

유기태양전지용 안트라퀴논 기반 전자 받게 분자의 특성 분석

현창석, 안병관 

가톨릭대학교 화학과

Characterization of Anthraquinone-Based Electron Acceptors for Organic Solar Cells

Chang-Seok Hyun and Byeong-Kwan An

Department of Chemistry, The Catholic University of Korea, Bucheon 14662, Korea

(Received March 23, 2022; Revised April 7, 2022; Accepted April 7, 2022)

Abstract: Recently many efforts have been made to develop a novel class of non-fullerene electron acceptor materials for high-performance organic solar cells. In this work, anthraquinone derivatives, TMAQ and THAQ, were prepared and their availability as electron acceptor materials for organic solar cells were investigated in terms of optical, thermal, electrochemical properties, and solar cell devices. Compared to TMAQ, a significant bathochromic shift of absorption band was observed for THAQ owing to intramolecular hydrogen-bond-assisted CT interactions. Thanks to the fused aromatic ring structure and benzoquinone unit, both TMAQ and THAQ exhibited a high thermal stability and an efficient electron reduction process. In particular, the intramolecular O-H---O=C hydrogen bond of THAQ plays an important role in improving the thermal stability and electron reduction properties. In the P3HT:acceptor solar cell system, THAQ-based devices had more than ca. 6 times higher power conversion efficiency than TMAQ-based devices. These results serve as a guide for developing high-efficient anthraquinone-based electron acceptor materials.

Keywords: Organic solar cells, Anthraquinone, Non-fullerene acceptors, Intramolecular hydrogen-bond-assisted CT interactions

1. 서론

최근 고성능 유기태양전지(organic solar cell) 개발을 위해 비풀러렌(non-fullerene) 계열의 전자 받게 물질을 태양전지 소자 제작에 핵심적으로 활용하는 연구가 활발하게 진행되고 있다 [1]. 이에 따라 지금까지 다양한 공액 구조를 이용한 새로운 전자 받게 물질이 지속적으로 개발되고 있다 [1,2]. 일반적으로 유기태양전지용 전자 받게 물질이 우수한 특성을 가지기 위해서는 적합한 LUMO 에너

지 준위, 가시광선 영역에서의 높은 광흡수, 우수한 전자 받게 특성 및 적절한 용해도 등의 여러 조건들을 만족해야 한다. 더불어 소자 제작과 장기 안정성을 위해서 높은 열적 안정성도 함께 갖추어야 한다 [1]. 이러한 관점에서 볼 때 안트라센 골격과 벤조퀴논(1,4-benzoquinone (BQ)) 단위로 이루어진 안트라퀴논(anthraquinone) 분자는 상기한 여러 조건을 만족할 수 있는 구조적인 장점을 가지고 있다. 우선, 안트라퀴논은 강직한 다환 방향족 탄화수소 구조를 가지고 있어 열적 안정성이 높으며, 안트라퀴논의 핵심 단위인 BQ 단위는 매우 강력한 전자 받게 특성을 가지고 있다 [3]. 더불어 안트라퀴논은 분자 골격의 여러 위치에 다양한 전자 주개 및 전자 받게 치환기를 손쉽게 도입할 수 있어 가시광선 영역에서의 광흡수 특성도 효과적으로 제어할 수 있다 [4]. 따라서 안트라퀴논 유도체는 유기태양

✉ Byeong-Kwan An; bk.an@catholic.ac.kr

Copyright ©2022 KIEEME. All rights reserved.

This is an Open-Access article distributed under the terms of the Creative Commons Attribution Non-Commercial License (<http://creativecommons.org/licenses/by-nc/3.0>) which permits unrestricted non-commercial use, distribution, and reproduction in any medium, provided the original work is properly cited.

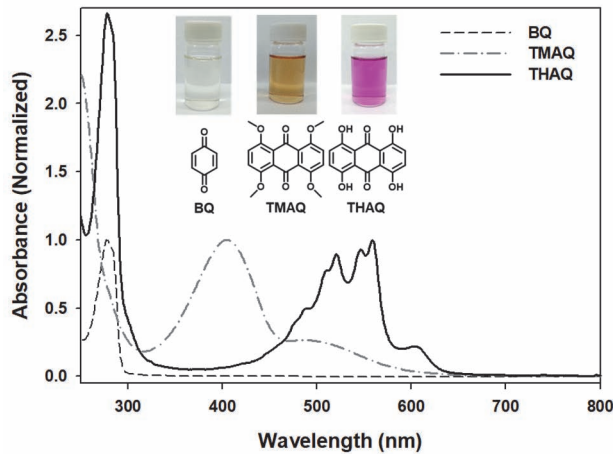


Fig. 1. UV/vis absorption spectra of BQ, TMAQ, and THAQ in THF (inset images show the chemical structure and solution color of BQ, TMAQ, and THAQ).

