

WPLYW BUDOWY ZWIĄZKU ELEKTROAKTYWNEGO NA WŁAŚCIWOŚCI LUMINESCENCYJNE I ELEKTROCHROMOWE

INFLUENCE OF THE STRUCTURE OF THE ELECTROACTIVE COMPOUND ON THE LUMINESCENT AND ELECTROCHROMIC PROPERTIES

Kacper Muras*

¹*Wydział Chemii, Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, Uniwersytetu
Poznańskiego 8, 61-614 Poznań
e-mail: kacper.muras@amu.edu.pl

Abstract

Wykaz stosowanych skrótów

Wprowadzenie

1. Struktura donorowo-akceptorowa

2. Właściwości optyczne

3. Właściwości elektrochemiczne

4. Właściwości elektrochromowe i Elektrofluorochromowe

Uwagi końcowe

Podziękowania

Piśmiennictwo cytowane

Mgr Kacper Muras – urodzony 6 listopada 1999 roku, absolwent Wydziału Chemii UAM (mgr – 2023 r.), doktorant szkoły doktorskiej Nauk Ścisłych Uniwersytetu Adama Mickiewicza w Poznaniu. Zainteresowania naukowe związane są z elektroniką organiczną, związkami luminescencyjnymi oraz szeroko pojętą optoelektroniką.



<https://orcid.org/0000-0002-8627-9035>

ABSTRACT

This study investigates the relationship between the structure of organic compound and their electrochemical and optical properties, with a particular focus on donor-acceptor structures. Organic electronics, an emerging field with historical roots date back to discovery of organic semiconductors in the mid-20th century, offers notable advantages over traditional silicon-based electronics. That advantages include flexibility, lightweight, lower cost and the potential for large-area production.

Based on the analysis of organic compounds, I have attempted to elucidate the relationship between the structure and optical and electrochemical properties of organic compounds. Donor-acceptor systems are known for their ease of charge transfer, which is crucial for enhancing both electrochromic and luminescent properties.

Our research shows that even minor changes in structure can lead to significant variation in electrochromic and luminescent properties.

This research not only increase our knowledge about fundamental principles governing organic electronics, but also paves the way for the development of advanced materials with tailored properties for application in flexible displays, smart windows, smart glasses and a organic light-emitting diodes (OLED's). The potential inherent in organic electronics encourages ongoing exploration of new electroactive organic compounds and the dynamic development of knowledge regarding the relationship between the structure and properties of such molecules.

Keywords: electrochemistry, electrochromism, luminescence, electrofluorochromism, donor-acceptor

Słowa kluczowe: elektrochemia, elektrochromizm, luminescencja, elektrofluorochromizm, donor-akceptor

WYKAZ STOSOWANYCH SKRÓTÓW

D	- Akronim grupy donorowej
A	- Akronim grupy akceptorowej
CT	- Przeniesienie ładunku (ang. <i>Charge-Transfer</i>)
EDOT	- 3,4-Etylenodioksytiofen (ang. <i>3,4-Ethylenedioxythiophene</i>)
OLED	- Organiczna dioda elektroluminescencyjna (ang. <i>Organic light-emitting diode</i>)
TADF	- Termicznie aktywowana opóźniona fluorescencja (ang. <i>Thermally activated delayed fluorescence</i>)
ICT	- Wewnątrzcząsteczkowe przeniesienie ładunku (ang. <i>Intramolecular Charge-Transfer</i>)
ITO	- Tlenek indowo-cynkowy (ang. <i>Indium-tin oxide</i>)
LUMO	- Najniższy nieobsadzony orbital molekularny (ang. <i>Lowest unoccupied molecular orbital</i>)
HOMO	- Najwyższy obsadzony orbital molekularny (ang. <i>Highest occupied molecular orbital</i>)
TBAPF ₆	- Heksafluorofosforan tetrabutylamoniowy (ang. <i>Tetrabutylammonium hexafluorophosphate</i>)
P	- Akronim oznaczający polimer

WPROWADZENIE

Uważa się, że prace nad elektroniką organiczną trwają od roku 1862, kiedy to Henry Letheby otrzymał materiał częściowo przewodzący przez anodowe utlenianie aniliny w kwasie siarkowym (VI). W tym procesie prawdopodobnie powstała polianilina, która dziś jest uważana za najlepiej przebadany polimer przewodzący [1,2]. Znalazła ona zastosowanie m.in. w akumulatorach litowo-polimerowych [3], czy w wyświetlaczach polimerowych [4], ze względu na to, że wykazuje właściwości elektrochromowe. W porównaniu do tradycyjnej elektroniki opartej o przewodniki krzemowe, elektronika organiczna wykazuje wiele zalet. Są to między innymi możliwość miniaturyzacji [5], zmniejszenie kosztów produkcji [6], możliwość skalowania urządzeń [7], czy możliwość dostosowania właściwości związku organicznego poprzez modyfikacje jego struktury [8,9].

Elektrochromizm to zjawisko zmiany barwy materiału pod wpływem przyłożenia zewnętrznego napięcia elektrycznego. Po przyłożeniu napięcia następuje zmiana stopnia utlenienia związku, co prowadzi do zmian absorpcji w zakresie światła widzialnego [10]. Zostało ono zaobserwowane zarówno dla związków nieorganicznych – np. tlenku wolframu [11], jak i dla związków organicznych – np. wiologenów [12]. Pierwsze urządzenie elektrochromowe zostało wykonane w 1969 roku z wykorzystaniem tlenku wolframu (WO_3) jako materiału elektroaktywnego [13]. Z kolei elektrofluorochromizm jest to odwracalna zmiana barwy i/lub intensywności emisji promieniowania elektromagnetycznego pod wpływem zewnętrznego napięcia elektrycznego [14].

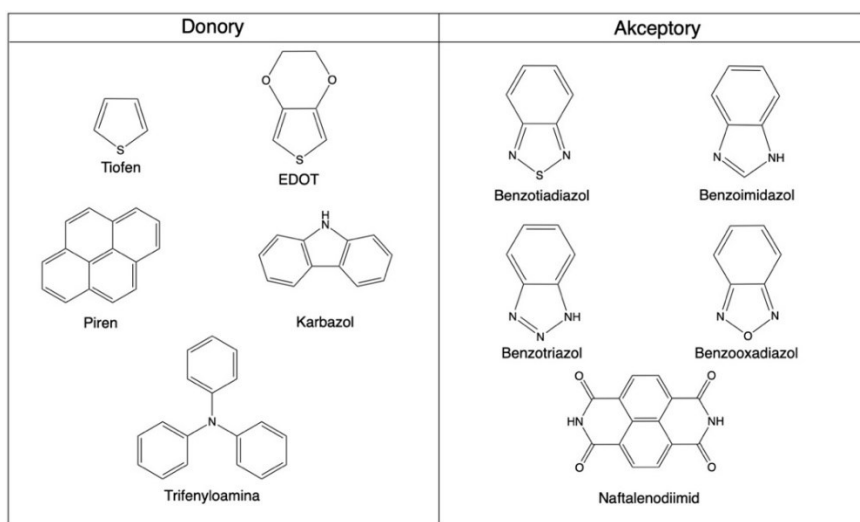
W niniejszej pracy podjęto próbę wykazania zależności pomiędzy budową związku organicznego, a jego właściwościami elektrochemicznymi oraz optycznymi. Szczególną uwagę zwrócono na związki o budowie donorowo-akceptorowej, opisując ich właściwości i wyciągając wnioski na ich podstawie.

1. Struktura donorowo-akceptorowa

Przedmiotem pracy jest określenie zależności właściwości związków elektroaktywnych typu donor-akceptor od ich budowy. Połączenie podjednostek donorowych i akceptorowych jest szeroko stosowane i opisywane w literaturze w kontekście elektroniki organicznej [15-18]. Pierwsze sprzężone polimery typu donor-akceptor-donor otrzymano przez elektropolimeryzację grup bis(tienyl)cyjanowinylenowych [19]. Szczególne interesujące w przypadku tego typu związków wydaje się występowanie pasma absorpcji przeniesienia ładunku (ang. *charge-transfer*) w zakresie promieniowania widzialnego lub bliskiej podczerwieni [20]. Przejście z przeniesieniem ładunku jest szczególnym rodzajem przejścia elektronowego, w którym elektron zostaje wzbudzony w jednostce donorowej, po czym przenosi się na niezajęty orbital jednostki akceptorowej. Równie charakterystyczna jest niezwykle niska przerwa energetyczna (ang. *band gap*) [21], czyli różnica pomiędzy orbitalami HOMO-LUMO. Jest to spowodowane wew-

nątrząsteczkowymi lub wewnątrzłańcuchowymi interakcjami pomiędzy jednostką donorową i akceptorową [22]. Dzięki temu materiały donorowo-akceptorowe znajdują zastosowanie między innymi w ogniwach fotowoltaicznych [23]. Wiele prac opisuje zachowanie sprzężonych polimerów z na przemian występującymi merami donorowymi i akceptorowymi [23-25], ale równie interesujące właściwości wykazują małe cząsteczki organiczne zawierające grupy D/A [26].

