

Autoreferat

(wersja polskojęzyczna)

Załącznik nr 2a

do wniosku o nadanie stopnia doktora habilitowanego

- dr inż. Wojciech Domagała

1. Imię i Nazwisko.

Wojciech Domagała

2. Posiadane dyplomy, stopnie naukowe / artystyczne – z podaniem nazwy, miejsca i roku ich uzyskania oraz tytułu rozprawy doktorskiej.

a) Stopień naukowy: Doktor

Dziedzina: Nauki Chemiczne

Podmiot nadający: Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

Data uzyskania: 17 stycznia 2007 r. (cum laude)

Tytuł rozprawy doktorskiej: „*In situ ESR spectroelectrochemical investigation of paramagnetic charge carriers in poly(3,4-ethylenedioxythiophene) and its derivatives*”

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Recenzenci: prof. dr hab. Małgorzata Zagórska, prof. dr hab. inż. Marian Turek

b) Tytuł zawodowy: Magister inżynier

Specjalność: Technologia polimerów i tworzyw sztucznych

Podmiot nadający: Wydział Chemiczny Politechniki Śląskiej

Data uzyskania: 15 września 2000 r. (cum laude)

Tytuł pracy magisterskiej: „*Influence of coating conditions on the ion-transport properties of Nafion films on gold and glassy carbon electrodes*”

Promotor: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Recenzenci: prof. dr hab. inż. Jerzy Strojek, dr inż. Maciej Gonet

3. Informacje o dotychczasowym zatrudnieniu w jednostkach naukowych / artystycznych.

a) Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny,

Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów

Stanowisko: adiunkt

Okres zatrudnienia: 01.10.2007 – obecnie

b) Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN

Stanowisko: adiunkt (od 01.07.2007), starszy specjalista (do 30.06.2017)

Okres zatrudnienia: 01.01.2007 – 30.09.2007

c) Zakład Karbochemii PAN

Stanowisko: starszy specjalista

Okres zatrudnienia: 01.09.2006 – 31.12.2006 (połączenie z Centrum Chemii Polimerów PAN)

4. Wskazanie osiągnięcia wynikającego z art. 16 ust. 2 ustawy z dnia 14 marca 2003 r. o stopniach naukowych i tytule naukowym oraz o stopniach i tytule w zakresie sztuki (Dz. U. 2016 r. poz. 882 ze zm. w Dz. U. z 2016 r. poz. 1311.):

a) tytuł osiągnięcia naukowego/artystycznego,

Identyfikacja wpływu czynników struktury chemicznej na przebieg i następstwa procesu p- i n- domieszkowania typu redoks układów π -skoniugowanych.

b) prace składające się na osiągnięcie naukowe,

(autor / autorzy, tytuł / tytuły publikacji, rok wydania, nazwa wydawnictwa, recenzenci wydawniczy)

1. Tomasz Jarosz, Karolina Gebka, Agnieszka Stolarczyk, Wojciech Domagała*
“Transparent to black electrochromism - the “Holy grail” of organic optoelectronics”
Polymers 11, **2019**, 273 (pp. 1-18)
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020273>
JCR Impact Factor: 2,935[†] ; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład w powstanie tej pracy przeglądowej obejmował sformułowanie tematu, określenie jej zakresu merytorycznego i koncepcji prezentacji oraz dyskusji materiału literaturowego. W rezultacie dokonanego z zespołem autorskim przeglądu literaturowego, wytypowałem publikacje do omówienia w pracy. Zadaniem moim była merytoryczna redakcja treści roboczych manuskryptu przygotowanych przez pozostałych współautorów, jak również przygotowanie fragmentów treści w rozdziale „Concepts and considerations”. Kierowałem pracą zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej, a także prowadziłem korespondencję z redaktorem czasopisma oraz recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 40%.

2. Aleksandra Kurowska, Alina Brzeczek-Szafran, Paweł Zassowski, Mieczysław Lapkowski, Wojciech Domagała, Paweł Wagner, Klaudia Wagner*
“Mono and di-substituted BODIPY with electron donating carbazole, thiophene, and 3,4-ethylenedioxythiophene units”
Electrochimica Acta 271, **2018**, 685-698
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2018.03.044>
JCR Impact Factor: 5,116[†]; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkładem było wspólne nakreślenie koncepcji prezentacji wyników, wspólnie z autorem korespondencyjnym pracy, współudział w interpretacji wyników elektrochemicznych i

spektroelektrochemicznych, ze szczególnym uwzględnieniem dyskusji wyników EPR spektroelektrochemicznych i powiązania ich z budową chemiczną badanych związków oraz zaproponowanie wyjaśnienia mechanizmu delokalizacji niesparowanego elektronu na ugrupowaniu BODIPY. Kierowałem projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042, wspierającym Laboratorium Zaawansowanych Technik Spektroelektrochemicznych, w którym wykonane zostało część badań przedstawionych w pracy. Koordynowałem także projektem europejskim FP7-PEOPLE-2013-IRSES-612670 „AmbiPOD” finansującym pobyt naukowy współautorów pracy na Uniwersytecie Wollongong oraz projektem międzynarodowym współfinansowanym nr W5/7.PR/2015 zapewniającym wkład własny jednostki polskiej w badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne przedstawione w pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 20%.

3. Aleksandra Kurowska, Pawel Zassowski, Anastasia S. Kostyuchenko, Tatyana Yu. Zheleznova, Kseniya V. Andryukhova, Alexander S. Fisyuk, Adam Pron, Wojciech Domagała*
“Effect of donor to acceptor ratio on electrochemical and spectroscopic properties of oligoalkylthiophene 1,3,4-oxadiazole derivatives”
Physical Chemistry Chemical Physics 19, **2017**, 30261-30276
DOI: <https://doi.org/10.1039/c7cp05155g>
JCR Impact Factor: 3,906; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład w powstanie pracy obejmował sformułowanie jej koncepcji, wybór związków do systematycznego porównania, opracowanie planu i zakresu badań oraz koordynowanie fizykochemicznych prac eksperymentalnych. Opierając się na roboczych opisach wyników doświadczalnych dostarczonych przez poszczególnych współautorów, przeprowadziłem ich gruntowną redakcję i rozwinięcie, dokonując szczegółowej interpretacji i dyskusji wyników badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych, wyjaśniając szereg zaobserwowanych prawidłowości pomiędzy strukturą a właściwościami badanych związków. Kierowałem projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042, z funduszy którego sfinansowane zostały badania fizykochemiczne przedstawione w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorem czasopisma i recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 30%.

4. Pawel Zassowski, Sylwia Golba, Lukasz Skorka, Grazyna Szafraniec-Gorol, Marek Matussek, Dawid Zych, Witold Danikiewicz, Stanislaw Krompiec, Mieczyslaw Lapkowski, Aneta Slodek*, Wojciech Domagala*
“Spectroelectrochemistry of alternating ambipolar copolymers of 4,4'- and 2,2'-bipyridine isomers and quaterthiophene”
Electrochimica Acta 231, **2017**, 437-452
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2017.01.076>
JCR Impact Factor: 5,116; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład autorski obejmował opracowanie planu badań i koncepcji prezentacji obszernego zbioru wyników ujętych w pracy, przygotowanie obszernych fragmentów pracy dotyczących szczegółowej analizy i dyskusji wyników badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych w oparciu o treści robocze dostarczone przez poszczególnych współautorów, za wyjątkiem części dotyczących syntezy związków oraz wyników obliczeń kwantowo-chemicznych. Kierowałem projektem badawczym własnym nr N N507 326936, z funduszy którego częściowo sfinansowane zostały badania fizykochemiczne przedstawione w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorem czasopisma i recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 30%.

5. Alina Brzeczek*, Katarzyna Piwowar, Wojciech Domagała, Mikołaj Mikołajczyk, Krzysztof Walczak, Paweł Wagner*
“Systematic elongation of thienyl linkers and their effect on optical and electrochemical properties in Carbazole-BODIPY donor–acceptor systems”
RSC Advances 6, **2016**, 36500-36509
DOI: <https://doi.org/10.1039/c6ra04984b>
JCR Impact Factor: 3,108; punktacja MNIŚW: 35 pkt.