전지에서 우수한 비풀러렌 전자 받게 소재로 활용될 수 있는 가능성을 충분히 가지고 있다. 하지만 아직까지 안트라퀴논 단위를 활용한 유기태양전지용 전자 받게 공액 물질 연구는 많이 이루어지고 있지 않다 [5-9].

최근 본 연구팀에서는 안트라퀴논 유도체인 1,4,5,8-tetramethoxyanthraquinone (TMAQ) 및 1,4,5,8-tetrahydroxyanthraquinone (THAQ) (그림 1)의 합성 과정을 통해서 이들 분자가 상기한 유기태양전지용 전자 받게 물질의 여러 필요 조건을 동시에 만족할 수 있다는 가능성을 확인하였다. 따라서 본 연구에서는 이들 물질의 유기태양전지용 전자 받게 물질로서의 활용 가능성을 광학적, 열적 및 전기화학적 특성 평가를 통해 체계적으로 살펴보고, 최종적으로는 이들 물질을 활용한 유기태양전지 소자를 제작하여 관련 태양전지 특성을 직접 평가하였다.

2. 실험 방법

2.1 시약 및 분석기기

본 연구에서 사용된 TMAQ 및 THAQ는 문헌에 알려진 방법을 이용하여 직접 합성하여 사용하였다 [10,11]. 이를 위해 사용된 반응 시약은 TCI 및 Sigma-Aldrich에서 구입하여 별도의 정제 없이 사용하였다. 자외선-가시광선 광학 흡수 스펙트럼은 Perkin Elmer Lambda 35로 측정하였다. 열중량분석(TGA)은 질소 기류하에서 TGA 4000을 사용하여 측정하였다. RM1을 이용한 반-경험적 전산모사

(semi-empirical computational calculation) 방법은 HyperChem Professional 8.0 프로그램을 이용하였다. 순환전압전류법(cyclic voltammetry, CV) 측정은 AUTOLAB/PG-STAT12 model system을 사용하였고, 스캔 속도는 50 mV/s로 진행하였으며, 기준 물질 및 전해질은 페로센(ferrocene)과 tetrabutylammonium hexafluorophosphate (*n*-Bu₄NPF₆, 0.1 M)를 각각 사용하였다.

2.2 합성

2.2.1 1,4,5,8-Tetrahydroxy anthraquinone (THAQ)의 합성

둥근 바닥 플라스크에 1,5-diamino-4,8-dihydroxy anthraquinone (10.00 g, 37.0 mmol), NaOH (18.50 g, 462.5 mmol), 증류수(400 mL)를 넣고 교반한다. 증류수 100 mL에 녹인 Na₂S₂O₄ (19.32 g, 111.0 mmol)를 질소 기체 하에서 천천히 적하하고 100°C에서 2시간 교반한다. 반응물을 상온에서 식힌 뒤, ice bath에서 12시간 추가 교반한다. 침전된 반응물은 여과하고, 증류수로 씻어준 뒤 건조하여 녹갈색의 고체를 얻는다. 얻은 고체는 가열한 증류수에 녹인 후 HCl (2 M) 용액을 pH 1~2가 될 때까지 천천히 넣는다. 침전물은 여과하고 증류수로 충분히 씻은 후 감압 건조를 통해 적갈색의 고체를 얻는다. 얻어진 고체는 냉각관에 연결되지 않은 둥근 바닥 플라스크에 니트로벤젠 40 mL와 함께 넣고 교반하며 온도를 180°C까지 올린다. 약 30분 동안 수분을 제거해준 뒤 냉각관을 플라스크에 연결하고 온도를 200°C까지 올려 12시간 동안 추가 교반한다. 반응물은 상온에서 식히고 여과하여 순차적으로 니트로벤젠 및 에틸에테르로 씻어준다. 여과된 흑갈색의 고체는 최종적으로 감압 건조한다 (8.60 g, 85.9%). ¹H-NMR (500 MHz, CDCl₃) δ (ppm) 12.41 (s, 4 H), 7.32 (s, 4 H). FT-IR (ATR, cm⁻¹) ν 1,595 (C=O), 1,270 (C-O). HR Mass (EI, m/z): calcd for C₁₄H₈O₆ [M]⁺: 272.0321, found: 272.0317.

