**.
- [30] L. Tapmeyer, M. Bolte, M. R. Chierotti, M. U. Schmidt, *Dye. Pigment.* **2020**, *181*, 108442.
- [31] X. Luo, Y. Yang, X. Qian, *Chinese Chem. Lett.* **2020**, *31*, 2877.
- [32] T. Huang, J. Zhang, D. Zhu, W. Yao, X. Qian, *Synthesis (Stuttg)*. **1999**, 1109.

- [33] H. Langhals, H. Jaschke, *Chem. - A Eur. J.* **2006**, *12*, 2815.
- [34] Y. Nagao, N. Ishikawa, Y. Tanabe, T. Misono, *Chem. Lett.* **1979**, *8*, 151.
- [35] N. E. Aksakal, M. Bayar, H. Dumrul, D. Atilla, Y. Chumakov, F. Yuksel, *Polycycl. Aromat. Compd.* **2019**, *39*, 363.
- [36] W. Herzog, H. Wunderlich, K. Hohmann, *Küpenfarbstoffgemische, EP 0,104,530*, **1984**.
- [37] K. I. Kobrakov, N. S. Zubkova, G. S. Stankevich, Y. S. Shestakova, V. S. Stroganov, O. I. Adrov, *Fibre Chem.* **2006**, *38*, 183.
- [38] Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.* **2011**, *13*, 6528.
- [39] Y. Zhang, D. A. Hanifi, M. P. Fernández-Lienres, L. M. Klivansky, B. Ma, A. Navarro, Y. Liu, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, *9*, 20010.
- [40] Y. Zhang, D. Hanifi, S. Alvarez, F. Antonio, A. Pun, L. M. Klivansky, A. Hexemer, B. Ma, Y. Liu, *Org. Lett.*, **2011**, *13*, 6528.
- [41] V. Lemaur, D. A. Da Silva Filho, V. Coropceanu, M. Lehmann, Y. Geerts, J. Piriš, M. G. Debije, A. M. Van De Craats, K. Senthilkumar, L. D. A. Siebbeles, J. M. Warman, J. L. Brédas, J. Cornil, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 3271.
- [42] W. Pisula, X. Feng, K. Mullen, *Adv. Mater.* **2010**, *22*, 3634.
- [43] K. Xiong, Y. Xiao, *Tetrahedron Lett.* **2013**, *54*, 3171.
- [44] T. Maki, H. Hashimoto, *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1952**, *25*, 411.
- [45] A. Wicklein, P. Kohn, L. Ghazaryan, T. Thurn-Albrecht, M. Thelakkat, *Chem. Commun.* **2010**, *46*, 2328.
- [46] H. Quante, Y. Geerts, K. Müllen, *Chem. Mater.* **1997**, *9*, 495.
- [47] L. Perrin, P. Hudhomme, *European J. Org. Chem.* **2011**, 5427.
- [48] Y. Meng, I. A. Abu-Yousef, A. R. Hlil, A. S. Hay, *Macromolecules* **2000**, *33*, 9185.
- [49] P. Sun, L. Li, S. Guang, H. Xu, *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2019**, *580*, 123742.
- [50] M. Czichy, R. Motyka, P. Zassowski, E. Grabiec, P. Janasik, A. Brzeczec-szafran, K. Laba, A. Wolinska-grabczyk, M. Lapkowski, *Dye. Pigment.* **2020**, *178*, 108309.
- [51] M. Czichy, P. Janasik, R. Motyka, P. Zassowski, E. Grabiec, A. Wolinska-Grabczyk, M. Lapkowski, *Electrochim. Acta* **2021**, *370*, 137669.
- [52] W. Metanowski, R. . Bareiss, J. Kahovec, K. . Loening, L. Shi, V. . Shibaev, *Pure Appl. Chem.*, **1993**, *65*, 1561.
- [53] R. L. Van Deusen, *Polym. Lett.*, **1966**, *4*, 211.
- [54] R. L. Van Deusen, O. K. Goins, A. J. Sicree, *J. Polym. Sci. Part A-1 Polym. Chem.* **1969**, *7*, 2467.
- [55] A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, *125*, 13656.
- [56] H. N. Belaish I. , C. Rettori, D. Davidov, M.R. McLean, L. Dalton, *MRS Online Proceeding Libr. Arch. 134* **2011**, 689.