Mój wkład w powstanie pracy obejmował przeprowadzenie analizy wpływu wprowadzenia ugrupowań tienylowych do struktury chemicznej badanych cząsteczek na ich własności spektroskopowe, a także szczegółową analizę wyników elektrochemicznych, stanowiącą rozdział „Electrochemical Properties”, obrazującą wpływ modyfikacji struktury chemicznej badanej serii związków na ich własności redoks. Koordynowałem również projekt europejski FP7-PEOPLE-2013-IRSES-612670 „AmbiPOD”, finansujący pobyt naukowy współautorów pracy na Uniwersytecie Wollongong.

Mój udział w pracy oceniam na 25%.

6. Anastasia S. Kostyuchenko, Gabriela Wiosna-Salyga, Aleksandra Kurowska, Malgorzata Zagorska, Beata Luszczynska, Remigiusz Grykien, Ireneusz Glowacki, Alexander S. Fisyuk*, Wojciech Domagała*, Adam Pron*
“Effect of the electron-accepting centre and solubilising substituents on the redox, spectroscopic and electroluminescent properties of four oxadiazoles and a triazole disubstituted with bithiophene”
Journal of Materials Science 51 (5), **2016**, 2274–2282
DOI: <https://doi.org/10.1007/s10853-015-9529-4>
JCR Impact Factor: 2,599; punktacja MNIŚW: 30 pkt.

Mój wkład autorski obejmował współudział w interpretacji oraz dyskusji wyników elektrochemicznych i spektroskopowych oraz przygotowaniu stosownych fragmentów manuskryptu, a także redakcji treści roboczych manuskryptu przygotowanych przez pozostałych

współautorów pracy, w tym przygotowaniu ostatecznej formy prezentacji graficznej wyników doświadczalnych. Kierowałem także projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042, z funduszy którego sfinansowane zostały badania elektrochemiczne przedstawione w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorami czasopism oraz recenzentami kolejnych wersji manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 20%.

7. Przemysław Ledwon, Neil Thomson, Enrico Angioni, Neil J. Findlay, Peter J. Skabara, Wojciech Domagała*

“The role of structural and electronic factors in shaping the ambipolar properties of donor-acceptor polymers of thiophene and benzothiadiazole”

RSC Advances 5, **2015**, 77303–77315

DOI: <https://doi.org/10.1039/c5ra06993a>

JCR Impact Factor (2015): 3,289; punktacja MNiSW: 35 pkt.

Mój wkład w powstanie pracy obejmował sformułowanie planu badań oraz koncepcji prezentacji wyników doświadczalnych, a następnie przygotowaniu fragmentów manuskryptu dotyczących analizy oraz dyskusji wyników elektrochemicznych i spektroechemicznych, w szczególności szacunkowego ilościowego porównania procesów p- i n- domieszkowania rozpatrywanych polimerów oraz sformułowanie wniosków szczegółowych oraz końcowych. Wykonane przeze mnie zadania obejmowały także pogłębioną redakcję opisu wyników, przygotowanego przez współautora pracy – Pana Przemysława Ledwonia, jak również przygotowanie ostatecznej formy prezentacji graficznej wyników. Kierowałem projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042, z funduszy którego sfinansowane zostały badania przedstawione w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorem czasopisma i recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 40%.

8. Aleksandra Kurowska, Anastasia S. Kostyuchenko, Pawel Zassowski, Lukasz Skorka, Viacheslav L. Yurpalov, Alexander S. Fisyuk, Adam Pron, Wojciech Domagała*,

“Symmetrically Disubstituted Bithiophene Derivatives of 1,3,4-Oxadiazole, 1,3,4-Thiadiazole, and 1,2,4-Triazole - Spectroscopic, Electrochemical, and Spectroelectrochemical Properties”

Journal of Physical Chemistry C 118, **2014**, 25176-25189

DOI: <https://doi.org/10.1021/jp507838c>

JCR Impact Factor: 4,772; punktacja MNiSW: 35 pkt.

Mój wkład autorski obejmował współudział w nakreśleniu koncepcji pracy oraz wyborze związków do systematycznego porównania, opracowanie planu i zakresu badań oraz kierowaniu pracami eksperymentalnymi. Redagując oraz rozwijając treści robocze manuskryptu przygotowane przez pozostałych współautorów pracy, wniosłem wkład w interpretację oraz

dyskusji wyników spektroskopowych, elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych, przygotowując stosowne fragmenty manuskryptu. Kierowałem również projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042, z funduszy którego sfinansowane zostały badania spektroskopowe, elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne przedstawione w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorem czasopisma i recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 25%.

9. Przemysław Ledwon, Roman Turczyn, Krzysztof R. Idzik, Rainer Beckert, Jarosław Frydel, Mieczysław Lapkowski, Wojciech Domagała*
“Doping behaviour of electrochemically generated model bithiophene meta-substituted star shaped oligomer”
Materials Chemistry and Physics 147, **2014**, 254-260
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2014.04.037>
JCR Impact Factor: 2,259; punktacja MNiSW: 35 pkt.

Mój wkład autorski obejmował sformułowanie koncepcji pracy oraz prezentacji zbioru wyników doświadczalnych, a także scalenie oraz redakcję treści roboczych manuskryptu dostarczonych przez poszczególnych współautorów pod przyjęty plan prezentacji wyników. Przygotowałem fragmenty manuskryptu dotyczące analizy oraz dyskusji wyników elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych oraz sformułowałem wnioski szczegółowe oraz końcowe, jak też i przygotowałem prezentację graficzną wyników. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorami czasopism oraz recenzentami kolejnych wersji manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 35%.

10. Tomasz Jarosz, Alina Brzeczek, Krzysztof Walczak, Mieczysław Lapkowski, Wojciech Domagała*
“Multielectrochromism of redox states of thin electropolymerised films of poly(3 dodecylpyrrole) involving a black coloured state”
Electrochimica Acta 137, **2014**, 595-601
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2014.06.018>
JCR Impact Factor: 4,504; punktacja MNiSW: 35 pkt.

Mój wkład autorski obejmował opracowanie koncepcji pracy i prezentacji zbioru wyników doświadczalnych, opracowanie graficzne wyników oraz redakcję i rozwinięcie treści roboczych manuskryptu przygotowanych przez współautora pracy - Pana Tomasza Jarosza, jak również współdziałałem w przeprowadzeniu analizy oraz dyskusji wyników, w szczególności w wyjaśnieniu zaobserwowanych zjawisk elektrochromowych towarzyszących procesowi domieszkowania badanego polimeru i sformułowanie wniosków zeń płynących. Kierowałem projektem badawczym SONATA Narodowego Centrum Nauki nr 2011/03/D/ST5/06042 wspierającym Laboratorium Zaawansowanych Technik Spektroelektrochemicznych, w którym wykonano część

badań przedstawionych w pracy. Koordynowałem prace zespołu autorskiego nad przygotowaniem manuskryptu gotowego do oceny recenzenckiej oraz prowadziłem korespondencję z redaktorami czasopism oraz recenzentami kolejnych wersji manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 35%.

11. W. Domagała*, D. Palutkiewicz, D. Cortizo-Lacalle, A. L. Kanibolotsky, P. J. Skabara
“Redox doping behaviour of poly(3,4-ethylenedithiophene) - the counterion effect”
Optical Materials 33, 2011, 1405-1409
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.optmat.2011.02.030>
JCR Impact Factor: 2,023; punktacja MNiSW: nie istniała

Mój wkład w powstanie pracy obejmował opracowanie planu badań i opiece promotorskiej w trakcie prowadzenia pomiarów doświadczalnych przez dyplomanta i współautora pracy - Pana Dawida Palutkiewicza, w ramach pracowni magisterskiej, a także szczegółowej analizie i dyskusji otrzymanych wyników badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych. Na ich podstawie przygotowałem pełny tekst manuskryptu wraz z prezentacją graficzną wyników, gotowy do oceny recenzenckiej po korekcie językowej przeprowadzonej przez współautora pracy - prof. Petera Skabarę. Prowadziłem także korespondencję z redaktorem czasopisma oraz recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 60%.