2.2.2 1,4,5,8-Tetramethoxy anthraquinone (TMAQ)의 합성

둥근 바닥 플라스크에 THAQ (6.00 g, 22.0 mmol) 및 K₂CO₃ (31.00 g, 224.3 mmol)를 무수 아세톤 400 mL에 넣고 dimethyl sulfate (7.32 ml, 77.2 mmol)를 추가 첨가한 뒤 65°C에서 24시간 동안 교반한다. 반응물은 상온에서 식힌 뒤, 회전 증발기로 용매를 제거한다. 여기에 10 wt%의 NaOH 수용액 150 mL를 넣어 생긴 침전물은 여과

하고, 증류수로 씻어 암적갈색 고체를 얻는다 (5.79 g, 80.0%). $^1\text{H-NMR}$ (500 MHz, CDCl_3) δ (ppm) 7.15 (s, 4 H), 3.92 (s, 12 H). FT-IR (ATR, cm^{-1}) ν 1,674 (C=O), 1,273 (C-O). HR Mass (EI, m/z): calcd for $\text{C}_{18}\text{H}_{16}\text{O}_6$ [M] $^+$: 328.0947, found: 328.0946.

2.3 태양전지소자 제작

15 Ω sq^{-1} 의 저항을 가지는 인듐 주석 산화물(indium tin oxide, ITO) 유리는 AMG tech로부터 구매해서 사용하였고, 전자 주계 고분자 물질인 Poly(3-hexylthiophene-2,5-diyl) (P3HT) 고분자는 Solarmer Materials의 제품을 정제 없이 바로 사용하였다. 패터닝된 ITO 유리는 세척한 후에 이차 증류수, 아세톤, 아이소프로필 알코올 용액 속에서 순차적으로 초음파 세척을 하였다. 스피ن 코팅 전에 ITO 유리는 자외선/오존 처리를 10분 동안 했다. ITO 유리 기판 위에 전공 전달층 박막 필름 형성을 위해 PEDOT:PSS (Clavious P VP AI 4083) 용액을 5,000 rpm에서 30초 동안 스피ن 코팅하고, 160도 온도에서 10분 동안 건조하였다. 그리고 전자 주계 고분자 및 전자 받게 물질은 동일한 무게 비율로 dichlorobenzene 용매(10 mg/mL)에 녹여 글로브 박스 안에서 2,000 rpm의 속도로 스피ن 코팅하였다. 코팅된 광활성층은 120도에서 10분간 후속 열처리를 하였다. 광활성층 위에는 Poly [(9,9-bis(3'-(N,N-dimethylamino)propyl)-2,7-fluorene)-alt-2,7-(9,9-dioctylfluorene)] (PFN) (Ossila Ltd) 물질을 박막으로 스피ن 코팅하였다. 마지막으로 알루미늄층은 10^{-6} torr 이하에서 열증착하였다. 제작한 태양전지의 전류-전압 특성은 AM 1.5G (100 mW cm^{-2}) 조건하에서 Keithley 4200를 이용하여 평가하였다. 이때 사용한 포토마스크의 개구 면적은 0.04 cm^2 였다.

3. 결과 및 고찰

3.1 광학적 특성

합성한 TMAQ와 THAQ의 광학적 성질을 살펴보기 위해 이들 물질의 자외선/가시광선 흡수 스펙트럼을 테트라하이드로퓨란(tetrahydrofuran, THF) 용액 상태에서 BQ와 비교하여 측정하였다 (그림 1). 흥미롭게도 TMAQ와 THAQ는 매우 비슷한 화학적 구조를 가지고 있지만, 광흡수 특성은 매우 다르다는 것을 확인할 수 있었다. BQ의 경우 짧은 공액 길이로 인해 용액 색깔은 투명하고, 최대 흡수 파장은

278 nm 정도였다. 그리고 BQ 단위의 양쪽에 1,4-디메톡시벤젠 (1,4-dimethoxybenzene)이 융합됨으로써 전체 공액 길이가 늘어난 TMAQ의 경우에는 흡수 파장이 BQ에 비해 장파장인 405 nm 부근으로 이동하였고, 500 nm 부근에서도 작은 흡수 밴드를 가졌다. 405 nm 부근에서 나타난 흡수 밴드는 안트라퀴논 자체 단위의 $\pi-\pi^*$ 전이에 의한 것이며, 500 nm에서 나타난 흡수 밴드는 전자 주계 단위인 디메톡시벤젠에서 전자 받게 단위인 BQ으로의 분자 내 전하 이동(intramolecular charge transfer) 현상에 의한 것으로 판단된다 [4,12]. 이에 따라 TMAQ는 용액 상태에서 갈색을 가지는 것을 확인하였다.