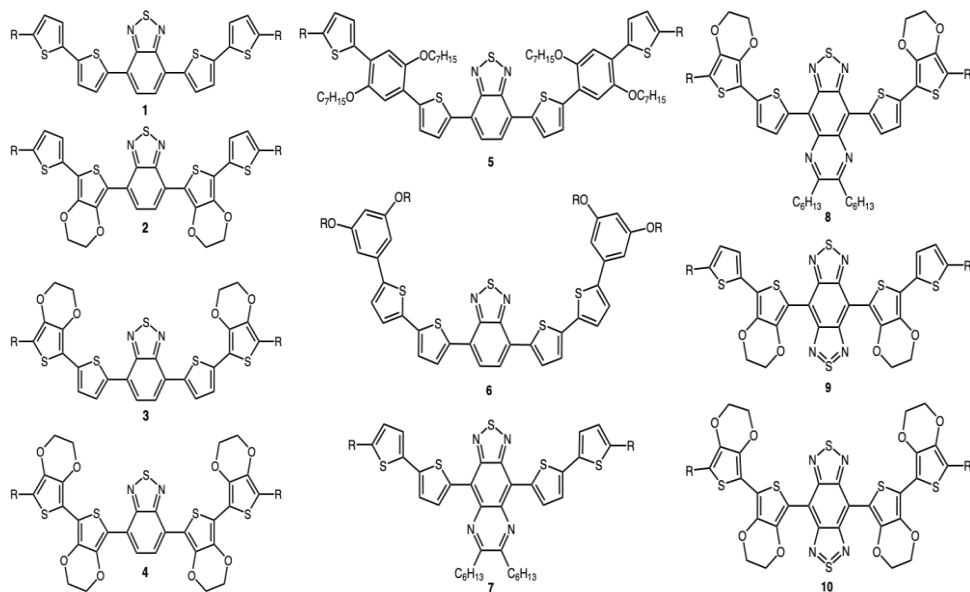
Wśród stosowanych w elektronice organicznej podjednostek można znaleźć zarówno donory, jak i akceptory elektronów. Do grup elektronodonorowych można zaliczyć tiofen [27], EDOT [28], tryfenyloamina [29], karbazol [30], czy piren [31]. Z kolei do grup elektroakceptorowych można zaliczyć benzotiadiazol [17], naftalenodiimid [32], benzenotriazol [33], benzoooksadiazol [34], czy benzimidazol [35]. Struktury poszczególnych grup pokazano na rysunku 1.



Rysunek 1. Struktury wybranych grup o właściwościach akceptorowych i donorowych.

Figure 1. Structures of selected groups with acceptor and donor properties.

Grupy donorowe i akceptorowe można łączyć na różne sposoby, oprócz standardowych połączeń donor-akceptor [36] opisane w literaturze są także przykłady cząsteczek o strukturze m. in. DAD [37], ADA [26], a także bardziej skomplikowane układy typu DDADD, AADAA, czego przykład stanowi szereg oligomerów przedstawiony na rysunku 2 [38]. Dodatkowo autorzy pracy wskazali na zmianę właściwości oligomerów w zależności od zastosowania silniejszych lub słabszych donorów/akceptorów w związkach 1-10. Przeprowadzili także funkcjonalizację niektórych grup, aby umożliwić ich polimeryzację.



Rysunek 2. Struktury oligomerów typu DAD na podstawie [38].

Figure 2. Structures of DAD-type oligomers based on [38].

2. Właściwości optyczne

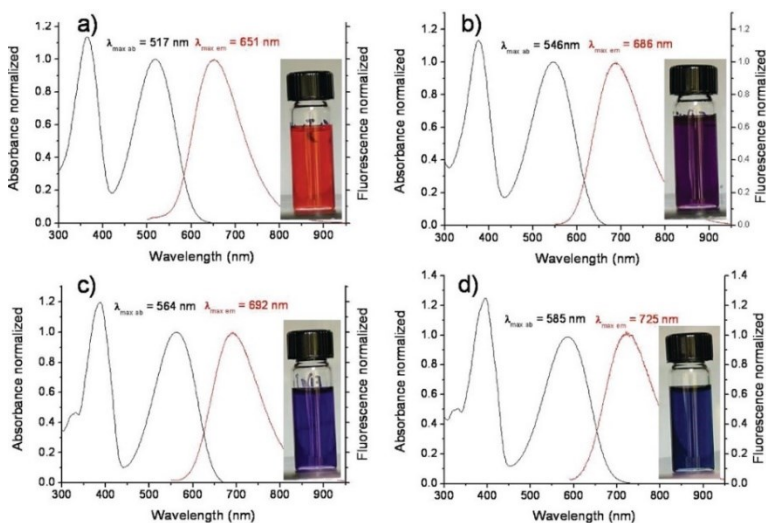
Większość grup stosowanych w związkach donorowo-akceptorowych absorbuje promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie promieniowania ultrafioletowego lub widzialnego. Przy projektowaniu związków donorowo-akceptorowych absorpcja promieniowania w zakresie światła widzialnego jest warunkiem koniecznym, aby związek organiczny miał potencjalne zastosowanie w optoelektronice [39]. Zakresy występowania pasm absorpcji zależą w głównej mierze od absorpcji samej jednostki donorowej i/lub akceptorowej, jednak charakterystyczne dla nich jest również występowanie pasma przeniesienia ładunku. To niskoenergetyczne pasmo występuje w większości związków donorowo-akceptorowych, które powstaje podczas absorpcji fotonu przez grupę donorową i następnie następuje przeniesienie elektronu wzbudzonego do jednostki akceptorowej [40]. Występowanie pasma przeniesienia ładunku jest kluczowe także w procesie konwersji energii słonecznej w fotowoltaice [20].

Związki organiczne o budowie donorowo-akceptorowej wykazują również zjawisko fluorescencji, czyli emisji promieniowania elektromagnetycznego podczas przejścia elektronu z wzbudzonego stanu singletowego do podstawowego stanu singletowego [41]. W odróżnieniu od fosforescencji, zjawisko fluorescencji zanika

szybko po wzbudzeniu. Fluorescencyjne związki chemiczne często wykorzystywane są w mikroskopii fluorescencyjnej [42], w fotokatalizie [43] czy w elektronice [44].

W przypadku cząsteczek organicznych ogromną ich zaletą jest możliwość modyfikacji związku w celu dostosowania jego właściwości. W tym celu bardzo istotne jest wskazanie wpływu konkretnych cech struktury od charakterystycznych dla nich właściwości, pozwoli to na dokładne projektowanie związków chemicznych. Powstało wiele naukowych opracowań, w których opisano wpływ na właściwości elektrochemiczne oraz fizyczne, m. in. rodzaju grupy donorowej lub akceptorowej i ich siły [45,45], obecności i rodzaju podstawienia poszczególnych grup w związku [47], konformacji cząsteczki i jej kształtu [48], czy zmian heteroatomu w pierścieniach aromatycznych [49].

Stosując grupy o silniejszych właściwościach donorowych można otrzymać związki chemiczne, których maksimum absorpcji przesunięte jest w kierunku fal dłuższych (przy zachowaniu tego samego akceptora) [50], co pokazano między innymi w oligomerach przedstawionych na rysunku 2. Jednostka EDOT wykazuje silniejsze właściwości donorowe od tiofenu. Stwierdzono, że widmo związku zawierającego grupę EDOT zamiast tiofenu wykazuje pasmo absorpcji z maksimum przesuniętym o około 30 nm w kierunku czerwieni (rysunek 3). [38]

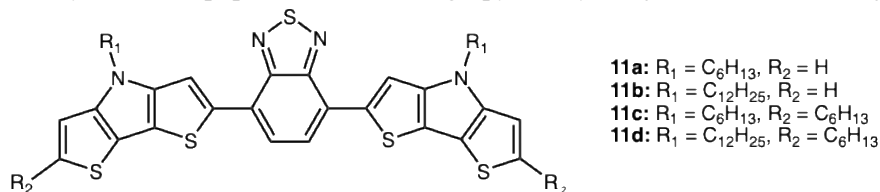


Rysunek 3. Widma absorpcji (czarne), oraz emisji (czerwone) dla oligomerów **1** (a), **3** (b), **2** (c) oraz **4** (d) badane w roztworze w chloroformie. Przedrukowano za zgodą © 2011 American Chemical Society[38].

Figure 3. Absorption spectra (black) and emission spectra (red) for oligomers **1** (a), **3** (b), **2** (c), and **4** (d) measured in chloroform solution. Reprinted with permission © 2011 American Chemical Society[38].

Modyfikacja grupy akceptorowej prowadzi również do zmian właściwości absorpcyjnych związku. Chua i inni [51] wykazali, że wprowadzenie do cząsteczki grup o silniejszych właściwościach akceptorowych powoduje batochromowe przesunięcie maksimum absorpcji, natomiast grup o słabszych właściwościach akceptorowych – przesunięcie hipsochromowe [51].

Oprócz samej modyfikacji związku poprzez zmianę jednostki donorowej lub akceptorowej możliwe jest również funkcjonalizowanie poszczególnych grup, na przykład za pomocą łańcuchów alkilowych [52]. Przykład modyfikowanej w ten sposób cząsteczki przedstawiono na rysunku 4. Zewnętrzne grupy donorowe zostały zmodyfikowane poprzez dołączenie grupy heksylowej oraz dodekanowej [53].



Rysunek 4. Struktura związków o strukturze DAD, na podstawie [53].

Figure 4. Structure of DAD-structured compounds, based on [53].

Podstawienie cząsteczek łańcuchami alkilowymi doprowadziło do niewielkich przesunięć batochromowych. Maksima absorpcji dla materiałów badanych w postaci cienkich warstw wskazują na batochromowe przesunięcie niskoenergetycznego pasma związków **11a** i **11b** z grupami odpowiednio heksylową i dodekanową o około 700 cm⁻¹, podczas gdy maksima dla związków **11c** i **11d** są przesunięte o około 1400 cm⁻¹, co może wskazywać na znaczenie terminalnej alkilacji cząsteczek jako potencjalnej modyfikacji związków organicznych. Konkretnie wartości energetyczne pasm absorpcji przedstawiono w tabeli 1 [53].

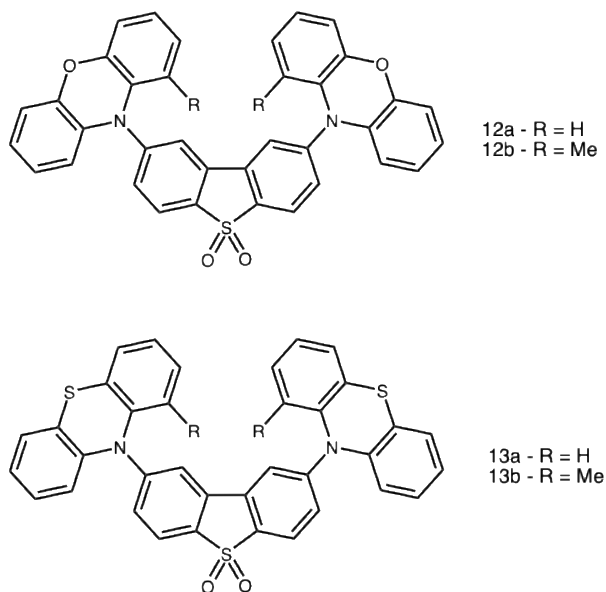
Tabela 1. Właściwości spektroskopowe związków **11a-d**.