- [57] J. Choi, H. Song, N. Kim, F. S. Kim, *Semicond. Sci. Technol.* **2015**, *30*, 1.
- [58] Nartsissov B., *J. Macromol. Sci. Part C Polym. Rev.* **1974**, *11*, 143.
- [59] A. J. Van Deusen, R.L., Goins, O.K., Sicree, *Tech. Rep. AFML-TR* **1967**, *66–373*.
- [60] A. A. Berlin, B. I. Liogon'kii, G. M. Shamraev, *Russ. Chem. Rev.* **1971**, *40*, 284.
- [61] V. V. Korshak, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1982**, *24*, 1783.
- [62] and K. L. E. Kimmel, B.G., *NASA Rep.* **1971**, *1791*.
- [63] A. L. Rusanov, *Russ. Chem. Rev.* **1979**, *48*, 62.
- [64] V. V. Korshak, A. L. Rusanov, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1984**, *26*, 1.
- [65] Dawans F. and Marvel C. S., *J. Polym. Sci Part A*, **1965**, *3*, 3549.
- [66] Bell V.L. , and Pezdirtz, G.F., *J. Polym. Sci. Part C Polym. Lett.* **1965**, *3*, 977.
- [67] V. v. Korshak, Y. E. Doroshenko, M. M. Tepl'akov, R. D. Fedorova, B. W. Volkov, *Vysok. Soied.* **1970**, *12*, 677.

- [68] D. Korshak V.V., Rusanov A.L., Katsarava R, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1968**, *182*, 1327.
- [69] Arnold F.E., *J Polym Sci part A-1 Polym Chem* **1970**, *8*, 2079.
- [70] Q. Wang, J. Qi, W. Qiao, Z. Y. Wang, *Dye. Pigment.* **2015**, *113*, 160.
- [71] R. O. Loutfy, A. M. Hor, P. M. Kazmaier, R. A. Burt, G. K. Hamer, *Dye. Pigment.* **1991**, *15*, 139.
- [72] B. A. A. Belykh, S. I. Gushchina, Ye. A., Liogon'kii B. I., *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1974**, *16*, 2199.
- [73] X. Li, Y. Xiao, X. Qian, *Org. Lett.* **2008**, *10*, 2885.
- [74] V. V. Korshak, A. L. Rusanov, A. M. Berlin, S. K. Fidler, B. R. Livshits, T. K. Dymshits, L. N. Silyutina, V. F. Blinov, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1979**, *21*, 719.
- [75] J. D. Stenger-Smith, W. W. Lai, D. J. Irvin, G. R. Yandek, J. A. Irvin, *J. Power Sources* **2012**, *220*, 236.
- [76] A. Facchetti, T. J. Marks, Y. Zheng, *J. Am. Chem. Soc.*, **2010**, *132*, 8440.
- [77] S. R. González, J. Casado, J. T. López Navarrete, R. Blanco, J. L. Segura, *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 6732.
- [78] R. Blanco, R. Gómez, C. Seoane, J. L. Segura, E. Mena-Osteritz, P. Bäuerle, *Org. Lett.* **2007**, *9*, 2171.
- [79] G. V. Berlin, A. A., Ligon'kii, B. I., Shamrayev, G. M., and Belova, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1967**, *9*, 2184.
- [80] Z. J. Jedlinski, B. Kowalski, U. Gaik, *Macromolecules* **1983**, *16*, 522.
- [81] K. R. D. Korshak V.V., Rusanov A. L., *Vysok. Soied.* **1972**, *14*, 186.
- [82] C. Arnold, *J. Polym. Sci. Macromol. Rev.* **1979**, *14*, 265.
- [83] S. Smigasiewicz, B. Kowalski, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Physics*, **1986**, *24*, 1961.
- [84] S. M. Mezhevikskii, S. I. Belykh, B. I. Liogon'kii, A. A. Berlin, *Polym. Sci. U.S.S.R.* **1974**, *16*, 2650.
- [85] Coleman J.F. and Van Deusen R.L., *Tech. Rep. AFML-TR* **1970**, 69–289.
- [86] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 11172.
- [87] L. J. Karre, L.E., Keller, L.B., and Miller, *Annu. Rep. NASA*, **1967**, 1-6287, P68.