하지만 BQ 단위의 양쪽에 하이드로퀴논 (hydroquinone)이 융합된 구조를 가지는 THAQ의 흡수 밴드는 TMAQ보다 훨씬 장파장으로 이동한 559 nm 부근에서 나타났고, 결국 THAQ 용액은 진한 분홍색을 가졌다. 이렇게 TMAQ에 비해 THAQ의 흡수 파장이 훨씬 장파장으로 이동한 것은 THAQ에서 발생할 수 있는 분자 내 수소결합이 분자 내 전하 이동 현상을 촉진시켰기 때문이다. 즉, THAQ의 O-H---O=C 분자 내 수소 결합으로 인해 안트라퀴논의 전자 받게 능력이 더욱 커지게 되고, 이에 따라 전하 이동 현상이 강화되어 큰 적색 편이(bathochromic shift)가 일어나게 된 것이다 [4,12]. 또한 THAQ의 흡수 스펙트럼은 여러 분리된 봉우리 (vibronic) 피크들로 이루어져 있는데 이것은 THAQ가 O-H---O=C 분자 내 수소 결합으로 인해 높은 평면화 구조를 가지고 있기 때문이다 [13]. 태양전지 소자용 전자 받게 물질의 관점에서 볼 때, THAQ의 이러한 가시광선 영역에서의 강한 흡수 특성은 소자의 추가적인 광전효율을 증가시키는 데 도움이 될 것으로 기대된다.

3.2 전산모사 분석

TMAQ와 THAQ의 광학적 특성 차이를 추가적으로 분석하기 위해 전산모사 방법을 통한 연구를 진행하였다. 여기에 사용된 RM1 반-경험적 전산모사 방법은 기존의 AM1 방법을 계량한 것으로 AM1 및 PM3보다 우수한 정확도를 가지는 것으로 알려져 있다 [14]. 계산된 결과에 의하면 TMAQ는 BQ와 비슷한 최저 비점유 분자 궤도 함수(lowest unoccupied molecular orbital, LUMO) 에너지 값을 가지지만, TMAQ의 최고 점유 분자 궤도 함수(highest occupied molecular orbital, HOMO) 에너지 값은 BQ의 HOMO 에너지 값보다 높아 결국 줄어든 HOMO-LUMO 밴드갭을 가지게 되었다 [그림 2(a)]. THAQ는 TMAQ에 비해 더욱 좁아진 HOMO-LUMO 밴드갭을 가졌다. 그리고 최적화된 THAQ 분자 구조에서 분자 내 하이드로퀴논은 단