Table 1. Spectroscopic properties of compounds **11a-d**.

Związek chemiczny	Maksimum abs. w roztworze [10 ³ cm ⁻¹]	Maksimum abs. w cienkiej warstwie [10 ³ cm ⁻¹]
11a	17,7	17,0
11b	17,7	17,0
11c	17,0	15,6
11d	17,0	15,6

Związki donor-akceptor-donor często wykazują również fluorescencję [54,55] i dzięki temu mają potencjalne zastosowanie w technologii OLED (ang. *Organic light-emitting diode*) osiągając wydajności kwantowe luminescencji zbliżone do 100% [56]. W literaturze można znaleźć przykłady modyfikacji cząsteczek organicznych

wpływające na intensywność i/lub barwę emisji promieniowania związku [57,58]. Na przykład zbadano wpływ kilku czynników na właściwości luminescencyjne związków typu donor-akceptor-donor zawierających fenoksazynę i 1-metylofenoksazynę jako donora oraz dibenzotiofen-S,S-dioksydem jako akceptora (rysunek 5) [59].

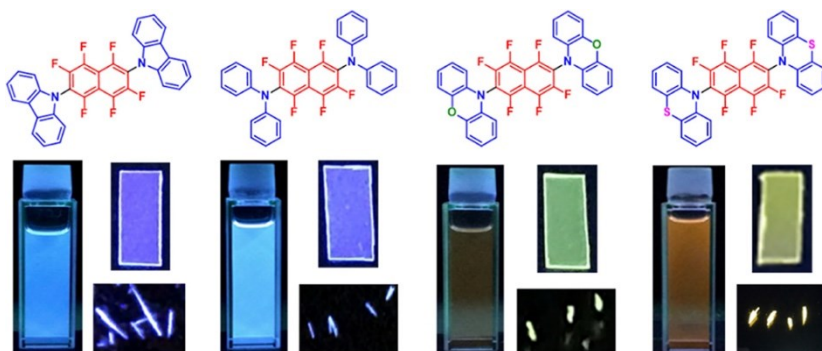


Rysunek 5. Struktura cząsteczek **12** i **13** o budowie DAD z różnymi podstawnikami i heteroatomami na podstawie [59].

Figure 5. Structure of **12** and **13** DAD-structured molecules with different substituents and heteroatoms, based on [59].

Związki zostały zaprojektowane w ten sposób, aby wykazać wpływ zarówno heteroatomu w jednostce donorowej, jak i wpływ obecności grupy metylowej, który jest związany ze zmianą geometrii wiązań na możliwość powstawania wielu konformerów, co skutkuje zupełnie odmiennymi właściwościami elektrochemicznymi i fotofizycznymi. Wyniki pokazały, że w przypadku związku **12**, obecność grupy metylowej wpływa na przesunięcie maksimum emisji w kierunku wyższych energii o 0,13 eV. Dodatkowo dla związków **13a** i **13b** zaobserwowano, że widma emisji miały różny kształt, co prawdopodobnie było spowodowane występowaniem zjawisko fosforescencji oraz TADF (ang. *thermally activated delayed fluorescence*) w związku **13a**.

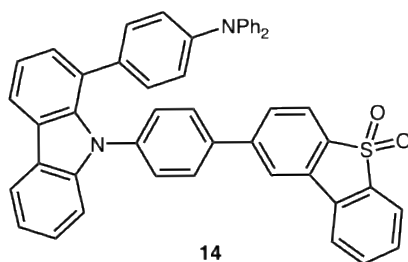
Równie interesujące zależności zostały opisane przez Funabikiego i innych dla szeregu związków zawierających grupę perfluoronaftalenową jako akceptor i różne grupy elektroakceptorowe. (rysunek 6) [60].



Rysunek 6. Struktura i oraz emisja związków o strukturze DAD z różnymi podstawnikami i heteroatomami na podstawie [60]. Przedrukowano za zgodą © 2022 American Chemical Society.

Figure 6. Structure and emission of the DAD-structured compounds with different substituents and heteroatoms, based on [60]. Reprinted with permission © 2022 American Chemical Society.

Podjęli oni nie tylko próbę zbadania zależności fluorescencji od budowy związku, ale również dokonali porównania ich właściwości z analogicznymi cząsteczkami niefluorowanymi. Związki zawierające fluor odznaczały się niższą przerwą energetyczną pomiędzy poziomami energetycznymi HOMO-LUMO oraz zaobserwowano zmniejszenie się szerokości pasma wzbudzonego, dodatkowo spowodowało to zmianę barwy emitowanego promieniowania z niebieskiej na żółtą. Zastosowanie fluorowanego naftalenu polepszyło również właściwości ICT. Badania właściwości optycznych w różnych rozpuszczalnikach potwierdzają również występowanie zjawiska solwatochromizmu, czyli zmiany barwy emisji związku w zależności od polarności rozpuszczalnika. Zastosowanie bardziej polarnego rozpuszczalnika w każdym z 4 przypadków spowodowało przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal dłuższych. Zjawisko to spowodowane jest oddziaływaniem pomiędzy rozpuszczalnikiem, a rozpuszczoną substancją [60].



Rysunek 7. Struktura związku z grupą dibenzotiofenosulfonową jako akceptorem, na podstawie [61].

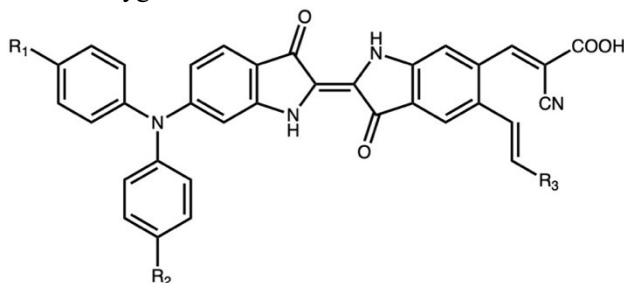
Figure 7. Structure of the compound with a dibenzothiophene sulfone group as the acceptor, based on [61].

W celu zbadania właściwości fotofizycznych tego typu związków zsyntezowano cząsteczkę o budowie pokazanej na rysunku 7 [61], w której grupami

donorowymi są grupa tryfenyloaminową i karbazolowa, a grupą akceptorową grupą dibenzotiofenosulfonową.

Związek scharakteryzowano pod kątem właściwości absorpcyjnych i emisyjnych oraz zbadano jego właściwości solwatochromowe. Stwierdzono, że związek charakteryzuje się pasmami absorpcji z maksimum przy 370 nm i 460 nm w cykloheksanie, a wartości te przesuwają się ku czerwieni odpowiednio do 450 nm i 570 nm w dichlorometanie [61].

Kolejny przykład stanowią związki o budowie donor-donor- π -akceptor, pokazane na rysunku 8 [62]. Związki te powstały przez modyfikację znanego barwnika – indygo.



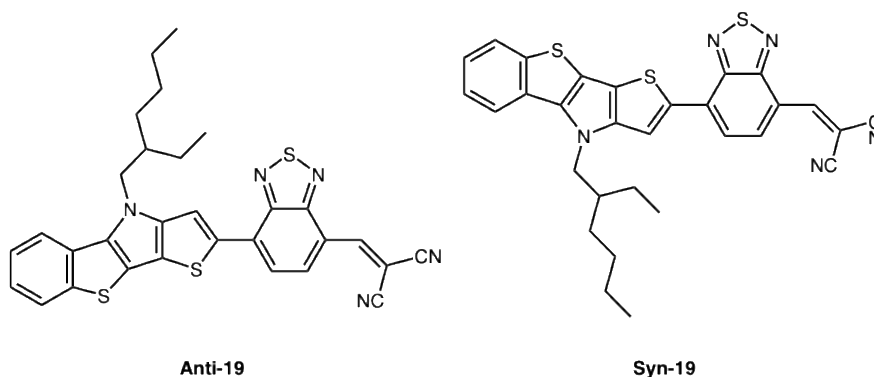
- 15 - $R_1=R_2 = H$, $R_3 = NO_2$
 16 - $R_1=R_2 = CH=CH(CH_3)$, $R_3 = NO_2$
 17 - $R_1=R_2 = OCH_3$, $R_3 = CN$
 18 - $R_1=R_2 = N(CH_3)_2$, $R_3 = NO_2$

Rysunek 8. Struktury barwników będących modyfikacją indygo, na podstawie [62].

Figure 8. Structures of indigo-based dye modifications, based on [62].

Zastosowanie dłuższego sprzężenia poprzez łącznik π pozwala na wzmocnienie energii przeniesienia ładunku, podobnie jak zastosowanie silniejszych donorów, czy silniejszych akceptorów. Najpierw zbadano absorpcje prekursora – indygo i stwierdzono, że maksimum absorpcji występuje przy 540 nm. Modyfikacja barwnika doprowadziła do przesunięcia wartości maksimum absorpcji wszystkich badanych pochodnych w kierunku czerwieni, w kolejności **18** > **16** > **17** > **15** > indygo.

Zbadano także właściwości optyczne związków typu donor-akceptor-akceptor (rysunek 9) różniących się konformacją cząsteczki.



Rysunek 9. Związki organiczne różniące się konformacją, na podstawie [63].

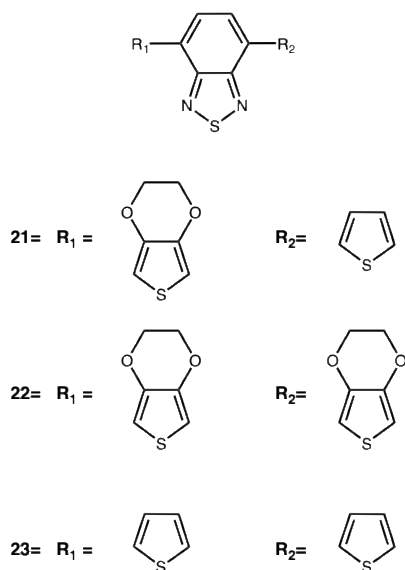
Figure 9. Organic compounds differing in conformation, based on [63].