- [88] J. Feng Lee, S. L. C. Hsu, P. I. Lee, H. Yi Chuang, M. Lun Yang, J. Sue Chen, W. Yang Chou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2010**, *94*, 1166.
- [89] J. F. Lee, S. L. C. Hsu, P. I. Lee, H. Y. Chuang, M. L. Yang, J. S. Chen, W. Y. Chou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2011**, *95*, 2795.
- [90] U. Scherf, *J. Mater. Chem.*, **1999**, *9*, 1853.
- [91] S. A. Jenekhe, P. O. Johnson, *Macromolecules* **1990**, *23*, 4419.
- [92] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Polymer (Guildf)*. **1994**, *35*, 4313.
- [93] J. Mizuguchi, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 8926.
- [94] J. Mizuguchi, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Reports Online* **2005**, *61*, 1064.
- [95] D. A. Zhrebtsov, M. U. Schmidt, R. Niewa, C. P. Sakthidharan, F. V. Podgornov, Y. V. Matveychuk, S. A. Nayfert, M. A. Polozov, S. N. Ivashevskaya, A. I. Stash, Y. S. Chen, D. E. Zhivulin, V. E. Zhivulin, S. V. Merzlov, E. V. Bartashevich, V. V. Avdin, H. S. Hsu, F. W. Guo, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2019**, *75*, 384.
- [96] J. L. Teteruk, J. Glinnemann, W. Heyse, K. E. Johansson, J. Van De Streek, M. U. Schmidt, *Acta Crystallogr. Sect. B Struct. Sci. Cryst. Eng. Mater.* **2016**, *72*, 416.
- [97] J. Fabian, H. Hartmann, *Light Absorption of Organic Colorants: Theoretical Treatment and Empirical Rules*, Springer-Verlag, Berlin, **1980**.
- [98] R. M. Christie, *Colour Chemistry*, The Royal Society Of Chemistry, Cambridge, **2001**.
- [99] M. Mamada, C. Pérez-Bolívar, D. Kumaki, N. A. Esipenko, S. Tokito, P. Anzenbacher, *Chem. - A Eur. J.* **2014**, *20*, 11835.
- [100] S. P. Hirvonen, M. Mänttari, V. Wigren, M. Salomäki, C. Kvarnström, H. Tenhu, *Colloid Polym. Sci.* **2011**, *289*, 1065.

- [101] S. A. Jenekhe, S. J. Tibbetts, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **1988**, *26*, 201.
- [102] G. C. Berry, T. G. Fox, *J. Macromol. Sci. Part A - Chem.* **1969**, *3*, 1125.
- [103] G. C. Berry, *J Polym Sci Part A-2 Polym Phys* **1976**, *14*, 451.
- [104] O. K. Kim, *Mol. Cryst. Liq. Cryst.* **1983**, *105*, 161.
- [105] Kim O.-H., *J. Polym. Sci. Polym. Lett. Ed.* **1982**, *20*, 663.
- [106] S. Y. Hong, M. Kertesz, Y. S. Lee, O. K. Kim, *Macromolecules* **1992**, *25*, 5424.
- [107] T. Zheng, F. Badrun, I. M. Brown, D. J. Leopold, T. C. Sandreczki, *Synth. Met.* **1999**, *107*, 39.
- [108] H. Antoniadis, M. A. Abkowitz, J. A. Osaheni, S. A. Jenekhe, M. Stolka, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 63.
- [109] D. J. Leopold, I. M. Brown, T. C. Sandreczki, *Synth. Met.* **1996**, *78*, 67.
- [110] W. Jin, C. Y. Yang, R. Pau, Q. Wang, E. K. Tekelenburg, H. Y. Wu, Z. Wu, S. Y. Jeong, F. Pitzalis, T. Liu, Q. He, Q. Li, J. Da Huang, R. Kroon, M. Heeney, H. Y. Woo, A. Mura, A. Motta, A. Facchetti, M. Fahlman, M. A. Loi, S. Fabiano, *Nature* **2024**, DOI 10.1038/s41586-024-07400-5.
- [111] S. Wang, H. Sun, U. Ail, M. Vagin, P. O. Å. Persson, J. W. Andreasen, W. Thiel, M. Berggren, X. Crispin, D. Fazzi, S. Fabiano, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 10764.
- [112] A. I. Hofmann, R. Kroon, C. Müller, *Handb. Org. Mater. Electron. Photonic Devices* **2019**, 429.