† - Dla publikacji z roku 2019 i 2018 przyjęto wartości współczynnika Impact Factor z ostatniego wydania Journal Citation Reports w roku 2017.

c) omówienie celu naukowego wyżej wymienionych prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania,

Wprowadzenie

Polimery przewodzące. Z jednej strony tworzywa sztuczne jak polietylen, polistyren, poli(chlorek winylu), a z drugiej materiały o cechach półprzewodnikowych jak krzem. Sekret ich nietypowych właściwości zasadza się w wyjątkowej strukturze utrzymywanej przez elektrony, na tyle swobodne, że można skłonić je do przewodzenia prądu elektrycznego. Sposobem na to jest usunięcie nieznaczącej ilości elektronów, przez co pozostałe, mając większą swobodę ruchu, przemieszczają się przenosząc ładunek przez materiał. Zmiana liczebności puli elektronów w polimerze określana terminem domieszkowania, zmienia nie tylko przewodnictwo polimeru, lecz także inne jego cechy w tym barwę. W zależności od budowy chemicznej, opracowano polimery mieniające się barwami z całego zakresu światła widzialnego. Gdy polimer taki osadzimy na elektrodzie, wystarczy przyłożyć do niej potencjał, a polimer przeistoczy swą barwę niczym kameleon. Znane są także polimery przybierające barwę czarną jak węgiel oraz takie, które stają się na tyle przezroczyste, że trudno je dostrzec gołym okiem. A wszystko to dzięki zręcznej regulacji stosunku elektronów do protonów w

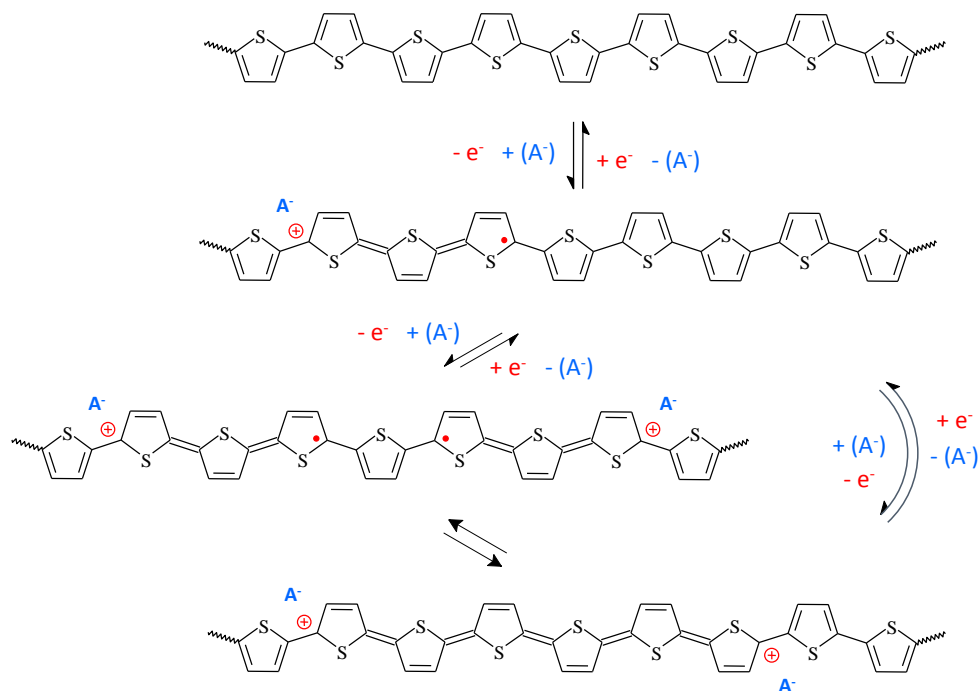
cząsteczce polimeru poddanemu działaniu pola elektrycznego. Już teraz polimery przewodzące stają skutecznie w ekonomiczne szranki ze swymi nieorganicznymi odpowiednikami, a ciągły i intensywny rozwój naukowy w tej dziedzinie dostarcza do rąk inżynierów coraz to bardziej fascynujące materiały.

Pomimo podobieństwa w nazwie i skutkach, jakie wywołuje, domieszkowanie organicznych układów π -skoniugowanych, diametralnie różni się od domieszkowania krystalicznych półprzewodników nieorganicznych [1]. W kryształach półprzewodników nieorganicznych, wprowadzenie atomów domieszki o mniejszej, lub większej liczbie elektronów walencyjnych niż liczba elektronów atomów sieci macierzystej powoduje wprowadzenie do kolektywnej struktury pasmowej odróżniających się poziomów energetycznych atomów domieszki, z których wybrane umiejscawiają się w zakresie energii zwanym pasmem wzbronionym. W zależności od tego, czy poziomy te są obsadzone, czy też nie, mówimy o domieszkowaniu typu n , lub typu p . W przypadku organicznych struktur π -skoniugowanych, rolą domieszki chemicznej jest z kolei jonizacja zdelokalizowanego wiązania π poprzez zmianę liczby jego elektronów na drodze reakcji redoks (domieszkowanie redoks) [2], lub też zmiana konfiguracji wiązań kowalencyjnych szkieletu atomowego podtrzymującego wiązanie zdelokalizowane na drodze reakcji z kwasami Lewisa, prowadząca do pojawienia się w nim ładunku (domieszkowanie kwasowo – zasadowe) [3]. Zmiany obsadzenia poziomów elektronowych prowadzą do wyłonienia się poziomów nieparzystoelektronowych (obsadzonych pojedynczym elektronem), lub też parzystoelektronowych (pustych, lub podwójnie obsadzonych), których energie przyjmują wartości z zakresu przerwy energetycznej. Przeobrażenia te ujawniają nowe aranżacje możliwych przejść elektronowych pomiędzy poziomami HOMO, SOMO i LUMO, nieobecnych w materiale niezdomyśzkowanym [4,5]. Graniczne poziomy energetyczne elektronów w materiale zdomyśzkowanym leżą bliżej siebie, stąd przejścia między nimi wymagają niższych energii niż w materiale niezdomyśzkowanym plasując się w zakresie światła widzialnego, lub bliskiej podczerwieni. Selektywna absorpcja promieniowania widzialnego podczas przejść elektronowych między tymi poziomami wywołuje efekt barwny, postrzegany ludzkim okiem jako kolor, a skutkiem takiej promocji elektronów do niezapełnionych poziomów energetycznych jest wzrost liczby swobodnych nośników ładunku odpowiedzialnych za przewodnictwo makroskopowe materiału [6].