Badania właściwości optycznych prowadzono w cienkich warstwach związków i stwierdzono, że w porównaniu do Anti-19, cienka warstwa Syn-19 wykazuje przesunięcie hipsokromowe początku absorpcji z długości 820 nm do 750 nm. Dodatkowo maksimum absorpcji obu cienkich warstw jest przesunięte o około 10 nm w porównaniu do roztworów związków w dichlorometanie. Zmieniając konformację z Anti na Syn stwierdzono również zwiększenie optycznej przerwy energetycznej z $1,52 \pm 0,03$ eV do $1,66 \pm 0,04$ eV, a poziom HOMO przesunął się z $-5,4 \pm 0,05$ eV do $-5,5 \pm 0,05$ eV [63].

3. Właściwości elektrochemiczne

W omawianej tematyce jedną z istotniejszych kwestii są właściwości elektrochemiczne badanych związków. Za pomocą metod elektrochemicznych można wskazać potencjał utleniania oraz redukcji związku elektroaktywnego oraz wskazać, czy proces redoks jest odwracalny, co jest kluczowe przy projektowaniu i potencjalnym zastosowaniu organicznych związków elektroaktywnych [64,65]. Woltamperometria cykliczna jest podstawową metodą analizy elektrochemicznej. Jest to metoda potencjodynamiczna polegająca na przykładaniu do elektrody pracującej liniowo zmieniającego się potencjału elektrycznego [66]. Na woltamperogramie cyklicznym przedstawione są piki – pik prądu anodowego odpowiadający procesowi utleniania anodowego analitu, oraz pik prądu katodowego związany z redukcją w cyklu powrotnym. Za pomocą technik spektroelektrochemicznych można badać jednocześnie zachowanie badanego związku przy przykładaniu zewnętrznego napięcia elektrycznego, jak i zmiany w jego właściwościach optycznych, tym samym prowadząc badania właściwości elektrochromowych [67] lub elektrofluorochromowych [68].

Budowa cząsteczek organicznych ma wpływ również na właściwości elektrochemiczne związków [67]. Zdarza się, że cząsteczki typu DAD wykazują zdolność do elektropolimeryzacji, i to elektropolimery otrzymane na powierzchniach przewodzących są dalej badane. Wpływ siły donorowej danej grupy na właściwości związków przedstawiono na przykładzie związków donorowo-akceptorowych pokazanych na rysunku 10 [69].



Rysunek 10. Struktury organicznych monomerów, na podstawie [69].

Figure 10. Structures of the organic monomers, based on [69].

Przeprowadzono badania elektrochemiczne dla tych związków i stwierdzono, że wraz ze wzrostem charakteru donorowego podstawnika zmniejszał się potencjał utleniania związku. Monomer **21** charakteryzował się najwyższym potencjałem utleniania, natomiast monomer **23** najniższym. Stwierdzono również, że monomery ulegają procesowi elektropolimeryzacji tworząc cienką warstwę polimerów na powierzchni elektrody badanej. Badania polimerów wskazały zależność wartości energetycznej poziomu HOMO polimerów od zastosowanych grup donorowych. Wraz ze wzrostem siły donorowej poziomu energii HOMO maleją, z kolei poziomy LUMO pozostają na niezmiennym poziomie z względu na to, że rdzeń akceptorowy we wszystkich badanych polimerów jest taki sam. Obliczone wartości energetycznej przerwy elektrochemicznej to 1,65 eV dla **P21**; 1,1 eV dla **P22** i 1,2 eV dla **P23** [69-73].

Dla związków organicznych przedstawionych na rysunku 4 opisano zależność właściwości elektrochemicznych od przyłączonego łańcucha alkilowego [53]. Pomiary elektrochemiczne przeprowadzono w dichlorometanie z TBAPF₆ jako

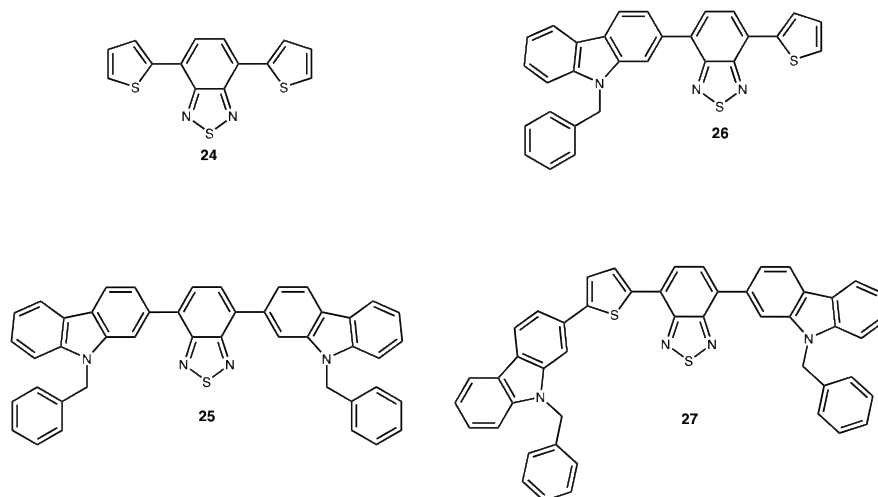
elektrolicie podstawowym, a w tabeli 2 zapisano wartości potencjałów dla związków **11a-d**.

Tabela 2. Wartości potencjałów utleniania oraz redukcji dla związków **11a-d**.
Table 2. Oxidation and reduction potential values for compounds **11a-d**.

Związek	$E_{1/2}^{2+/+}$ [V]	$E_{1/2}^{+/0}$ [V]	$E_{1/2}^{0/-}$ [V]
11a	+0,47	+0,11	-1,74
11b	+0,46	+0,12	-1,74
11c	+0,34	+0,01	-1,76
11d	+0,34	+0,01	-1,76

Stwierdzono, że związki zawierające dłuższe łańcuchy alkilowe wykazują niższy potencjał utleniania o około 0,1 V w porównaniu do związków z krótszymi łańcuchami.

Opisano również serię symetrycznych oraz asymetrycznych związków donorowo-akceptorowych, których budowę pokazano na rysunku 11 [74].



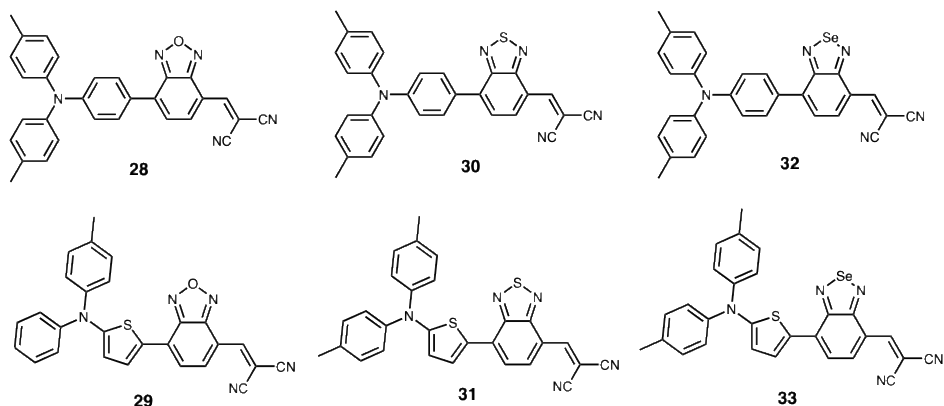
Rysunek 11. Asymetryczne i symetryczne cząsteczki na podstawie [74].

Figure 11. Asymmetric and symmetric molecules, based on [74].

Właściwości elektrochemiczne otrzymanych związków zostały zbadane w roztworze za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Wszystkie związki wykazywały dwa quasi-odwracalne piki utleniania. Najniższe potencjały utleniania przy +0,81V oraz +1,24 V wykazywał związek **27**. Taka zależność może wynikać ze zwiększonego sprzężenia π w pięcioczłonowym układzie monomeru. Po zbadaniu podstawowych właściwości związków podjęto próbę polimeryzacji dla wszystkich związków poza **24**. Cząsteczki **27** oraz **26** ulegały polimeryzacji, natomiast związkowi

25 nie udało się spolimeryzować mimo zastosowania różnych układów rozpuszczalnik-elektrolit.

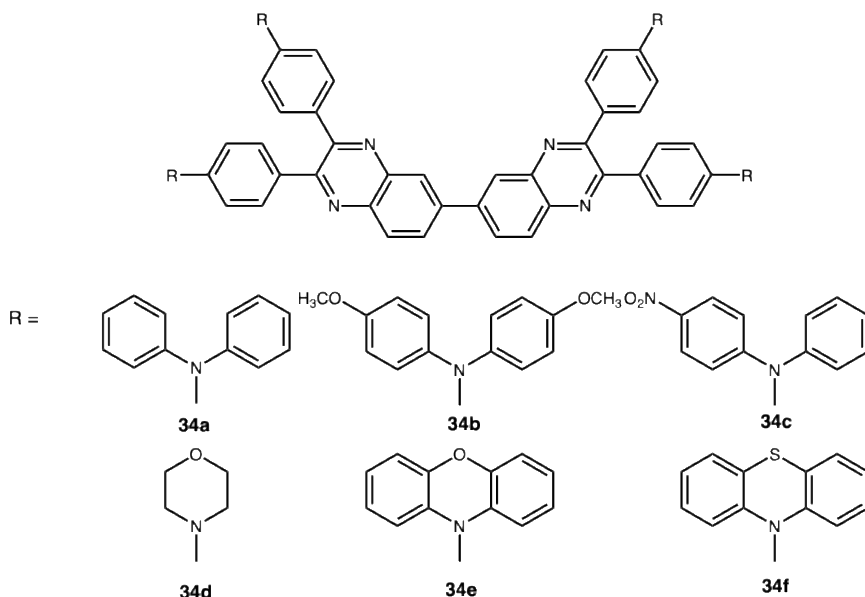
W literaturze występuje niewiele elektroaktywnych związków o strukturze DDA lub DAA. Jednak można przybliżyć właściwości takich związków na przykładzie serii sześciu pochodnych tryfenyloaminy przedstawionych na rysunku 12.