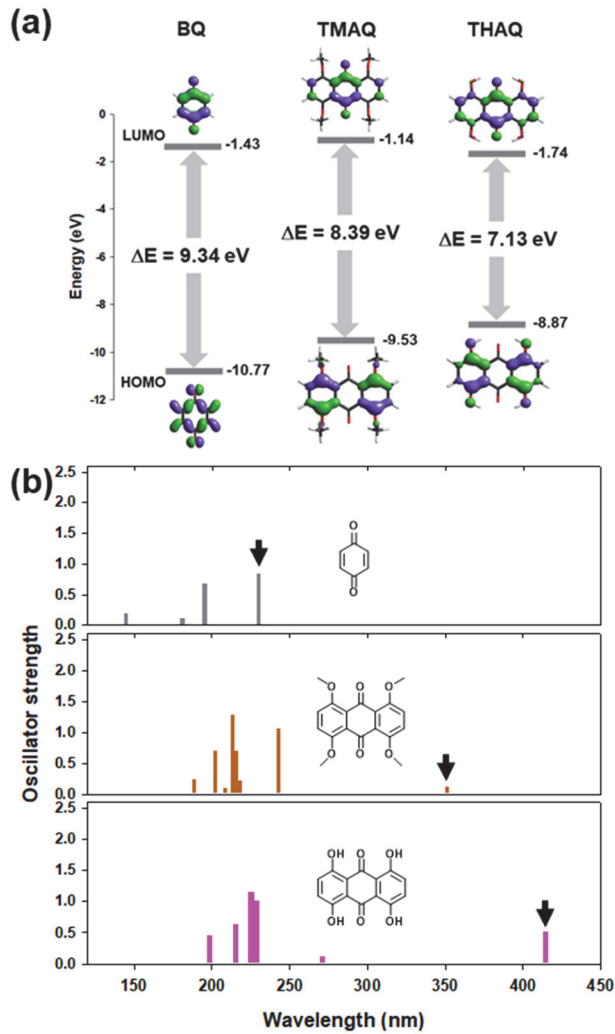


Fig. 2. (a) Orbital diagrams of the HOMO and LUMO for BQ, TMAQ, and THAQ and (b) theoretical absorption spectra of BQ, TMAQ, and THAQ.

위의 -OH와 BQ 단위의 O=C 사이의 거리가 2.0 Å 이내로 짧아 분자 내 O-H---O=C 수소 결합이 충분히 발생할 수 있다는 것을 확인하였다 [15]. 이러한 결과를 바탕으로 예측된 이들 분자의 전자 전이 스펙트럼 경향은 해당 분자의 실제 광흡수 스펙트럼 분석 결과(그림 1)와 정확히 일치하였다 [그림 2(b)].

3.3 열적 특성

태양전지 소자에 사용되는 전자 받게 재료는 소자 제작과 소자의 장기 안정성을 위해서 반드시 우수한 열적 특성을 가져야 한다. 합성 과정을 통해 TMAQ와 THAQ는 250

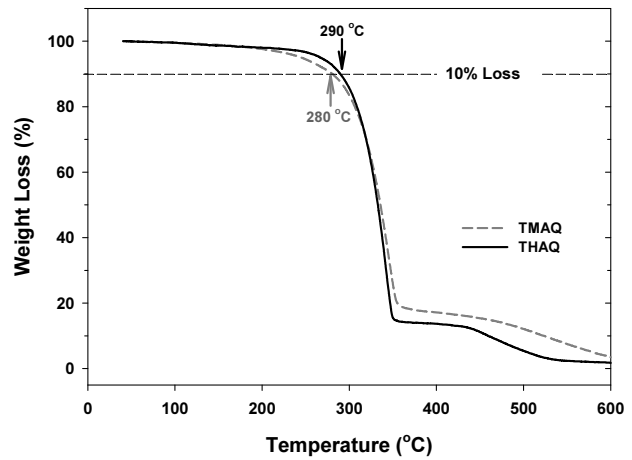


Fig. 3. TGA curves of TMAQ and THAQ (heating rate 10°C min⁻¹).

도까지 승화 및 녹는점을 가지지 않을 정도로 높은 온도에서 열적 안정성을 가지는 것을 관찰하였다. 또한 이러한 TMAQ와 THAQ의 높은 열적 안정성은 TGA를 통한 분석에서 보다 정확하게 확인할 수 있었다. 그림 3에 나온 TGA 분석 결과를 보면 온도 증가에 따른 이들 분자들의 급격한 질량 감소는 300도를 넘어서야 나타났으며, TMAQ와 THAQ의 10% 열분해 온도(T_{10%})는 각각 280도 및 290도로 높게 나타났다. THAQ의 T_{10%}가 TMAQ보다 다소 높게 나타난 것은 앞에서 언급한 THAQ의 분자 내 수소 결합 때문인 것으로 판단된다.

3.4 전기화학적 특성

TMAQ와 THAQ의 기본적인 전자 받게 특성을 직접적으로 살펴보기 위해 이들 화합물의 전기화학적 특성을 BQ와 함께 CV 측정법으로 분석하였다 (그림 4). CV 측정을 통해 BQ 및 THAQ는 모두 가역적인 환원 과정을 가지는 반면, TMAQ는 덜 가역적인 환원 과정을 가졌다. 이는 TMAQ 분자의 전자 받게 특성이 THAQ 분자에 비해 상대적으로 나쁘다는 것을 의미한다. BQ에서는 명확한 환원 포텐셜 피크 두 개가 -1.35 V 및 -2.04 V에서 나타났는데 [그림 4(a)], 이는 BQ의 라디칼 음이온(BQ^{•-})과 BQ의 2가 음이온(BQ²⁻)에 의한 것이다 [그림 4(a) 삽입 그림]. 하지만 TMAQ의 경우에는 총 4개의 환원 포텐셜 피크(-1.15 V, -1.33 V, -1.64 V 및 -1.89 V)가 확인되었다. 이는 양쪽의 디메톡시벤젠 단위가 환원 반응에 영향을 미쳤기 때문인 것으로 판단된다. 이런 경향은 하이드로퀴논 단위가 있는 THAQ의 경우에 더욱 두드러져서 4개의 환원 포텐셜 피크의 세기가 -0.86 V, -1.10 V, -1.45 V 및 -1.60 V에서 명