Odkrycie zjawiska domieszkowania makromolekularnego układu π -skoniugowanego jodem dokonane w 1977 roku przez Heagera, McDiramida i Shirakawę [7] stanowiło przełom, który zapoczątkował burzliwy rozwój polimerów przewodzących, trwający nieprzerwanie do dziś. Oto bowiem okazało się, że węglowodór – poliacetylen, którego zwyczajowa przerwa energetyczna jest dostatecznie duża aby zapewnić mu własności izolatora, może, poprzez prostą reakcję redoks, zostać zmniejszona do rozmiarów typowych dla półprzewodników. Równocześnie, w przeciwieństwie do półprzewodników nieorganicznych, reakcja redoks wprowadza trwałe nośniki ładunku w postaci jonów, zdolne do skutecznej delokalizacji podług całego π -skoniugowanego łańcucha polimerowego, pod warunkiem zachowania elektroobojętności układu. Zjawisko to okazało się dla świata naukowego nie lada zaskoczeniem, a sami odkrywcy po dokonaniu swego odkrycia byli przekonani, że odpowiedzialnym za zjawisko były bliżej niezidentyfikowane jodowe pochodne poliacetyleny. Już po odebraniu nagrody Nobla, Shirakawa wspominał, że w kilka lat przed przełomową pracą w Chemical Communications, obserwował nietypowo silne i szerokie pasma absorpcyjne IR w poliacetylenie poddanym działaniu chloru, jednak nie skojarzył, że powodem tego zjawiska może być pojawienie się zdelokalizowanego ładunku dodatniego podług π -skoniugowanego łańcucha

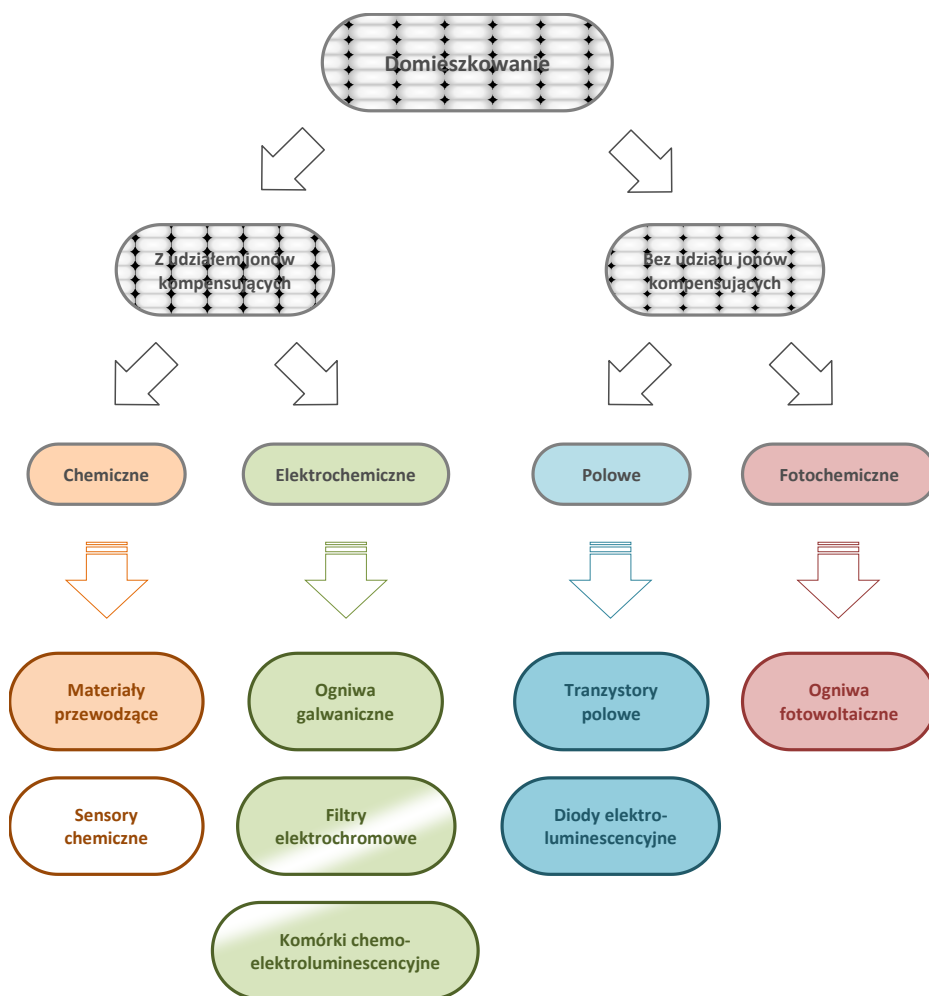
polimerowego [8]. Możliwość istnienia trwałego, zdelokalizowanego ładunku w materiale organicznym okazała się tak niebywała, że dopiero szczegółowe i ukierunkowane wyniki badań spektroskopowych potwierdziły, że prosta międzycząsteczkowa reakcja redoks może być odpowiedzialna za obserwowane kolosalne zmiany przewodnictwa elektrycznego poliacetyleny.

Cechą szczególną procesu domieszkowania, wynikającą z delokalizacji generowanego ładunku, jest formalna niestechiometryczność reakcji redoks makromolekularnego wiązania π -skoniugowanego w przeliczeniu na jednostkę meryczną łańcucha. Regulując proporcję domieszki chemicznej, bądź też ładunku dostarczanego przez elektrodę, możliwe jest płynne ustalanie stopnia zdomieszkowania (utlenienia, bądź redukcji) polimeru od zera do progu jego degradacji chemicznej. W przedziale tym obserwuje się silnie nieliniową zależność własności elektrycznych i magnetycznych materiału płynnie przeistaczanego z postaci izolatora, poprzez półprzewodnik, aż po nieuporządkowany metal [9]. Ważnym kryterium przemian zachodzących podczas domieszkowania jest topologia szkieletu atomowego wiązania π -skoniugowanego, prowadząca do wyłonienia dwóch klas układów – o zdegenerowanym, lub niezdegenerowanym stanie podstawowym. W przypadku pierwszej klasy, do której należy protoplasta rodziny polimerów przewodzących – *trans*-poliacetylen, domieszkowanie prowadzi do pojawienia się w łańcuchu π -skoniugowanym naładowanych solitonów, będących zaburzeniem topologicznym obdarzonym albo spinem, albo ładunkiem. W układach drugiej klasy, ładunek i spin powstających nośników ładunku są już ze sobą skorelowane w postaci polaronów (rodnikojonów), lub bipolaronów (dwujonów) pozostających ze sobą w równowadze, której położenie określa stopień zdomieszkowania oraz powinowactwo elektronowe szkieletu atomowego podtrzymującego wiązanie π -skoniugowane, w którym zachodzi reorganizacja wiązań (Schemat 1) [4]. Możliwość kształtowania struktury chemicznej cząsteczki daje potężne, acz niezwykle złożone narzędzie modulowania właściwości elektronowych, do którego kluczem jest ustalenie związków przyczynowo-skutkowych pomiędzy oboma zmiennymi.



Schemat 1 - Domieszkowanie redoks typu p- polimeru o niezdegenerowanym stanie podstawowym na przykładzie politiofenu, przebiegające odwracalnie poprzez stadia kolejnych form nośników ładunku w miarę wzrostu stopnia zdomieszkowania (tu: utlenienia) wiązania π -skoniugowanego.

Ze względu na sposób inicjacji reakcji przeniesienia elektronu oraz utrwalenia wygenerowanego ładunku wyróżnić można cztery sposoby domieszkowania wiązania π -skoniugowanego. Każdy z nich otwiera możliwości konkretnego, praktycznego wykorzystania zjawisk będących następstwem wywołania odpowiedniego stanu zdomieszkowanego (Schemat 2) [10]. We wszystkich przypadkach, domieszkowanie odgrywa centralną rolę będąc źródłem nośników ładunku dających możliwość magazynowania, transportu, czy też bezpośredniej konwersji energii między jej różnymi formami (chemicznej, elektrycznej, promienistej) za pośrednictwem stanu zdomieszkowanego. Mnogość zjawisk fizykochemicznych, w jakich nośniki te mają możliwość zaistnieć i uczestniczyć kładzie przeto szczególny nacisk na dokładne zrozumienie zjawisk stojących za, pozornie prostą, reakcją przeniesienia elektronu między cząsteczką π -skoniugowaną o jej otoczeniem.



Schemat 2 - Klasyfikacja sposobów domieszkowania i praktyczne wykorzystanie zjawisk fizykochemicznych będących ich następstwem.