- [113] J. Sworakowski, K. Janus, *Org. Electron.* **2017**, *48*, 46.
- [114] J. Sworakowski, *Synth. Met.* **2018**, *235*, 125.
- [115] E. H. Menke, D. Leibold, A. P. Ullrich, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Org. Chem. Front.* **2017**, *4*, 834.
- [116] J. Shao, J. Chang, C. Chi, *Chem. - An Asian J.* **2014**, *9*, 253.
- [117] M. Zhu, J. Zhang, G. Yu, H. Chen, J. Huang, Y. Liu, *Chem. - An Asian J.* **2012**, *7*, 2208.
- [118] K. Wilbourn, R. W. Murray, *Macromolecules* **1988**, *21*, 89.
- [119] K. Wilbourn, R. W. Murray, *J. Phys. Chem.* **1988**, *92*, 3642.
- [120] T. Yohannes, H. Neugebauer, S. Luzzati, M. Catellani, S. A. Jenekhe, N. S. Sariciftci, *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 9430.
- [121] M. Quinto, S. A. Jenekhe, A. J. Bard, *Chem. Mater.* **2001**, *13*, 2824.
- [122] D. J. Irvin, J. D. Stenger-Smith, G. R. Yandek, J. R. Carberry, D. A. Currie, N. Theodoropoulou, J. A. Irvin, *J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys.* **2012**, *50*, 1145.
- [123] S. M. Zhylitskaya H., Cybińska J., Chmielewski P., Lis T., *J. Am. Chem. Soc.*, **2016**, *138*, 11390–11398.
- [124] and M. S. Malgorzata Czichy, Halina Zhylitskaya, Pawel Zassowski, Maksim Navakouski, Pavel Chulkin, Patryk Janasik, Mieczyslaw Lapkowski, *J. Phys. Chem. C* **2020**, *124*, 14350–14362.
- [125] P. Janasik, R. Motyka, P. Chulkin, M. Czichy, D. Janasik, J. Vella, C. Tollemache, J. Travas-Sejdic, M. Lapkowski, *Electrochim. Acta* **2024**, *487*, DOI 10.1016/j.electacta.2024.144115.
- [126] P. Janasik, P. Chulkin, M. Czichy, M. Lapkowski, *Nat. Commun.* **2024**.
- [127] C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.* **1986**, *48*, 183.
- [128] P. Peumans, V. Bulović, S. R. Forrest, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *76*, 2650.
- [129] P. A. Troshin, H. Hoppe, J. Renz, M. Egginger, J. Y. Mayorova, A. E. Goryachev, A. S. Peregodov, R. N. Lyubovskaya, G. Gobsch, N. S. Sariciftci, V. F. Razumov, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 779.
- [130] X. Guo, M. Zhang, J. Tan, S. Zhang, L. Huo, W. Hu, Y. Li, J. Hou, *Adv. Mater.* **2012**, *24*, 6536.
- [131] S. Bertho, G. Janssen, T. J. Cleij, B. Conings, W. Moons, A. Gadisa, J. D'Haen, E. Goovaerts, L. Lutsen, J. Manca, D. Vanderzande, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells* **2008**, *92*, 753.
- [132] B. M. Savoie, A. Rao, A. A. Bakulin, S. Gelinas, B. Movaghar, R. H. Friend, T. J. Marks, M. A. Ratner, *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 2876.

- [133] W. Liu, D. B. Shaikh, P. S. Rao, R. S. Bhosale, A. A. Said, A. M. Mak, Z. Wang, M. Zhao, W. Gao, B. Chen, Y. M. Lam, W. Fan, S. V. Bhosale, S. V. Bhosale, Q. Zhang, *Chem. - An Asian J.* **2020**, *15*, 112.
- [134] H. Lin, S. Chen, H. Hu, L. Zhang, T. Ma, J. Y. L. Lai, Z. Li, A. Qin, X. Huang, B. Tang, H. Yan, *Adv. Mater.* **2016**, *28*, 8546.
- [135] H. C. Liao, C. C. Ho, C. Y. Chang, M. H. Jao, S. B. Darling, W. F. Su, *Mater. Today* **2013**, *16*, 326.
- [136] Chuanlang Zhan and Jiannian Yao, *Chem. Mater.* **2016**, *28*, 1948–1964.