Rysunek 12. Struktury związków organicznych o strukturze D-D-A, na podstawie [75].

Figure 12. Structures of the D-D-A structured organic compounds, based on [75].

Właściwości elektrochemiczne zostały zbadane za pomocą woltamperometrii cyklicznej. Wszystkie związki ulegały jednemu quasi-odwracalnemu procesowi utleniania/redukcji przypisanemu procesowi redox tryfenyloaminy. Związki zawierające elektronodonorowy pierścień tiofenowy wykazywały mniej dodatni potencjał utleniania w porównaniu do ich analogów zawierające pierścień fenylowy. Pik utleniania był przesunięty w kierunku mniej dodatniego potencjału w zależności od heteroatomu w części akceptorowej - od tlenu, przez siarkę do selenu z powodu zmniejszania się elektroujemności halogenu [75]. Właściwości elektrochemiczne zbadano również dla serii związków donor-akceptor przedstawionych na rysunku 13 [76].



Rysunek 13. Struktury związków donor-akceptor na podstawie. [76]

Figure 13. Structures of the donor-acceptor compounds, based on [76].

Wartości potencjałów utleniania i redukcji oraz obliczona wartość przerwy energetycznej (E_g) przedstawiono w tabeli 3.

Tabela 3. Wartości potencjałów utleniania i redukcji oraz wartość przerwy energetycznej dla związków **34a-f**.Table 3. Oxidation and reduction potential values and the energy gap for compounds **34a-f**.

Związek chemiczny	E_{pa} (V)	E_{pc} (V)	$E_{g,ec}$ (eV)
34a	0,63 ; 0,81 ; 1,67 ; 2,06	-1,39	1,67
34b	0,55 ; 1,15 ; 1,87 ; 1,97	-1,31	1,50
34c	0,93 ; 1,12 ; 1,59 ; 1,85	-1,36 ; -1,67	1,92
34d	0,79 ; 1,21 ; 1,56 ; 2,04	-1,36	1,75
34e	0,58 ; 0,76 ; 1,36 ; 2,04	-1,35	1,57
34f	0,56 ; 1,14 ; 1,42 ; 1,97	-1,31	1,55

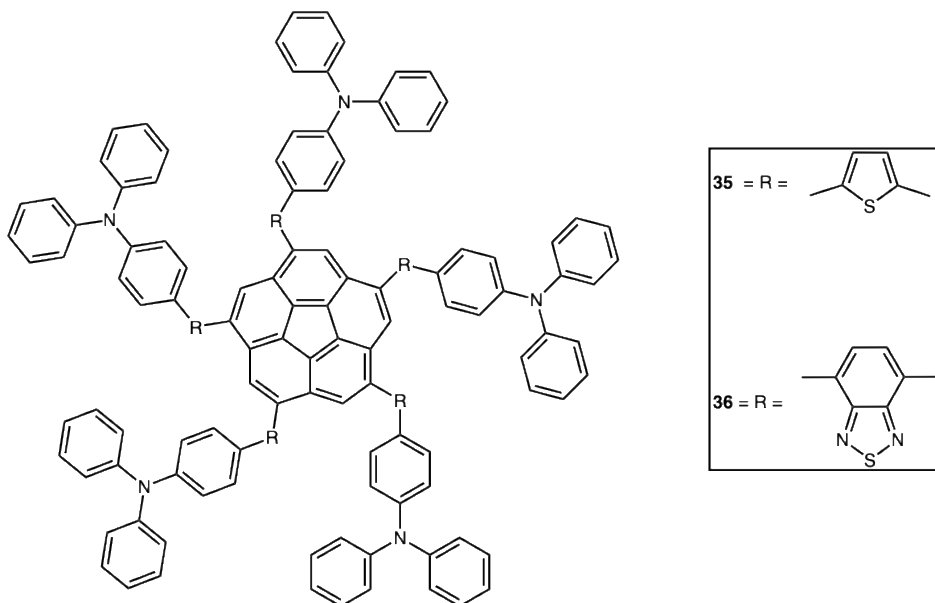
Wszystkie sześć związków charakteryzują się czterema quasi-odwracalnymi pikami utleniania/redukcji w zakresie od +0,55 V do +2,06 V. Stwierdzono, że potencjał utleniania maleje wraz ze wzrostem siły donora (**34b** > **34f** > **34e** > **34a** > **34d** > **34c**). Dla wszystkich badanych barwników zauważono pik redukcji występujący przy około -1,4 V, a dla związku **34c** widać również pik redukcyjny przy -1,67 V odpowiadający redukcji elektroakceptorowej grupy $-NO_2$. Obliczona na podstawie woltamperogramów cyklicznych przerwa energetyczna badanych związków mieściła się w zakresie od 1,5 eV do 1,92 eV. Dosyć niska przerwa

energetyczna barwnika **34b** wynika z wpływu grupy elektronodonorowej $-OCH_3$, natomiast obecność grupy elektronoakceptorowej $-NO_2$ w strukturze związku **34c** skutkuje zwiększenie przerwy energetycznej do 1,92 eV. [76]

4. Właściwości elektrochromowe i elektrofluorochromowe

W poprzednich rozdziałach opisano związki donorowo-akceptorowe zarówno ze względu na ich właściwości optyczne, jak i właściwości elektrochemiczne. Dzięki zastosowaniu związków absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne w zakresie widzialnym i jednocześnie będącymi związkami elektroaktywnymi możliwe jest otrzymanie cząsteczek [77] lub polimerów elektrochromowych [78]. Jeżeli dany materiał wykazuje również właściwości fluorescencyjne, można go wykorzystać do konstrukcji urządzeń elektrofluorochromowych [79,80].

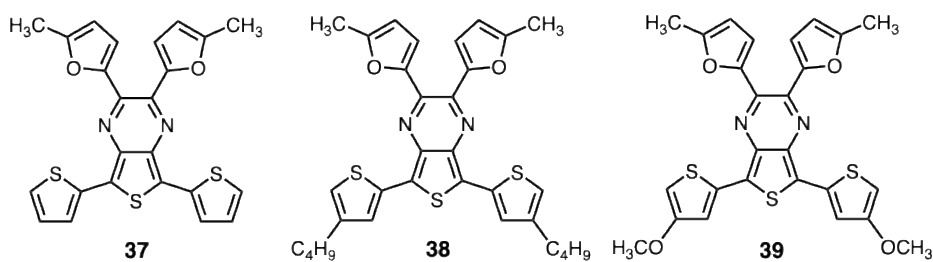
Przykładem związków elektrochromowych są sprzężone polimery otrzymane w wyniku elektropolimeryzacji monomerów oparte na korannulenie zawierające aktywną elektrochemicznie grupę tryfenyloaminową połączoną z grupami donorowymi (tiofen) oraz akceptorowymi (benzotiadiazol) (rysunek 14) [81]. Zmiana grupy elektronodonorowej na grupę elektronoakceptorową pozwoliła na efektywne modyfikacje koloru oraz właściwości fluorescencyjnych otrzymanych polimerów.



Rysunek 14. Struktura rozgałęzionych cząsteczek D-D-D oraz D-A-D na podstawie [81].
Figure 14. Structure of the branched D-D-D and D-A-D molecules, based on [81].

Oba polimery utworzone ze związków **36** i **35** wykazywały zarówno właściwości elektrochromowe, jak i elektrofluorochromowe. W wyniku pomiarów stwierdzono, że polimer otrzymany w wyniku elektropolimeryzacji **35** (**P-35**) w stanie neutralnym charakteryzuje się maksimum absorpcji przy 360 nm, a po elektrochemicznym utlenieniu związku pojawiły się nowe pasma absorpcji przy 476 nm oraz 750 nm. Polimer **P-36** natomiast wykazywał dwa pasma absorpcji w stanie neutralnym – przy 350 nm i 458 nm. Po utlenieniu te pasma zmniejszyły swoją intensywność i pojawiły się nowe pasma przy 390 nm i 840 nm. Można zatem wywnioskować, że w cząsteczce z jednostkami donorowymi i akceptorowymi występuje dodatkowe pasmo, oraz że w wyniku elektrochemicznego utleniania związku donor-akceptor występuje mocniejsze przesunięcie batochromowe pasma niskoenergetycznego oraz nieco mniejsze pasma wysokoenergetycznego. Dodatkowo stwierdzono, że polimer **P-36** wykazuje odwracalne zmiany fluorescencji z barwy czerwonej na niebieską podczas procesów redox, natomiast w przypadku polimeru **P-35** zmiany te były nieodwracalne.

Wpływ funkcjonalizacji grupy donorowej na właściwości polimeru donorowo-akceptorowego opisano na przykładzie polimerów utworzonych w wyniku elektropolimeryzacji monomerów przedstawionych na rysunku 15 [82].



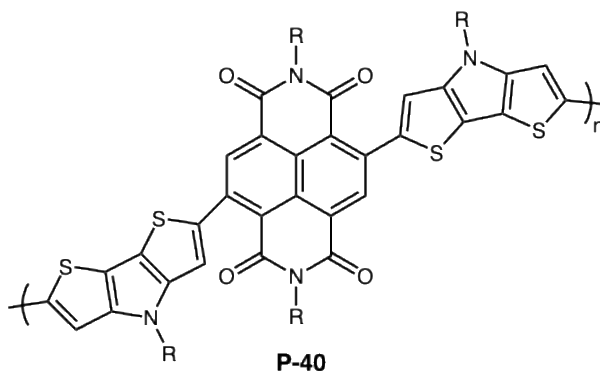
Rysunek 15. Struktury monomerów z tiofenem (**37**), butyltiofenem (**38**), oraz metoksytiofenem (**39**), na podstawie [82].

Figure 15. Structures of the monomers with thiophene (**37**), butylthiophene (**38**), and methoxythiophene (**39**), based on [82].