Poznanie mechanizmu zjawisk elektronowych w układach π -skoniugowanych jest niezbędnym przyczynkiem do świadomego ich wykorzystania i co najbardziej pożądane, świadomego ich kształtowania na drodze inżynierii molekularnej [11]. Mechanizm przebiegu reakcji redoks nieodzwrotnie łączy się też z poznaniem tożsamości chemicznej produktów tych reakcji. Wiedza ta jest punktem wyjścia w rozważaniach dotyczących trwałości chemicznej takich produktów i ewentualnych reakcji następczych, jakim mogą one ulegać. To z kolei rzutuje na zagadnienie odwracalności procesów domieszkowania typu redoks układów π -skoniugowanych, niezbędnej dla stwierdzenia przydatności owych materiałów w zastosowanych praktycznych, oraz określenia charakterystyk czasowych ich zużycia.

Zainteresowanie oraz zapotrzebowanie na organiczne materiały o kontrolowanych własnościach elektronowych i optycznych cały czas intensywnie rośnie wraz z rozwojem elektroniki organicznej, zwanej także elektroniką giętką [12]. Półprzewodniki organiczne stają tu skutecznie w szranki z ich nieorganicznymi odpowiednikami, konkurując pod względem różnorodności, możliwości doboru i optymalizacji struktury chemicznej oraz, co najistotniejsze dla zastosowań komercyjnych, ekonomią produkcji. Jak dotychczas, jedynie nieliczna grupa materiałów π -skoniugowanych sprostała rygorystycznym wymaganiom rynku, dlatego też trwają intensywne badania, polegające po pierwsze na optymalizacji konstrukcji układów aplikacyjnych, po drugie na poszukiwaniu nowych

materiałów i po trzecie na zrozumieniu zachowania się elektronów π w mało- i wielkocząsteczkowych związkach chemicznych stanowiących elementy aktywne organicznych układów półprzewodnikowych [13]. Podjęte przeze mnie wysiłki badawcze wpisują w trzeci zagadnienie, skupiając się na interdyscyplinarnym i kompleksowym rozpoznaniu oraz opisie własności podstawowych układów π -skoniugowanych, których znajomość pomoże w wyjaśnieniu zagadnień fizykochemicznych istotnych dla pożądanego i prawidłowego działania organicznych urządzeń elektronicznych.

Cel naukowy oraz metodyka prac

Domieszkowanie prowadzi do głębokiej przebudowy struktury poziomów elektronowych układu π -skoniugowanego sąsiadujących z obszarem przerwy energetycznej. Przekłada się to bezpośrednio na daleko idące zmiany własności fizykochemicznych zależnych od gęstości obsadzenia stanów, lub przejść elektronowych pomiędzy nimi. Wymienić tu należy przede wszystkim przewodnictwo elektryczne będące funkcją koncentracji swobodnych nośników ładunku obecnych w paśmie przewodnictwa i paśmie walencyjnym oraz barwę materiału wynikającą z selektywnej absorpcji wybranych długości fali światła widzialnego przez elektrony umiejscowione na najwyżej obsadzonych wiążących poziomach energetycznych [14]. Przebieg oraz skutki tych zjawisk są ściśle powiązane ze strukturą chemiczną szkieletu wiązania π -skoniugowanego, lecz brak jest prostych reguł pozwalających powiązać strukturę makrocząsteczki z jej własnościami fizykochemicznymi nawet na poziomie molekularnym.


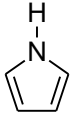
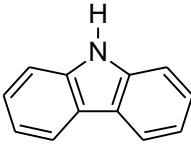
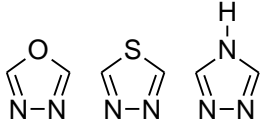
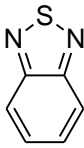
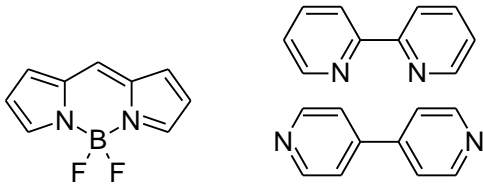
Ze względu na silną anizotropowość układów π -skoniugowanych związaną z ich niskowymiarowością, fizykochemia tych, w przeważającej części jednowymiarowo zdelokalizowanych struktur, jest silnie uzależniona od budowy chemicznej cząsteczek stanowiących rusztowanie dla elektronów π . Wyróżnić tu można kilka czynników mających wpływ na konfigurację poziomów energetycznych elektronów w takim układzie, takich jak: aromatyczność układu (wyrażona energią rezonansu) lub jego elementów powtarzalnych, naprzemiennosc długości wiązań rusztowania atomowego, planarność układu wiązań zdelokalizowanych oraz efekty indukcyjny i mezomeryczny podstawników lub fragmentów struktury wywierające wpływ na rozkład gęstości elektronowej w cząsteczce [15]. Potężnym impulsem rozwojowym było praktyczne rozwinięcie koncepcji połączenia w łańcuchu wiązania zdelokalizowanego elementów wyraźnie różniących się indywidualnym powinowactwem elektronowym. Idea inżynierii donorowo-akceptorowej zademonstrowała szerokie możliwości kształtowania struktury elektronowej układów π -skoniugowanych prezentując nową odsłonę znanych w chemii organicznej efektów push-pull [16] oraz kaptodatywnego [17]. Złożoność oddziaływań elektronów związanych ze szkieletem atomowym o nierzadko silnie i celowo ukształtowanej syntetycznie niejednorodnej elektroujemności, postawiła jednak zupełnie nowe wyzwania dla ich zrozumienia i przewidywalnego kształtowania, których rozpoznanie nadal pozostaje ważnym interdyscyplinarnym wyzwaniem [18]. Proste zależności wypracowane na gruncie licznych badań empirycznych dały impuls do szeroko zakrojonych prac syntetycznych zmierzających do otrzymania nowych, mało i wielkocząsteczkowych połączeń znanych elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych heterocyklicznych układów π -skoniugowanych [19]. Bezpośrednie testy aplikacyjne tych nowych materiałów w prototypowych urządzeniach optoelektronicznych dostarczają ważnych informacji od strony użytkowej, lecz nierzadko prowadzą do niejednoznacznych wniosków

dotyczących roli poszczególnych elementów strukturalnych układu π -skoniugowanego. Na tym tle jawi się wyraźny deficyt systematycznych badań fizykochemicznych biorących sobie za cel przybliżenie mechanizmu procesu domieszkowania oraz wskazanie jego związku z elementami struktury chemicznej. Mając na uwadze jego kluczową rolę w kształtowaniu cech użytkowych półprzewodnikowych materiałów π -skoniugowanych, podjąłem badania fizykochemiczne zmierzające do przybliżenia tych zależności, dla wypracowania reguł świadomego projektowania złożonych układów π -skoniugowanych o pożądanym własnościach elektronowych. W toku prowadzonych badań podstawowych modelowych układów cząsteczkowych, zidentyfikowałem szereg otwartych pytań, stanowiących aktualną problematykę zagadnień przełożenia struktury chemicznej na przebieg procesów domieszkowania organicznych układów π -skoniugowanych, w obszarze których postanowiłem skoncentrować swe wysiłki badawcze.

- W jaki sposób powinowactwo elektronowe indywidualnych fragmentów strukturalnych kształtuje przebieg procesu domieszkowania typu p- oraz n- zbiorczego układu π -skoniugowanego?
- Jaki jest wkład efektu indukcyjnego, a jaki mezomerycznego we własności fizykochemiczne stanów p- i n- domieszkowanych w układach π -skoniugowanych?
- Jak porównują się ze sobą własności fizykochemiczne stanów p- oraz n- domieszkowanych układów π -skoniugowanych symetrycznie różniących się znakiem ładunku elektrycznego?
- Jak poszczególne elementy strukturalne układów π -skoniugowanych kształtują zewnętrzne cechy fizykochemiczne ich stanów oddomieszkowanego i zdomieszkowanego?
- Jak odwracalne są reakcje domieszkowania typu redoks oraz jak porównują się w tym względzie procesy domieszkowania typu p- i n-?