확하게 나타났다. THAQ에서 나타날 수 있는 전자 4개의 환원 과정을 그림 4(b)에 묘사하였다. 이러한 TMAQ와 THAQ의 다전자 환원 반응(multi-electron reduction process)은 전자 받게 물질로서의 성능을 향상시키는 데 도움이 된다 [16].

그리고 CV 측정을 통해서 첫 번째 환원 포텐셜 피크의 전압이 BQ, TMAQ 및 THAQ 순서로 낮아짐을 확인할 수 있었는데, 이는 이와 같은 순서로 환원 반응이 더 쉽게 잘 일어날 수 있음을 의미한다. CV에서 얻어진 환원포텐셜 값을 $LUMO = -(4.8 + E^{red})$ (eV) 식을 [16] 이용하여 LUMO 에너지 준위를 계산한 결과 TMAQ 및 THAQ의 LUMO 에너지 준위는 각각 -3.47 eV 및 -3.75 eV였다. 특히 THAQ의 LUMO 에너지 준위는 유기태양전지용 전자 받게 물질 중에서 가장 유명한 물질 중에 하나인 PCBM의 LUMO 에너지 준위(-3.72 eV)와 거의 비슷하였다 [17].

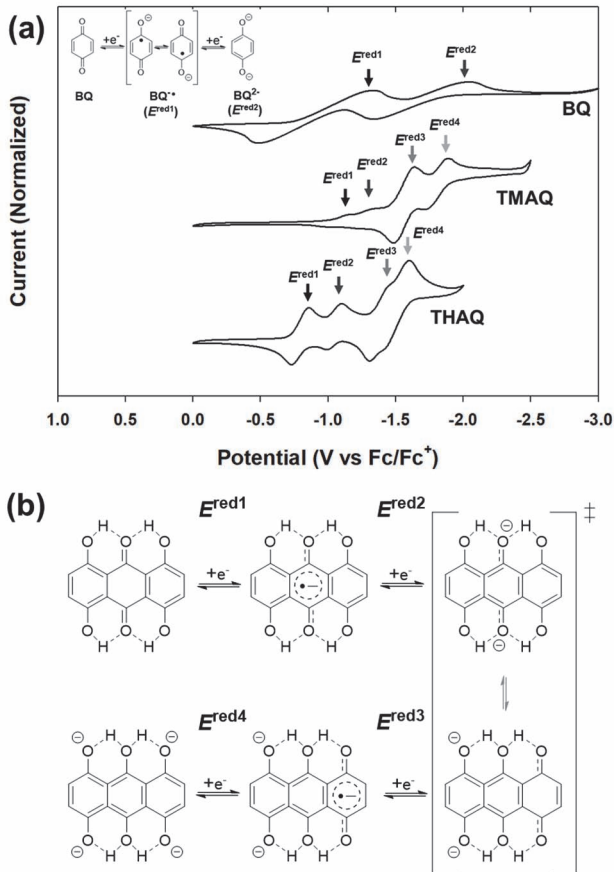


Fig. 4. (a) Cyclic voltammograms of BQ, TMAQ, and THAQ in the solution of CH_2Cl_2 (inset images show the reduction process of BQ) and (b) postulated reduction mechanism for THAQ.