- [137] Q. Yan, Y. Zhou, Y. Q. Zheng, J. Pei, D. Zhao, *Chem. Sci.* **2013**, *4*, 4389.
- [138] M. G. Debije, P. P. C. Verbunt, P. J. Nadkarni, S. Velate, K. Bhaumik, S. Nedumbamana, B. C. Rowan, B. S. Richards, T. L. Hoeks, *Appl. Opt.* **2011**, *50*, 163.
- [139] P. Dhagat, H. M. Haverinen, R. J. Kline, Y. Jung, D. A. Fischer, D. M. DeLongchamp, G. E. Jabbour, *Adv. Funct. Mater.* **2009**, *19*, 2365.
- [140] S. A. Jenekhe, M. Roberts, A. K. Agrawal, J. S. Meth, H. Vanherzeele, *MRS Proc.* **1990**, *214*, 55.
- [141] S. Jenekhe, Samson A. Yi, *Adv. Mater.* **2000**, *12*, 1274.
- [142] S. A. Jenekhe, S. Yi, *Appl. Phys. Lett.* **2000**, *77*, 2635.
- [143] Z. D. Popovic, R. O. Loutfy, A.-M. Hor, *Can. J. Chem.* **1985**, *63*, 134.
- [144] A. Babel, S. A. Jenekhe, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 6129.
- [145] A. Babel, S. A. Jenekhe, *Adv. Mater.* **2002**, *14*, 371.
- [146] X. L. Chen, Z. Bao, J. H. Schön, A. J. Lovinger, Y. Y. Lin, B. Crone, A. Dodabalapur, B. Batlogg, *Appl. Phys. Lett.* **2001**, *78*, 228.
- [147] A. L. Briseno, F. S. Kim, A. Babel, Y. Xia, S. A. Jenekhe, *J. Mater. Chem.* **2011**, *21*, 16461.
- [148] A. Babel, Y. Zhu, K. F. Cheng, W. C. Chen, S. A. Jenekhe, *Adv. Funct. Mater.* **2007**, *17*, 2542.
- [149] A. L. Briseno, S. C. B. Mannsfeld, P. J. Shamberger, F. S. Ohuchi, Z. Bao, S. A. Jenekhe, Y. Xia, *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 4712.
- [150] F. S. Kim, C. H. Park, Y. Na, S. A. Jenekhe, *Org. Electron.* **2019**, *69*, 301.
- [151] F. S. Kim, D.-K. Hwang, B. Kippelen, S. A. Jenekhe, *Appl. Phys. Lett.* **2011**, *99*, 2009.
- [152] F. S. Kim, E. Ahmed, S. Subramaniyan, S. A. Jenekhe, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2010**, *2*, 2974.
- [153] A. W. Munz, D. Schmeisser, W. Göpel, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 2288.
- [154] P. Bornoz, M. S. Prévot, X. Yu, N. Guijarro, K. Sivula, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15338.
- [155] S. Janietz, D. Sainova, *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27*, 943.
- [156] S. Erten, S. Icli, *Inorganica Chim. Acta* **2008**, *361*, 595.
- [157] S. Erten, S., Meghdadi, F., Gunes, S., Koeppel, R., Sariciftci, N.S., and Icli, *Eur. Phys. J. Appl. Phys.* **2007**, *36*, 225.
- [158] S. B. Rim, R. F. Fink, J. C. Schöneboom, P. Erk, P. Peumans, *Appl. Phys. Lett.* **2007**, *91*, 173504.
- [159] N. A. Kukhta, O. Zeika, J. Widmer, C. Koerner, R. Meerheim, A. Petrich, N. R. Behrnd, K. Leo, J. V. Grazulevicius, *Adv. Electron. Mater.* **2016**, *2*, 1.
- [160] M. M. Alam, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **2004**, *16*, 4647.
- [161] A. G. Manoj, K. S. Narayan, *Opt. Mater. (Amst)*. **2003**, *21*, 417.
- [162] E. H. Menke, V. Lami, Y. Vaynzof, M. Mastalerz, *Chem. Commun.* **2016**, *52*, 1048.
- [163] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, *Chem. Mater.* **1993**, *5*, 1744.
- [164] M. F. Roberts, S. A. Jenekhe, A. Cameron, M. McMillan, J. Perlstein, *Chem. Mater.* **1994**, *6*, 658.