Dobór układów modelowych dla rozpoznania wypunktowanych zagadnień miał za zadanie umożliwić w miarę selektywne prześledzenie wpływu pojedynczej zmiennej strukturalnej na własności fizykochemiczne zbiorczego układu π -skoniugowanego. Przesłanka ta skłoniła również do prowadzenia równoległych badań modeli małych oraz wielkocząsteczkowych, celem wychwycenia efektów ujawniających się już na poziomie struktur lokalnych i odróżnienia ich od tych wynikających z efektu rozbudowy wiązania π -skoniugowanego lub też innych, wyżej-wymiarowych oddziaływań. Kierując się tymi wytycznymi, wybrano następujące, ugruntowane jednostki heterocykliczne o zróżnicowanym powinowactwie elektronowym, jako elementy uporządkowanych struktur o założonym schemacie koniugacji elektronów π .

Tabela 1 - Jednostki strukturalne rozpatrywanych związków modelowych.

Jednostki elektrono-donorowe	 Tiofen	 Pirol	 Karbazol
Jednostki elektrono-akceptorowe	 1,3,4-oksadiazol; 1,3,4-tiadiazol; 4H-1,2,4-triazol	 2,1,3- benzotriazol	 4,4-difluoro-4-bora- 3a,4a-diaza-s-indacen (BODIPY) 2,2'-bipirydyna; 4,4'-bipirydyna

Tiofen, pirol i karbazol są niezwykle popularnymi heterocyklami wykorzystywanymi do budowy rozmaitych struktur π -skoniugowanych o różnym stopniu skomplikowania [20–23]. Wynika to z ich stabilności chemicznej, szerokich możliwości funkcjonalizacji oraz zdolności do łączenia się w sprzężone łańcuchy oligo- i polimeryczne na drodze chemicznej lub elektrochemicznej. Ich oligomery cechuje łatwość podejmowania ładunków dodatnich w wyniku utraty elektronu, dzięki czemu mają możliwość skutecznie stabilizować stan p- zdomieszkowany cząsteczek w skład których wchodzi. Własność ta jest szeroko wykorzystywana w przygotowywaniu niskocząsteczkowych związków donorowo-akceptorowych, będących prekursorami naprzemiennych kopolimerów wykazujących właściwości ambipolarne.

1,3,4-chalkogenodiazole są przykładem jednostek heterocyklicznych o cechach elektrono-wyciągających [24]. Mimo, iż są one izoelektronowe z odpowiednimi chalkogenofenami, to właśnie obecność dwóch azotów azolowych przechyla szalę ich powinowactwa elektronowego w stronę cech elektrono-akceptorowych. Możliwość podstawienia ich w pozycjach 2,5 zapewnia efektywne przedłużenie sprzężenia, dając możliwość funkcjonalizacji innymi heterocyklami o zróżnicowanym powinowactwie elektronowym [25]. Pochodne oksadiazolu znane są jako materiały o dużej ruchliwości elektronów, oraz dużej wydajności kwantowej luminescencji, dzięki czemu wykorzystywane są jako składniki wydajnych matryc do konstrukcji diod elektroluminescencyjnych typu gospodarz-gość [26].

2,1,3-Benzotriazol jest trwałym chemicznie układem aromatycznym o cechach elektrono-wyciągających. Redukuje się on odwracalnie do anionorodnika, który swego czasu był obiektem badań zmierzających do rozstrzygnięcia o wkładzie orbitali d siarki w aromatyczne wiązanie π -skoniugowane [27]. Ponownie zwrócił na siebie uwagę, gdy przygotowano jego połączenia chemiczne z tiofenem i innymi elektrono-uwalniającymi heterocyklami, otrzymując związki wykazujące silne pasma absorpcyjne związane z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku w stanie fotowzbudzonym [28]. Polimery tych związków, ujawniły swój ambipolarny charakter prezentując zdolność do odwracalnego utleniania i redukcji w połączeniu ze znacznym zwężeniem szerokości przerwy energetycznej. W efekcie przełożyło się to na ich wydajną szerokopasmową absorpcję

światła widzialnego, niezwykle pożądaną przy konstrukcji organicznych ogniw fotowoltaicznych. Naprzemienne kopolimery benzotiadiazolu i pochodnych tiofenu są jednym z przykładów komercyjnych organicznych materiałów fotowoltaicznych, oferowanych przez firmę Merck [29].

Trwały kompleks dipirometanu i halogeno-, lub organo-pochodnej boru, określane skrótowo BODIPY, stanowi ciekawy przykład wewnątrzcząsteczkowo spolaryzowanego związku o ambipolarnych własnościach redoks, których wydajnym sposobem regulacji jest zaopatrzenie węgli α , lub β fragmentów pirolowych cząsteczki w odpowiednie podstawniki. Pochodną tych zabiegów jest możliwość strojenia własności absorpcyjnych i emisyjnych tego, jak się okazuje, niezwykle wydajnego chromoforu i fluoroforu, rozwijana intensywnie w poszukiwaniu markerów fluorescencji z pogranicza bliskiej podczerwieni [30,31]. Cząsteczka podstawionego BODIPY nabiera zdolności do odwracalnej reakcji utleniania i redukcji, dzięki czemu stanowi ciekawy obiekt rozpoznania wpływu powinowactwa elektronowego podstawników na oba możliwe typy domieszkiwania redoks układu π -skoniugowanego [32,33].

Ugrupowanie 2,2'-bipirydynowe jest popularnym motywem strukturalnym π -skoniugowanych oligomerów i polimerów predysponowanych do jakościowego i ilościowego wykrywania obecności substancji kompleksotwórczych takich jak np. jony metali [34]. Związanie wolnej pary elektronowej nie pozostaje bowiem obojętne na gęstość elektronową sekstetu aromatycznego pirydyny, co przejawia się wyraźnym wpływem na potencjały procesów przeniesienia elektronu z / do takich kompleksów oraz ich odpowiedź spektralną. Pirydynowy atom azotu można poddać także dedykowanemu procesowi kwaternizacji grupami alkilowymi, lub aryłowymi otrzymując trwały, dodatnio naładowany jon pirydyniowy [35]. W układzie bipirydynowym, dikation taki zdolny jest do dwustopniowej reakcji redoks, w której przyjąć może odwracalnie dwa elektrony, przechodząc z formy dwudodatniej do elektroobojętnej [36]. Analogiczna sytuacja ma miejsce dla soli 4,4'-bipirydyny, zwanej wiologenem, której charakterystyczne przejście chromatyczne z bezbarwnej formy dwudodatniej do ciemnogramatowej formy jednododatniej (rodnikokation) wykorzystywane jest szeroko w konstrukcji filtrów elektrochromowych [37]. Reakcja kwaternizacji daje zatem sposobność chemicznej regulacji powinowactwa elektronowego ugrupowania bipirydynowego, wzmacniając jego charakter elektrono-akceptorowy.

Cechą wspólną obranych jednostek akceptorowych jest odwracalność ich reakcji redukcji, przynajmniej w pierwszym jej stopniu, dzięki czemu stanowią doskonałe układy modelowe do badań n- domieszkowalnych układów redoks, szczególnie, w zestawieniu z fragmentami p- domieszkowalnymi.

Sposobem doświadczalnej realizacji postawionego celu naukowego było skoordynowane wykorzystanie technik spektroelektrochemicznych, zdolnych, poprzez precyzyjną kontrolę potencjału elektrody, do ustalania i analizowania zadanego stanu redoksowego badanych układów π -skoniugowanych, dostarczając informacji o chwilowym, bądź równowagowym stanie reakcji redoks i tożsamości powstających w jej wyniku produktów. Metody elektrochemiczne znajdują szerokie zastosowanie w badaniach układów π -skoniugowanych, a ich wyjątkową zaletą jest możliwość sprzęgnięcia z szeregiem różnych technik spektroskopowych, dając możliwość analizy in situ procesów towarzyszących domieszkiwaniu utleniającemu lub redukcyjnemu. Metody elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne w sprzężeniu, pozwalają względnie łatwo, precyzyjnie i wiarygodnie określić takie cechy jak stan utlenienia bądź redukcji układu π -skoniugowanego, a w przypadku polimerów, stopień domieszkiwania, widmo absorpcyjne produktów reakcji

elektrodowych (cienkie filmy), lub przyelektrodowych (roztwory) oraz koncentrację centrów paramagnetycznych wynikającą z obecności nieparzystoelektronowych produktów reakcji. Prowadzenie pomiarów różnymi technikami spektroelektrochemicznymi, daje unikatową możliwość skompletowania różnych informacji o przebiegu procesów przeniesienia ładunku, a skojarzenie dwóch technik spektroskopowych w jednym naczyniu pomiarowym, umożliwia skonfrontowanie informacji z nich płynących dając wyjątkową sposobność wyłonienia całościowego obrazu przemian fizykochemicznych badanych układów [38,39].