3.5 태양전지소자 특성

상기한 TMAQ 및 THAQ의 광학적, 열적 및 전기화학적 기초 물성 평가를 통해 이들 물질이 유기태양전지용 전자 받게 물질로서의 기본적인 특성을 갖추었음을 확인하였다. 그래서 이들 물질의 유기태양전지용 전자 받게 물질로서의 활용 가능성을 보다 정확하게 평가하기 위해 간단한 구조의 태양전지 소자를 제작하여 관련 특성을 평가하였다. 이를 위해 가장 기초적인 유기태양전지용 전자 주개 고분자 물질인 P3HT 고분자를 선택하였고 [18], 소자는 ITO/PEDOT-PSS/P3HT:acceptor/PFN/Al 구조로 제작하였다. 제작된 소자의 태양전지특성 평가 결과에 의하면 TMAQ와 THAQ 물질은 모두 소자에서 전자 받게 역할을 하는 것으로 나타났다(그림 5 및 표 1). THAQ 기반 소자는 TMAQ 기반 소자에 비해 높은 개방 전압(open circuit voltage, V_{oc}), 단락 전류(short circuit current, J_{sc}) 및 곡선 인자(fill factor, FF) 변수를 가져 결국 THAQ 기반 소자의 광전효율(power conversion efficiency, PCE)이 TMAQ 기반 소자에 비해 약 6배 정도 높게 나타나는 것을 확인하였다. 이는 THAQ가 TMAQ에 비해 보다 우수한 가시광선 영역에서의 광흡수 특성과 높은 환원 반응성을 가지고 있기 때문인 것으로 여겨진다. 그리고 TMAQ의 LUMO

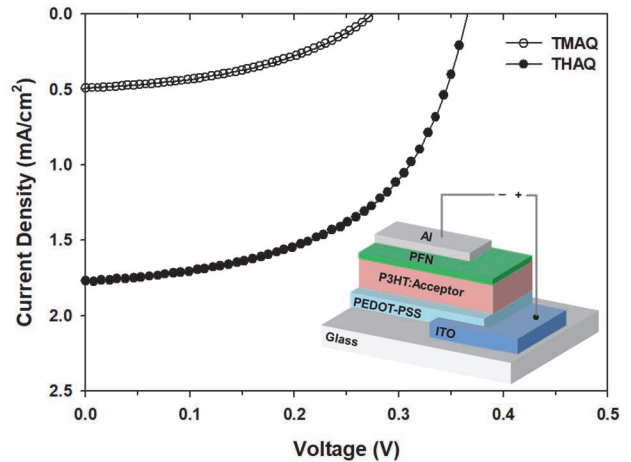


Fig. 5. J-V curves of the P3HT:acceptor-based solar cells.

Table 1. Photovoltaic parameters of the P3HT:acceptor-based solar cells.

Acceptor	V_{oc} [V]	J_{sc} [$mAcm^{-2}$]	FF	PCE_{ave} [%]
TMAQ	0.28	0.49	0.43	0.06
THAQ	0.37	1.77	0.54	0.35

에너지 준위는 THAQ보다 높으므로 더 높은 개방전압을 가져야 함에도 그러지 않았는데 이것은 TMAQ 분자가 THAQ 분자에 비해 전자 받개 특성이 나빠 전자 주개 고분자에서 발생한 여기 전자(exciton)를 효과적으로 포획하지 못하여 전자 주개 고분자의 여기 전자가 바닥 상태로 이완되는 재결합 과정이 우세하게 일어났기 때문인 것으로 판단된다 [19,20]. 본 연구에서 시범적으로 제작된 P3HT:TMAQ/THAQ 기반 태양전지 소자의 성능은 낮았지만, 향후 적절한 전자 주개 고분자 선정, 열처리, 기타 첨가물 처리 등의 소자 최적화 작업을 하게 되면 추가적인 소자의 성능 향상을 충분히 기대할 수 있을 것이다.

4. 결론

본 연구에서는 안트라퀴논 유도체인 TMAQ와 THAQ 화합물이 강직한 방향족 고리 구조와 강력한 전자 받개 BQ 단위로 인해 유기태양전지용 전자 받개 물질로서 필요한 광학적, 열적 및 전기화학적 특성을 갖추고 있음을 확인하였다. 특히, THAQ의 분자 내 O-H---O=C 수소 결합은 가시광선 영역에서의 광흡수, 열적 안정성 및 전자 받개 특성을 향상시키는 데 큰 기여를 하였다. 결국 이러한 이유 때문에 P3HT 고분자를 이용한 유기태양전지 소자 시스템에서도 THAQ 기반 소자가 TMAQ 기반 소자에 비해 약 6배 높은 광전효율을 가지는 것을 확인하였다. 본 연구 결과는 향후 안트라퀴논 기반의 우수한 유기태양전지용 전자 받개 물질을 개발하는 데 도움이 될 것으로 기대된다.

ORCID

Byeong-Kwan An

<https://orcid.org/0000-0003-1128-7505>

감사의 글

This research was supported by Basic Science Research Program through the National Research Foundation of Korea (NRF) funded by the Ministry of Education (2017R1D1A1B03035785).