Butyltiofen i metoksytiofen wykazują silniejsze właściwości donorowe od samego tiofenu, co powoduje, że w przypadku polimeru **P-37** zaobserwowano o 20 nm większe przesunięcie batochromowe w porównaniu do **P-38** i **P-39**. Polimery scharakteryzowano także pod kątem właściwości elektrochromowych i stwierdzono, że polimery **P-37** i **P-38** w stanie neutralnym wykazywały barwę zieloną i niską optyczną przerwę energetyczną. Z kolei polimer **P-39** wykazywał najmniejszą energię przejścia – jedyne 0,74 eV [82].

Istnieją przykłady polimerów, które wskutek reakcji polimeryzacji monomerów o strukturze DAD w rezultacie dają polimery o powtarzających się jednostkach –

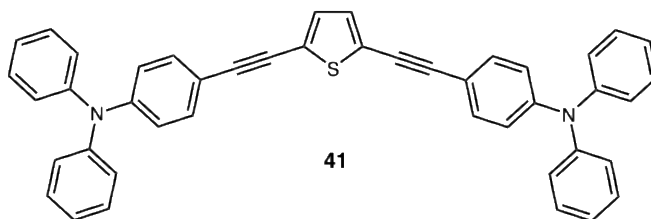
[DDA]-, przykładem polimeru o takiej strukturze jest związek przedstawiony na rysunku 16 [83].



Rysunek 16. Struktura polimeru z akceptorowym rdzeniem diimidu naftalenowego na podstawie [83].
Figure 16. Structure of polymer with a naphthalene diimide acceptor core, based on [83].

Ditenopirol wykazuje absorpcję z maksimum przy 308 nm, natomiast rdzeń diimidu naftalenowego (NDI) wykazuje maksimum absorpcji przy 380 nm. W przypadku polimeru zaobserwowano jedno pasmo absorpcji z maksimum przy 468 nm. Z kolei pasmo przeniesienia ładunku w monomerze występuje przy 689 nm, a w polimerze 885 nm. Te zmiany w zakresach występowania pasm absorpcji wynikają ze zwiększenia sprzężenia połączonego z interakcjami pomiędzy donorem i akceptorem. Przyłożenie potencjału o wartości odpowiadającej tworzeniu się anionów rodnikowych spowodowało zmniejszenie intensywności pasma przeniesienia ładunku i wzrost intensywności pasma z maksimum przy 803 nm. Jednocześnie wysokoenergetyczne pasmo przesuwa się z 468 nm do 458 nm. Przyłożenie potencjału o wartości odpowiadającej tworzeniu się dianionu NDI spowodowało stopniowe zmniejszanie się intensywności tych pasm absorpcji i pojawienie się nowego pasma absorpcji z maksimum przy 745 nm, które następnie przesuwa się aż do 696 nm. Z kolei w wyniku utleniania polimeru do kationu rodnikowego prowadzi do całkowitego zaniku pasma przy 468 nm, oraz do powstania dwóch nowych pasm absorpcji z maksimum przy 570 nm i 1040 nm, podczas gdy pasmo przeniesienia ładunku ulega przesunięciu z 885 nm do ok. 830 nm. Dalsze zwiększanie potencjału prowadzi do utworzenia dikationu, w wyniku czego wszystkie pasma charakterystyczne dla kationu rodnikowego zmniejszają swoją intensywność, a pojawia się nowe pasmo z maksimum przy 675 nm.

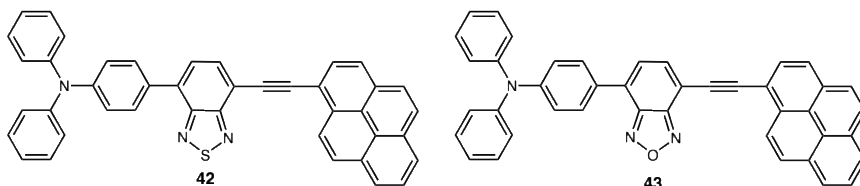
Przykładem związku składającego się z grup donorowych o zbadanych właściwościach elektrofluorochromowych jest cząsteczka na rysunku 17 [84].



Rysunek 17. Przykład związku o strukturze donor-donor-donor wykazujący fluorescencję, na podstawie [84].
Figure 17. Example of a donor-donor-donor structured compound exhibiting fluorescence, based on [84].

Pomiarów emisji promieniowania dla tego związku dokonano po wzbudzeniu promieniowaniem o długości fali 390 nm i stwierdzono, że związek emituje światło barwy niebieskiej z maksimum przy 475 nm. Przeprowadzono również badania spektrofluorochromowe i stwierdzono, że intensywność emisji maleje wraz ze wzrostem przyłożonego potencjału. Po przyłożeniu potencjału o wartości +1,1V przez 30 sekund fluorescencja została wygaszona w 96%, a następnie przywrócona poprzez zastosowanie potencjału -0,1V. Skonstruowano również urządzenie elektrofluorochromowe, którego stabilność zbadano przy przełączaniu pomiędzy 2,5V oraz -1,5V co 20 sekund. Stwierdzono, że po 30 minutach pracy urządzenia intensywność fluorescencji spadła o ponad 84%.

Właściwości elektrofluorochromowe w roztworze zostały również zbadane dla dwóch analogów przedstawionych na rysunku 18 [34]. Związki te różnią się heteroatomem w rdzeniu donorowym cząsteczki.



Rysunek 18. Elektrofluorochromowe związki różniące się heteroatomem w rdzeniu akceptorowym na podstawie [34].

Figure 18. Electrofluorochromic compounds differing in the heteroatom in the acceptor core, based on [34].

W trakcie badań związki wzbudzano promieniowaniem o długości fali odpowiednio 491 nm dla analogu z siarką oraz 472 nm dla analogu tlenowego. Pomiar spektroelektrofluorochemiczny roztworów obu barwników wykazały ich podobne zachowanie. W stanie neutralnym związek z siarką wykazywał emisję przy 680 nm, zmniejszającą się wraz ze zwiększaniem potencjału do 1,0V, a zastosowanie potencjału w zakresie od 1,1V do 1,4V poskutkowało dalszym zmniejszaniem się intensywności fluorescencji i przesunięciem hipsokromowym maksimum emisji o około 50 nm. Zachowanie analogu tlenowego było bardzo podobne, emisja w stanie podstawowym miała maksimum przy 660 nm a po utlenieniu w zakresie do 1,4V

również spowodowało spadek intensywności emisji i hipsochromowe przesunięcie również o około 50 nm. Urządzenie elektrofluorochromowe zostało wykonane tylko dla analogu tlenowego i podczas przełączania potencjału pomiędzy -0,5V a 2,0V co 30 sekund zaobserwowano odwracalność procesu wygaszania przez około 100 cykli redoks.

UWAGI KOŃCOWE

Jedną z najważniejszych zalet organicznych związków elektroaktywnych jest możliwość modyfikacji ich struktury w celu dopasowania jej do oczekiwanych właściwości. Na podstawie analizy danych literaturowych wskazano różne modyfikacje struktury i ich wpływ na właściwości optyczne i elektrochemiczne. Struktura donor-akceptor charakteryzuje się występowaniem w widmie absorpcji pasma przeniesienia ładunku, co odróżnia je od innych związków organicznych absorbujących promieniowanie elektromagnetyczne. Zastosowanie grup o właściwościach bardziej elektronodonorowych względem tej samej grupy elektronoakceptorowej powoduje bathochromowe przesunięcie maksimum absorpcji. Zwiększenie siły akceptora również skutkuje przesunięciem pasma ku czerwieni, tak więc zwiększenie siły oddziaływania donor-akceptor skutkuje przesunięciem w kierunku fal dłuższych. Interesującym zmianom ulegają także właściwości elektrochemiczne. Zwiększenie siły oddziaływania donor-akceptor powoduje zmniejszenie potencjału utleniania związku chemicznego, a podobny efekt można uzyskać przez alkilację grup donorowych. Przy okazji wykazano również, że dla układów donorowo-akceptorowych występuje większe przesunięcie Stokes'a. Polimery donorowo-akceptorowe również mogą wykazywać odmienne właściwości ze względu na różne długości łańcucha polimerowego, a co za tym idzie odmienne długości sprzężeń w łańcuchach. Na przykładzie związków, w których występują połączenia donor-donor lub akceptor-akceptor wykazano, że w nich również występuje zjawisko przeniesienia ładunku, a także że wydłużanie sprzężenia poprzez zastosowanie wiązania podwójnego wzmacnia oddziaływania donorowo-akceptorowe.