Narzędziami rozpoznania zjawisk towarzyszących procesom domieszkowania badanych układów modelowych była para technik spektroskopowych sprzężonych z pomiarami elektrochemicznymi, a mianowicie spektroskopia UV-Vis-NIR oraz spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR). Spektroskopia światła widzialnego i bliskiej podczerwieni jest podstawową techniką charakterystyki dominujących własności absorpcyjnych badanych układów, ujawniających się w tym zakresie spektralnym. Dzięki niej możliwe jest dokładne zbadanie nie tylko przejść barwnych obserwowanych w rozpatrywanych polimerach pod wpływem przyłożenia do nich różnicy potencjałów, ale również na rozpoznanie elementów struktury elektronowej badanych materiałów oraz zmian, jakie wywołują w nich procesy domieszkowania. Spektroskopia EPR, jako jedyna technika spektroskopowa zdolna do bezpośredniej detekcji wolnych rodników, jest niezwykle pomocnym narzędziem określenia natury magnetycznej nośników ładunku pojawiających się w badanych polimerach w funkcji stopnia domieszkowania, a także, dzięki zastosowaniu odpowiednich pomiarów wzorcowych, na określenie ilościowych parametrów charakteryzujących powstające indywidua paramagnetyczne. W polimerach skoniugowanych, począwszy od niskich stopni utleniania, indukowane potencjałem zjawiska redox powodują powstawanie rodnikowych produktów przypisywanych strukturom polaronowym. Skojarzone pomiary techniką podwójnej spektroelektrochemii EPR-UV-Vis-NIR pozwalają na odróżnienie udziału paramagnetycznych (polaronów) i diamagnetycznych (bipolaronów) w ogólnym stanie domieszkowania polimeru przy zadanym potencjale. W ten sposób możliwym jest rozróżnienie ścieżek domieszkowania związanych powstawaniem spinowych i bezspinowych nośników ładunku. Dodatkowo, możliwe jest też śledzenie ewentualnych reakcji następczych, jakim może ulegać naładowany elektrycznie (zdomieszkowany) polimer. Tym samym możliwym staje się uzyskanie szczegółowych informacji o przebiegu procesów domieszkowania oraz, będących ich efektem, zmianach w strukturze chemicznej badanych układów π -skoniugowanych.

Omówienie osiągnięcia naukowego

Realizując cele nakreślonego planu badawczego, zebrano obszerny materiał doświadczalny opisujący jakościowo i ilościowo przebieg procesów domieszkowania wybranych modeli układów π -skoniugowanych w funkcji zadanych im zmiennych strukturalnych. Zestawiając razem uzyskane wyniki, dokonano krytycznej analizy zaobserwowanych zależności celem wyodrębnienia zachowań niosących znamiona prawidłowości wykraczających ponad ściśle określone kombinacje połączeń chemicznych. W ten sposób zidentyfikowano szereg ciekawych zjawisk odzwierciedlających intrygujący charakter oddziaływań elektronów π z rusztowaniem atomowym podtrzymującym ich zdelokalizowane wiązanie. Ich syntetyczną dyskusję przedstawiono w kolejnych podrozdziałach,

wskazując na znaczenie i odniesienie do wyróżnionych wcześniej problemów podstawowych współczesnej inżynierii molekularnej wiązania π -skoniugowanego.

Wpływ powinowactwa elektronowego elementów strukturalnych na przebieg procesu domieszkowania.

Połączenie w ciągłym układzie π -skoniugowanym fragmentów różniących się powinowactwem elektronowym powoduje wykształcenie się struktury elektronowej o wyraźnie zawężonej przerwie energetycznej pomiędzy granicznymi poziomami obsadzonym i nieobsadzonym. Ów efekt synergistyczny przyczynia się do przybliżenia względem siebie potencjałów utleniania i redukcji cząsteczki ułatwiając przebieg procesów jej domieszkowania, a także batochromowo przesuwając pasma absorpcyjne cząsteczki, a nawet spowodować może ujawnienie się nowych pasm związanych z wewnątrzcząsteczkowym przeniesieniem ładunku, jakiemu ulega elektron wzbudzony w wyniku absorpcji kwantu promieniowania o energii charakterystycznej dla takiego pasma. Niezwykle istotnym wyznacznikiem skuteczności oddziaływań donorowo-akceptorowych jest tu geometria wypadkowego wiązania π -skoniugowanego, gdyż wszelkie odstępstwa od planarności osłabiać będą zjawiska mieszania się poziomów orbitalnych, indywidualizując przestrzeń koniugacji poszczególnych fragmentów cząsteczki.

Porównując przebieg reakcji redoks w grupie bis(alkilotiofeno) pochodnych 1,2,4-triazolu oraz 1,3,4-oksadiazolu o różnej liczbie grup 1,3,4-oksadiazolowych i podstawników alkilowych [40], dokonano systematycznego rozpoznania wpływu elektrono-akceptorowego rdzenia cząsteczki oraz, modulowanego liczbą i topologią podstawienia łańcuchów alkilowych, wpływu elektrono-donorowych ugrupowań bitiofenowych. Potencjał utleniania i potencjał redukcji cząsteczek stopniowały się zgodnie z rosnącą siłą elektrono-wyciągającą ugrupowań diazolowych, oraz liczby podstawników alkilowych. Zastosowanie śladowo elektrofilowego rozpuszczalnika – dichlorometanu, umożliwiło wychwycenie różnic w trwałości chemicznej anionorodników związków badanej serii, potwierdzając istotny udział jednostek elektrono-akceptorowych w delokalizacji nadmiarowego elektronu anionorodnika generowanego w reakcji pierwszego stopnia redukcji. Liczba pierścieni 1,3,4-oksadiazolu określała również trwałość kationorodnika utlenionych cząsteczek, przez co dostrzec można było płynną modulację dominującego charakteru cząsteczek od elektrono-donorowego po elektrono-akceptorowy.

Podstawienie łańcuchów alkilowych przy węglu α pierścienia tiofenowego okazało się mieć duży wpływ na obniżenie potencjału utleniania cząsteczki względem niepodstawionego odpowiednika, co ze względu na rozmiar efektu sugerowało zaangażowanie wodorów α grupy metylenowej w hiperkoniugację z wiązaniem π -skoniugowanym. Zablokowanie terminalnej pozycji α tiofenu umożliwiło także obserwację dwustopniowego procesu utleniania pochodnej mono 1,3,4-oksadiazolowej, co pozwoliło na ocenę wielkości sprzężenia elektronowego ramion bitiofenowych. Zważywszy na fakt, iż rodnikokation badanych związków posiada cechy układu o mieszanej walencyjności (mixed-valence system) [41] gdzie pierścień oksadiazolowy pełni rolę mostka rozdzielającego dwa symetryczne podstawniki alkilobitiofenowe, różnica potencjałów pików pierwszego i drugiego stopnia utlenienia jest miarą komunikacji dodatniego nośnika ładunku przez mostek oksadiazolowy. Stosunkowo niewielka (rzędu 100 mV) różnica wspomnianych potencjałów

wskazuje na słabą komunikację elektronową pomiędzy ugrupowaniami bitiofenowymi, stanowiąc kolejne, niezależne potwierdzenie hipotezy przerwy koniugacyjnej, jaką stawia dodatnim nośnikom ładunku ugrupowanie 1,3,4-chalkogenodiazolowe. Inną ważną informacją wynikającą z tego doświadczenia, była precyzyjna identyfikacja przedziału potencjałów, w którym konieczne jest utlenienie niezabezpieczonego odpowiednika dla zrealizowania procesu skutecznego wzrostu łańcucha polimeru w procesie elektropolimeryzacji.