REFERENCES

- [1] G. Zhang, J. Zhao, P.C.Y. Chow, K. Jiang, J. Zhang, Z. Zhu, J. Zhang, F. Huang, and H. Yan, *Chem. Rev.*, **118**, 3447 (2018). [DOI: <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.7b00535>]
- [2] A. Wadsworth, M. Moser, A. Marks, M. S. Little, N. Gasparini, C. J. Brabec, D. Baran, and I. McCulloch, *Chem. Soc. Rev.*, **48**, 1596 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C7CS00892A>]
- [3] G. Zarren, B. Nisar, and F. Sher, *Mater. Today Sustainability*, **5**, 100019 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.mtsust.2019.100019>]
- [4] T. Takeda, Y. Kasahara, and T. Akutagawa, *RSC Adv.*, **11**, 24217 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D1RA03985G>]
- [5] X. Deng, L. Zheng, C. Yang, Y. Li, G. Yu, and Y. Cao, *J. Phys. Chem. B*, **108**, 3451 (2004). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jp036649i>]
- [6] L. Xu, C. Liu, Z. Qin, R. Jiang, and Y. Li, *Eur. J. Org. Chem.*, **2013**, 300 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1002/ejoc.201200980>]
- [7] X. You, J. Hu, M. Wu, H. Huang, G. Shao, J. Zhang, D. Wu, and J. Xia, *Chem. Eur. J.*, **25**, 12137 (2019). [DOI: <https://doi.org/10.1002/chem.201902302>]
- [8] T. T. Do, K. Rundel, Q. Gu, E. Gann, S. Manzhos, K. Feron, J. Bell, C. R. McNeill, and P. Sonar, *New J. Chem.*, **41**, 2899 (2017). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C6NJ03938C>]
- [9] J. F. Lee, S.L.C. Hsu, P. I. Lee, H. Y. Chuang, J. S. Chen, and W. Y. Chou, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, **96**, 218 (2012). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.solmat.2011.09.060>]
- [10] S. Norvez, *J. Org. Chem.*, **58**, 2414 (1993). [DOI: <https://doi.org/10.1021/jo00061a012>]
- [11] H. Quast and H. L. Fuchsbaue, *Chem. Ber.*, **119**, 1016 (1986). [DOI: <https://doi.org/10.1002/cber.19861190323>]
- [12] T. Takeda and T. Akutagawa, *Chem. Commun.*, **56**, 10564 (2020). [DOI: <https://doi.org/10.1039/D0CC04611F>]
- [13] Y. Ichino, J. P. Ni, Y. Ueda, and D. K. Wang, *Synth. Met.*, **116**, 223 (2001). [DOI: [https://doi.org/10.1016/S0379-6779\(00\)00457-4](https://doi.org/10.1016/S0379-6779(00)00457-4)]
- [14] G. B. Rocha, R. O. Freire, A. M. Simas, and J.J.P. Stewart, *J. Comput. Chem.*, **27**, 1101 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1002/jcc.20425>]
- [15] P. Mondal, S. Roy, G. Loganathan, B. Mandal, D. Dharumadurai, M. A. Akbarsha, P. S. Sengupta, S. Chattopadhyay, and P. S. Guin, *Biochem. Biophys. Rep.*, **4**, 312 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.bbrep.2015.10.008>]
- [16] B. M. Illescas and N. Martín, *C. R. Chim.*, **9**, 1038 (2006). [DOI: <https://doi.org/10.1016/j.crci.2005.11.016>]
- [17] M. Eo, H. J. Bae, M. Hong, Y. Do, S. Cho, and M. H. Lee, *Dalton Trans.*, **42**, 8104 (2013). [DOI: <https://doi.org/10.1039/C3DT50509J>]
- [18] I. C. Ghosekar and G. C. Patil, *Semicond. Sci. Technol.*, **36**, 045005 (2021). [DOI: <https://doi.org/10.1088/1361-6641/abe21b>]
- [19] S. Wheeler, F. Deledalle, N. Tokmoldin, T. Kirchartz, J. Nelson, and J. R. Durrant, *Phys. Rev. Appl.*, **4**, 024020 (2015). [DOI: <https://doi.org/10.1103/PhysRevApplied.4.024020>]
- [20] J. Reinhardt, M. Grein, C. Bühler, M. Schubert, and U. Würfel, *Adv. Energy Mater.*, **4**, 1400081 (2014). [DOI: <https://doi.org/10.1002/aenm.201400081>]