PODZIĘKOWANIA

Pragnę serdecznie podziękować Pani Profesor Monice Wałęsie-Chorab za niezwykle cenne uwagi merytoryczne.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] S. C. Rasmussen, *The Early History of Polyaniline: Discovery and Origins*, 2017, Vol 1 No 2 (2017)
- [2] F. M. Kelly, L. Meunier, C. Cochrane, and V. Koncar, *Polyaniline: Application as solid state electrochromic in a flexible textile display*, 2013, **34**, 1
- [3] Y. Luo, R. Guo, T. Li, F. Li, Z. Liu, M. Zheng, B. Wang, Z. Yang, H. Luo, and Y. Wan, *Application of Polyaniline for Li-Ion Batteries, Lithium–Sulfur Batteries, and Supercapacitors*, 2019, **12**, 1591
- [4] F. M. Kelly, L. Meunier, C. Cochrane, and V. Koncar, *Polyaniline: Application as solid state electrochromic in a flexible textile display*, 2013, **34**, 1
- [5] M. Prosa, M. Bolognesi, L. Fornasari, G. Grasso, L. Lopez-Sanchez, F. Marabelli, and S. Toffanin, *Nanostructured Organic/Hybrid Materials and Components in Miniaturized Optical and Chemical Sensors*, 2020, **10**, 480
- [6] S. R. Forrest, *The path to ubiquitous and low-cost organic electronic appliances on plastic*, 2004, **428**, 911
- [7] S. Logothetidis, *Flexible organic electronic devices: Materials, process and applications*, 2008, **152**, 96
- [8] C. S. Buga and J. C. Viana, *A Review on Materials and Technologies for Organic Large-Area Electronics*, 2021, **6**, 2001016
- [9] O. Folorunso, P. Olukanmi, and S. Thokozani, *Conductive polymers' electronic structure modification for multifunctional applications*, 2023, **35**, 106308
- [10] S. Fletcher, *The Definition of Electrochromism*, 2015, **19**, 3305
- [11] C.-M. Wu, S. Naseem, M.-H. Chou, J.-H. Wang, and Y.-Q. Jian, *Recent Advances in Tungsten-Oxide-Based Materials and Their Applications*, 2019, **6**, 49
- [12] K. Madasamy, D. Velayutham, V. Suryanarayanan, M. Kathiresan, and K.-C. Ho, *Viologen-based electrochromic materials and devices*, 2019, **7**, 4622
- [13] P. M. S. Monk, *Charge Movement through Electrochromic Thin-Film Tungsten Trioxide*, 1999, **24**, 193
- [14] J. Sun and Z. Liang, *Swift Electrofluorochromism of Donor–Acceptor Conjugated Polytriphenylamines*, 2016, **8**, 18301
- [15] X. Wan, C. Li, M. Zhang, and Y. Chen, *Acceptor–donor–acceptor type molecules for high performance organic photovoltaics – chemistry and mechanism*, 2020, **49**, 2828
- [16] S. Horiuchi, T. Hasegawa, and Y. Tokura, *Molecular Donor–Acceptor Compounds as Prospective Organic Electronics Materials*, 2006, **75**, 051016
- [17] Y. Wang and T. Michinobu, *Benzothiadiazole and its π -extended, heteroannulated derivatives: useful acceptor building blocks for high-performance donor–acceptor polymers in organic electronics*, 2016, **4**, 6200
- [18] R. Kacimi, E. Tanis, A. Azaid, Y. Khaddam, M. Raftani, S. Sarfaraz, L. Bejjit, and M. Bouachrine, *Benzodithiophene-based Acceptor-Donor-Acceptor-type compounds for highly efficient organic photovoltaic cells*, 2023, **830**, 140774
- [19] G. A. Sotzing, C. A. Thomas, J. R. Reynolds, and P. J. Steel, *Low Band Gap Cyanovinylene Polymers Based on Ethylenedioxythiophene*, 1998, **31**, 3750
- [20] C. Deibel, T. Strobel, and V. Dyakonov, *Role of the Charge Transfer State in Organic Donor-Acceptor Solar Cells*, 2010, **22**, 4097
- [21] T. T. Steckler, P. Henriksson, S. Mollinger, A. Lundin, A. Salleo, and M. R. Andersson, *Very Low Band Gap Thiadiazoloquinoxaline Donor–Acceptor Polymers as Multi-tool Conjugated Polymers*, 2014, **136**, 1190
- [22] D. F. Perepichka, M. R. Bryce, A. S. Batsanov, E. J. L. McInnes, J. P. Zhao, and R. D. Farley, *Engineering a Remarkably Low HOMO–LUMO Gap by Covalent Linkage of a Strong π -Donor and a π -Acceptor—Tetrathiafulvalene- σ -Polynitrofluorene Diads: Their Amphoteric Redox Behavior, Electron Transfer and Spectroscopic Properties*, 2002, **8**, 4656
- [23] K. Müllen and W. Pisula, *Donor–Acceptor Polymers*, 2015, **137**, 9503
- [24] S. Holliday, Y. Li, and C. K. Luscombe, *Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics*, 2017, **70**, 34
- [25] M. İçli, M. Pamuk, F. Algi, A. M. Önal, and A. Cihaner, *Donor–Acceptor Polymer Electrochromes with Tunable Colors and Performance*, 2010, **22**, 4034
- [26] H. Bai, Y. Wang, P. Cheng, Y. Li, D. Zhu, and X. Zhan, *Acceptor–Donor–Acceptor Small Molecules Based on Indacenodithiophene for Efficient Organic Solar Cells*, 2014, **6**, 8426
- [27] S. Zhang, M. U. Ocheje, L. Huang, L. Galuska, Z. Cao, S. Luo, Y.-H. Cheng, D. Ehlberg, R. B. Goodman, D. Zhou, Y. Liu, Y.-C. Chiu, J. D. Azoulay, S. Rondeau-Gagné, and X. Gu, *The Critical Role of Electron-Donating Thiophene Groups on the Mechanical and Thermal Properties of Donor–Acceptor Semiconducting Polymers*, 2019, **5**, 1800899
- [28] C.-L. Pai, C.-L. Liu, W.-C. Chen, and S. A. Jenekhe, *Electronic structure and properties of alternating donor–acceptor conjugated copolymers: 3,4-Ethylenedioxythiophene (EDOT) copolymers and model compounds*, 2006, **47**, 699
- [29] S. Bibi, R. A. Khera, A. Farhat, and J. Iqbal, *Triphenylamine based donor-acceptor-donor type small*

molecules for organic solar cells, 2021, **1198**, 113176

- [30] M. Bélières , V. Sartor , P.-L. Fabre , R. Poteau , G. Bordeau , and N. Chouini-Lalanne, Simple electron donor molecules based on triphenylamine and carbazole derivatives, 2018, **153**, 275
- [31] J. Merz , M. Dietz , Y. Vonhausen , F. Wöber , A. Friedrich , D. Sieh , I. Krummenacher , H. Braunschweig , M. Moos , M. Holzappel , C. Lambert , and T. B. Marder, Synthesis, Photophysical and Electronic Properties of New Red-to-NIR Emitting Donor–Acceptor Pyrene Derivatives, 2020, **26**, 438
- [32] K. Chen , J. Zhao , X. Li , and G. G. Gurzadyan, Anthracene–Naphthalenediimide Compact Electron Donor/Acceptor Dyads: Electronic Coupling, Electron Transfer, and Intersystem Crossing, 2019, **123**, 2503
- [33] A. Balan , G. Gunbas , A. Durmus , and L. Toppare, Donor–Acceptor Polymer with Benzotriazole Moiety: Enhancing the Electrochromic Properties of the “Donor Unit,” 2008, **20**, 7510
- [34] K. Muras , M. Kubicki , and M. Wałęsa-Chorab, Benzochalcodiazole-based donor-acceptor-donor non-symmetric small molecules as dual-functioning electrochromic and electrofluorochemical materials, 2023, **212**, 111098
- [35] H. Akpınar , A. Balan , D. Baran , E. K. Ünver , and L. Toppare, Donor–acceptor–donor type conjugated polymers for electrochromic applications: benzimidazole as the acceptor unit, 2010, **51**, 6123
- [36] J. Zhang , W. Xu , P. Sheng , G. Zhao , and D. Zhu, Organic Donor–Acceptor Complexes as Novel Organic Semiconductors, 2017, **50**, 1654
- [37] S. Amthor , C. Lambert , S. Dümmler , I. Fischer , and J. Schelter, Excited Mixed-Valence States of Symmetrical Donor–Acceptor–Donor π Systems, 2006, **110**, 5204
- [38] S. Ellinger , K. R. Graham , P. Shi , R. T. Farley , T. T. Steckler , R. N. Brookins , P. Taraneekar , J. Mei , L. A. Padilha , T. R. Ensley , H. Hu , S. Webster , D. J. Hagan , E. W. Van Stryland , K. S. Schanze , and J. R. Reynolds, Donor–Acceptor–Donor-based π -Conjugated Oligomers for Nonlinear Optics and Near-IR Emission, 2011, **23**, 3805
- [39] S. Ullbrich , J. Benduhn , X. Jia , V. C. Nikolis , K. Tvingstedt , F. Piersimoni , S. Roland , Y. Liu , J. Wu , A. Fischer , D. Neher , S. Reineke , D. Spoltore , and K. Vandewal, Emissive and charge-generating donor–acceptor interfaces for organic optoelectronics with low voltage losses, 2019, **18**, 459
- [40] X. Chen , X. Zhang , X. Xiao , Z. Wang , and J. Zhao, Recent Developments on Understanding Charge Transfer in Molecular Electron Donor-Acceptor Systems, 2023, **62**, e202216010
- [41] J. W. Lichtman and J.-A. Conchello, Fluorescence microscopy, 2005, **2**, 910
- [42] S. Yao , H.-Y. Ahn , X. Wang , J. Fu , E. W. Van Stryland , D. J. Hagan , and K. D. Belfield, Donor–Acceptor–Donor Fluorene Derivatives for Two-Photon Fluorescence Lysosomal Imaging, 2010, **75**, 3965
- [43] J. Lu , B. Pattengale , Q. Liu , S. Yang , W. Shi , S. Li , J. Huang , and J. Zhang, Donor–Acceptor Fluorophores for Energy-Transfer-Mediated Photocatalysis, 2018, **140**, 13719
- [44] S. Ming , S. Zhen , K. Lin , L. Zhao , J. Xu , and B. Lu, Thiadiazolo[3,4-*c*]pyridine as an Acceptor toward Fast-Switching Green Donor–Acceptor-Type Electrochromic Polymer with Low Bandgap. 2015, **7**, 11089
- [45] S. V. Rosokha and J. K. Kochi, Fresh Look at Electron-Transfer Mechanisms via the Donor/Acceptor Bindings in the Critical Encounter Complex, 2008, **41**, 641
- [46] C. Chen and C. Fang, Devising Efficient Red-Shifting Strategies for Bioimaging: A Generalizable Donor-Acceptor Fluorophore Prototype, 2020, **15**, 1514
- [47] M. Ahn , M.-J. Kim , D. W. Cho , and K.-R. Wee, Electron Push–Pull Effects on Intramolecular Charge Transfer in Perylene-Based Donor–Acceptor Compounds, 2021, **86**, 403
- [48] C. Liu , W. Hu , H. Jiang , G. Liu , C. C. Han , H. Siringhaus , F. Boué , and D. Wang, Chain Conformation and Aggregation Structure Formation of a High Charge Mobility DPP-Based Donor–Acceptor Conjugated Polymer, 2020, **53**, 8255
- [49] Y. Takeda, Modulating the Photophysical Properties of Twisted Donor–Acceptor–Donor π -Conjugated Molecules: Effect of Heteroatoms, Molecular Conformation, and Molecular Topology, 2024, [acs.accounts.4c00353](https://doi.org/10.1021/acsc.4c00353)
- [50] P. M. Beaujuge , S. Ellinger , and J. R. Reynolds, The donor–acceptor approach allows a black-to-transmissive switching polymeric electrochrome, 2008, **7**, 795
- [51] M. H. Chua , Q. Zhu , T. Tang , K. W. Shah , and J. Xu, Diversity of electron acceptor groups in donor–acceptor type electrochromic conjugated polymers, 2019, **197**, 32
- [52] S. Hellström , T. Cai , O. Inganäs , and M. R. Andersson, Influence of side chains on electrochromic properties of green donor–acceptor–donor polymers, 2011, **56**, 3454
- [53] L. E. Polander , L. Pandey , S. Barlow , S. P. Tiwari , C. Risko , B. Kippelen , J.-L. Brédas , and S. R. Marder, Benzothiadiazole-Dithienopyrrole Donor–Acceptor–Donor and Acceptor–Donor–Acceptor Triads: Synthesis and Optical, Electrochemical, and Charge-Transport Properties, 2011, **115**, 23149
- [54] K. He , S. Chen , Y. Chen , J. Li , P. Sun , X. Lu , Q. Fan , and W. Huang, Water-Soluble Donor–Acceptor–Donor-Based Fluorophore for High-Resolution NIR-II Fluorescence Imaging Applications, 2021, **3**, 3238
- [55] S. Izumi , H. F. Higginbotham , A. Nyga , P. Stachelek , N. Tohnai , P. D. Silva , P. Data , Y. Takeda ,

