

Warszawa, dn. 26.10.2015 r.

Renata Rybakiewicz

„Nowe półprzewodnikowe arylenobisimidy zawierające podstawniki triaryloaminowe. Synteza, badania właściwości spektroskopowych, strukturalnych, transportowych i elektrochemicznych”

Promotor: prof. Małgorzata Zagórska

STRESZCZENIE

Głównym celem niniejszej pracy była synteza nowych pochodnych arylenobisimidów symetrycznie lub niesymetrycznie podstawionych grupami triaryloaminowymi oraz zbadanie ich właściwości chemicznych i fizycznych. Celem aplikacyjnym pracy była weryfikacja czy otrzymane nowe związki półprzewodnikowe mogą być stosowane jako warstwy aktywne w jednoskładnikowych tranzystorach ambipolarnych, działających na powietrzu.

Pięć N-podstawionych bisimidów otrzymano na drodze jednoetapowej kondensacji dibezwodnika kwasu: 1,2,4,5-benzenotetrakarboksylowego, 1,4,5,8-naftalenokarboksylowego i 3,4,9,10-perylenotetrakarboksylowego oraz monobezwodnika kwasu 1,4,5,8-naftalenokarboksylowego z N,N-di(4-butylofenylo)-1,4-fenylodiaminą. Monobezwodnik kwasu 1,4,5,8-naftalenokarboksylowego i N,N-di(4-butylofenylo)-1,4-fenylodiamina wymagały opracowania nowych procedur syntezy. Bisimidy podstawione triaryloaminą w rdzeniu otrzymano w trzech etapach. Etap pierwszy polegał na bromowaniu odpowiedniego dibezwodnika (naftalenowego lub perylenowego). Produkt bromowania poddawano następnie reakcji imidowania z alkilaminą. W ostatnim etapie przyłączano podstawnik triaryloaminowy poprzez sprzężanie Suzukiego. Czystość i strukturę chemiczną otrzymanych produktów potwierdzono na podstawie analizy elementarnej oraz spektroskopii NMR i FTIR.

Widma UV-vis N-podstawionych arylenobisimidów w najprostszym ujęciu było złożeniem widm niesprzężonych ze sobą dwóch chromoforów tzn. triaryloaminy i rdzenia bisimidowego. Przyłączenie triaryloaminy do rdzenia powodowało z kolei znaczące zmiany spektralne wyrażające się przesunięciem hipsochromowym pasm przypisanych triaryloaminie i rdzeniowi z równoczesną zmianą ich struktury oscylacyjnej oraz pojawieniem się nowego pasma o charakterze CT. Chronowoltamperogramy cykliczne badanych związków wykazały

pewne wspólne cechy: i) w zakresie potencjałów dodatnich (*vs* Fc/Fc⁺) rejestrowano jedną *quasi*-odwracalną parę redokсовą, odpowiadającą utlenianiu podstawnika triaryloaminowego do kationorodnika; ii) w zakresie potencjałów ujemnych obserwowano dwie pary redokсовe pochodzące od *quasi*-odwracalnej redukcji rdzenia bisimidowego do anionorodnika oraz w następnym etapie do bezspinoowego dianionu. Generowane elektrochemicznie jonorodniki identyfikowano metodą spektroelektrochemii EPR i UV-vis, potwierdzając eksperymentalnie proponowany mechanizm reakcji redokсовych. Badania elektrochemiczne pozwoliły również na wyznaczenie powinowactwa do elektronu (EA) i potencjału jonizacji (IP) otrzymanych bisimidów. Ten drugi parametr wyznaczono niezależnie w badaniach UPS, wykazując bardzo dobrą korelację pomiędzy wynikami otrzymanymi tymi dwiema metodami. Otrzymane wartości IP (5,26 eV - 5,36 eV) i |EA| (3,47 eV - 3,78 eV) jednoznacznie potwierdziły możliwość zastosowania otrzymanych bisimidów jako ambipolarnych półprzewodników w tranzystorach polowych.

Wartości IP i EA obliczone teoretycznie, przy zastosowaniu teorii funkcjonału gęstości (DFT), pozostawały w bardzo dobrej zgodności z wyznaczonymi eksperymentalnie. Wyniki obliczeń DFT potwierdziły ponadto całkowite rozdzielenie przestrzenne orbitali HOMO i LUMO w N-podstawionych bisimidach (HOMO na podstawniku, LUMO na rdzeniu) i brak całkowitego rozdzielienia orbitali w bisimidach podstawionych w rdzeniu.

Badania monowarstw syntezowanych związków osadzonych na graficie HOPG metodą skaningowej mikroskopii tunelowej wykazały, że niektóre N-podstawione bisimidy mają tendencję do samoorganizacji, tworząc dwuwymiarowe struktury nadcząsteczkowe o dużym stopniu upakowania i uporządkowania.

Pięć bisimidów wykazywało efekt polowy w układzie tranzystora, przy czym bisimid perylenowy podstawiony w rdzeniu i niesymetrycznie N-podstawiony bisimid naftalenowy, miały charakter ambipolarny, a dla symetrycznie dipodstawionych bisimidów naftalenowych efekt polowy rejestrowano tylko w konfiguracji kanału typu p. Badania cienkich warstw metodą dyfrakcji rentgenowskiej wykazały, że ta różnica w zachowaniu się bisimidów ma swoje przyczyny strukturalne, a nie termodynamiczne. Krystaliczne cienkie warstwy miały właściwości ambipolarne, natomiast w amorficznych warstwach możliwy był jedynie transport nośników ładunku typu p.

Renata Ryzbińska