- and S. Minakata, Thermally Activated Delayed Fluorescent Donor–Acceptor–Donor–Acceptor π -Conjugated Macrocyclic for Organic Light-Emitting Diodes, 2020, **142**, 1482
- [56] Y. Cai, K. Samedov, B. S. Dolinar, H. Albright, Z. Song, C. Zhang, B. Z. Tang, and R. West, AEE-active cyclic tetraphenylsilole derivatives with $\sim 100\%$ solid-state fluorescence quantum efficiency, 2015, **44**, 12970
- [57] I. H. M. Van Stokkum, T. Scherer, A. M. Brouwer, and J. W. Verhoeven, Conformational dynamics of flexibly and semirigidly bridged electron donor-acceptor systems as revealed by spectrotemporal parametrization of fluorescence, 1994, **98**, 852
- [58] G. Sun, Y.-C. Wei, Z. Zhang, J.-A. Lin, Z.-Y. Liu, W. Chen, J. Su, P.-T. Chou, and H. Tian, Diversified Excited-State Relaxation Pathways of Donor–Linker–Acceptor Dyads Controlled by a Bent-to-Planar Motion of the Donor, 2020, **59**, 18611
- [59] J. S. Ward, R. S. Nobuyasu, M. A. Fox, A. S. Batsanov, J. Santos, F. B. Dias, and M. R. Bryce, Bond Rotations and Heteroatom Effects in Donor–Acceptor–Donor Molecules: Implications for Thermally Activated Delayed Fluorescence and Room Temperature Phosphorescence, 2018, **83**, 14431
- [60] K. Funabiki, K. Yamada, Y. Arisawa, A. Watanabe, T. Agou, Y. Kubota, T. Inuzuka, Y. Miwa, T. Udagawa, and S. Kutsumizu, Design, Regioselective Synthesis, and Photophysical Properties of Perfluoronaphthalene-Based Donor–Acceptor–Donor Fluorescent Dyes, 2022, **87**, 11751
- [61] J.-A. Lin, S.-W. Li, Z.-Y. Liu, D.-G. Chen, C.-Y. Huang, Y.-C. Wei, Y.-Y. Chen, Z.-H. Tsai, C.-Y. Lo, W.-Y. Hung, K.-T. Wong, and P.-T. Chou, Bending-Type Electron Donor–Donor–Acceptor Triad: Dual Excited-State Charge-Transfer Coupled Structural Relaxation, 2019, **31**, 5981
- [62] A. Mahmood, M. I. Abdullah, and S. U.-D. Khan, Enhancement of nonlinear optical (NLO) properties of indigo through modification of auxiliary donor, donor and acceptor, 2015, **139**, 425
- [63] X. Che, C. Chung, X. Liu, S. Chou, Y. Liu, K. Wong, and S. R. Forrest, Regioisomeric Effects of Donor–Acceptor–Acceptor' Small-Molecule Donors on the Open Circuit Voltage of Organic Photovoltaics, 2016, **28**, 8248
- [64] Y. Ding, C. Zhang, L. Zhang, Y. Zhou, and G. Yu, Molecular engineering of organic electroactive materials for redox flow batteries, 2018, **47**, 69
- [65] S. Nad, R. Jana, A. Datta, and S. Malik, Fully organic electroactive monomers for electrochromic behaviors having high coloration efficiency and long cycle stability towards flexible Solid-State electrochromic device, 2022, **918**, 116484
- [66] C. Costentin, J. Fortage, and M.-N. Collomb, Electrophotocatalysis: Cyclic Voltammetry as an Analytical Tool, 2020, **11**, 6097
- [67] M. A. Pellitero and F. J. del Campo, Electrochromic sensors: Innovative devices enabled by spectroelectrochemical methods, 2019, **15**, 66
- [68] O. Galangau, I. Fabre-Franche, S. Munteanu, C. Dumas-Verdes, G. Clavier, R. Méallet-Renault, R. B. Pansu, F. Hartl, and F. Miomandre, Electrochromic and electrofluorochemical properties of a new boron dipyrromethene–ferrocene conjugate, 2013, **87**, 809
- [69] M. Sendur, A. Balan, D. Baran, B. Karabay, and L. Toppare, Combination of donor characters in a donor–acceptor–donor (DAD) type polymer containing benzothiadiazole as the acceptor unit, 2010, **11**, 1877
- [70] S. Tarkuc, Y. A. Udum, and L. Toppare, Tuning of the neutral state color of the π -conjugated donor–acceptor–donor type polymer from blue to green via changing the donor strength on the polymer, 2009, **50**, 3458
- [71] A. Kurowska, P. Zassowski, A. S. Kostyuchenko, T. Yu. Zheleznova, K. V. Andryukhova, A. S. Fisjuk, A. Pron, and W. Domagala, Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives, 2017, **19**, 30261
- [72] K. L. Winkel, J. R. Carberry, L. M. Wood, M. Araya, Z. W. Iszard, T. Cantu, B. Martin, X. Li, and J. A. Irvin, Donor–acceptor–donor polymers utilizing pyrimidine-based acceptors, 2014, **83**, 113
- [73] J. Liu, L. Li, R. Xu, K. Zhang, M. Ouyang, W. Li, X. Lv, and C. Zhang, Design, Synthesis, and Properties of Donor–Acceptor–Donor' Asymmetric Structured Electrochromic Polymers Based on Fluorenone as Acceptor Units, 2019, **1**, 1081
- [74] D. Eroglu, E. G. C. Ergun, and A. M. Önal, Cross-exchange of donor units in donor-acceptor-donor type conjugated molecules: Effect of symmetrical and unsymmetrical linkage on the electrochemical and optical properties, 2020, **76**, 131164
- [75] H. Ting, Y. Chen, L. Lin, S. Chou, Y. Liu, H. Lin, and K. Wong, Benzochalcogenodiazole-Based Donor–Acceptor–Acceptor Molecular Donors for Organic Solar Cells, 2014, **7**, 457
- [76] S. S. Mahadik, D. R. Garud, M. K. Ghadiyali, S. Chacko, and R. M. Kamble, 2,2',3,3'-Tetrakis(4-bromophenyl)-6,6'-biquinoxaline based novel Donor–Acceptor–Acceptor–Donor (DAAD) Blue–Orange emitting molecules: Opto-electrochemical, AIE and theoretical investigation, 2022, **252**, 119350
- [77] B. Lim, S.-Y. Han, and Y.-C. Nah, Highly soluble diketopyrrolopyrrole-based donor-acceptor type small molecule for electrochromic applications, 2018, **63**, 23
- [78] Q. Huang, J. Chen, S. Yan, X. Shao, Y. Dong, J. Liu, W. Li, and C. Zhang, New Donor–Acceptor–Donor Conjugated Polymer with Twisted Donor–Acceptor Configuration for High-Capacitance

Electrochromic Supercapacitor Application, 2021, **9**, 13807

[79] Q. Lu , C. Yang , X. Qiao , X. Zhang , W. Cai , Y. Chen , Y. Wang , W. Zhang , X. Lin , H. Niu , and W. Wang, Multifunctional AIE-active polymers containing TPA-TPE moiety for electrochromic, electrofluorochromic and photodetector, 2019, **166**, 340

[80] G. A. Corrente , D. A. González , E. Aktas , A. L. Capodilupo , F. Ruighi , G. Accorsi , D. Imbardelli , C. Rodriguez-Seco , E. Martinez-Ferrero , E. Palomares , and A. Beneduci, Reversible vis-NIR electrochromic/electrofluorochromic switching in dual-functional devices modulated by different benzothiadiazole-arylamine anodic components, 2023, **11**, 17115

[81] J.-J. Huang , H.-A. Lin , C. Chen , P.-W. Tang , and S.-C. Luo, Corannulene-based donor–acceptor-type conjugated polymers with electrochromic properties, 2021, **9**, 7919

[82] Y. Zhang , L. Kong , H. Du , J. Zhao , and Y. Xie, Three novel donor-acceptor type electrochromic polymers containing 2,3-bis(5-methylfuran-2-yl)thieno[3,4-b]pyrazine acceptor and different thiophene donors: Low-band-gap, neutral green-colored, fast-switching materials, 2018, **830–831**, 7

[83] R. Rybakiewicz , E. D. Glowacki , L. Skorka , S. Pluczyk , P. Zassowski , D. H. Apaydin , M. Lapkowski , M. Zagorska , and A. Pron, Low and High Molecular Mass Dithienopyrrole–Naphthalene Bisimide Donor–Acceptor Compounds: Synthesis, Electrochemical and Spectroelectrochemical Behaviour, 2017, **23**, 2839

[84] M. Wałęsa-Chorab , K. Muras , H. L. Filiatrault , and W. G. Skene, Suitability of alkyne donor- π -donor- π -donor scaffolds for electrofluorochromic and electrochromic use, 2022, **10**, 3691

Praca wpłynęła do Redakcji 13 września 2024 r.