Utleniająca elektropolimeryzacja takich niezabezpieczonych pochodnych bis(alkilobitienylo)chalkogeno-3,4-diazoli i 1,2,4-triazolu okazała się prowadzić do asymetrycznego zwężenia przerwy energetycznej HOMO – LUMO w polimerze [42]. Energia jonizacji polimerów jest bowiem wyraźnie niższa niż ich monomerów, natomiast powinowactwo energetyczne jest porównywalne. Rezultat ten wskazuje, że oderwanie elektronu w procesie jonizacji dodatniej zachodzi w głównej mierze z fragmentu tiofenowego (donor), natomiast elektron, wprowadzany w reakcji jonizacji ujemnej, zlokalizowany jest przede wszystkim na jednostce diazolowej (akceptor).

Rozpoznając przebieg procesu elektropolimeryzacji modelowej serii związków bis(alkilooligotienylo)-1,3,4-oksadiazoli wykazano jednakże, że wzrost długości łańcucha jednostek elektrono-donorowych również przyczynia się do zmniejszenia powinowactwa elektronowego polimeru [43]. I chociaż, pomimo doświadczalnego wykazania, że rodnikoanion lokalizuje się przede wszystkim na jednostkach 1,3,4-oksadiazolu w monomeru, wynik ten sugeruje mieszany charakter grup tiofenowych, które, w odpowiednio długich łańcuchach, mogą stać się nośnikami ładunku ujemnego. Potwierdziły to woltamperogramy redukcji polimerów filmów otrzymanych elektrochemicznie na elektrodzie, gdzie wyraźnie zaznacza się wzrost odwracalności reakcji redukcji polimeru wraz ze wzrostem długości segmentu oligotiofenowego rozdzielającego jednostki 1,3,4-oksadiazolu.

Nietypowe zachowanie pochodnych tiofenu uchwycono także badając związek przebiegu procesu domieszkowania, wyrażonego kształtem widm UV-Vis oraz przebiegami koncentracji centrów paramagnetycznych w funkcji potencjału domieszkowania (stopnia domieszkowania) polimerów 2,1,3-benzotiadiazolu rozdzielonego bitienylowym podstawnikiem elektrondonorowym [44]. Jak pokazała szczegółowa analiza wyników, dodatkowym czynnikiem odgrywającym rolę jest efektywność koniugacji fragmentów bitienylowych (donor) i 2,1,3-benzotiadiazolu (akceptor). Zaskakującym była obserwacja, iż silnie elektrondonorowa grupa 3,4-etylenodioksytiofenu (EDOT) ułatwia nie tylko proces p-domieszkowania, lecz także n-domieszkowania polimeru. Osiągalne ładunki domieszkowania typu p- oraz n- tego polimeru okazały się być najbardziej zbliżone, jak również widma UV-Vis-NIR stanów p- oraz n- zdomieszkowanych okazały się być podobne. Było to tym bardziej nietypowe, że widma n- zdomieszkowanych polimerów pozostałych przebadanych pochodnych wskazywały na obecność silnie zlokalizowanych nośników ładunku ujemnego. Wynik ten zasugerował ciekawy wniosek, iż ugrupowanie EDOT zdolne jest do delokalizacji tak ładunku dodatniego, co ujemnego, co nie zostało wcześniej dostrzeżone. Wniosek ten ma ważne implikacje, gdyż pozwalałby projektować wydajne polimery ambipolarne (p- oraz n- domieszkowalne) z wykorzystaniem jednostek EDOT.

W pracy [45] rozpoznano oddziaływanie grup różniących się powinowactwem elektronowych rozdzielonych łącznikiem π -skoniugowanym różnej długości. Jako podstawnik elektrono-uwalniający wybrano ugrupowanie alkilokarbazolu, które, poprzez łańcuchy oligotiofenowe różnej długości, dwupodstawiono symetrycznie do ugrupowania BODIPY w pozycjach 3 i 5. Rolą łączników

tiofenowych była mediacja oddziaływań elektronowych między grupami BODIPY i karbazolu, ale także wzmacnianie elektrono-uwalniającego charakteru podstawnika. Cecha ta okazała się mieć zdecydowanie bardziej wyraźny wpływ na potencjały redukcji aniżeli utleniania badanych związków. Stwierdzono także brak korelacji pomiędzy potencjałami redoks dipodstawionych pochodnych BODIPY a liczbą pierścieni tiofenowych. Wskazówką rozwiązania tej zagadki były wyniki obliczeń kwantowo-chemicznych badanej serii związków, które ujawniły udział ugrupowania BODIPY w delokalizacji tak orbitalu LUMO jak i HOMO cząsteczek, będąc pośrednim potwierdzeniem jego ambipolarnego charakteru. Jako, że kontury tych orbitali molekularnych wydawały się dążyć asymptotycznie do pewnej granicznej długości sprzężenia nad szkieletem atomowym cząsteczki, wyznaczono stosunki liczby atomów partycypujących w danym granicznym orbitalu molekularnym do całkowitej liczby atomów cząsteczki. Stwierdzono, że parametr ten koreluje się liniowo z odpowiednimi potencjałami redoks elektroobojętej cząsteczki dipodstawionego BODIPY. Wynik ten jednoznacznie wskazał, że czynnikiem kształtującym energie poziomów elektronowych w przebadanych cząsteczkach nie jest jedynie efekt indukcyjny podstawników, lecz równie istotnym jest efekt mezomeryczny odpowiedzialny za delokalizację wiązania π -skoniugowanego.

Weryfikacji tych obserwacji dokonano badając inną serię pochodnych BODIPY, mono oraz dipodstawionych grupami monotiofenowymi, różniącymi się powinowactwem elektronowym nie za sprawą długości sprzężenia, lecz podstawników przy pierścieniu tiofenowym [46]. Wygodną empiryczną miarą powinowactwa elektronowego cząsteczki π -skoniugowanej są potencjały reakcji utleniania i redukcji jej formy elektroobojętej. Im niższy potencjał utleniania tym silniejsze cechy elektrono-uwalniające, a im wyższy (mniej ujemny) potencjał redukcji tym silniejsze cechy elektrono-wyciągające. Kierując się tym wskaźnikiem, wybrano heksylotiofen i 3,4-etylenodioksytiofen (EDOT) różniące się o 0,4V potencjałem utleniania, do porównania z podstawnikiem alkilokarbazolowym przyłączonym do jednostki BODIPY. Porównanie potencjałów utleniania niepodstawionego, monopodstawionego i dipodstawionego BODIPY ujawniło spadek ich wartości w tym szeregu, co można powiązać z efektem indukcyjnym skalującym się po liczbie podstawników przy rdzeniu BODIPY. Ciekawym była natomiast identyczność potencjału utleniania pochodnej podstawionej grupą EDOT i tej podstawionej grupą alkilokarbazolową, tak dla mono, jak i dwupodstawionych pochodnych, pomimo iż alkilokarbazol utlenia się przy niższym potencjale niż EDOT. Wyjaśnieniem okazała się być częściowa tylko delokalizacja orbitalu molekularnego HOMO po ugrupowaniu karbazolowym, osłabiająca wpływ elektrono-donorowy tego podstawnika. Intrygującym było również podniesienie (uczynienie mniej ujemnym) potencjałów redukcji wszystkich sześciu pochodnych względem niepodstawionego BODIPY, co wskazuje, że pomimo swego charakteru elektrono-donorowego, wszystkie podstawniki ułatwiały, miast utrudniać, wprowadzenie dodatkowego elektronu do rozbudowanego układu π -skoniugowanego. Wpływ elektrono-uwalniający podstawników zaznaczał się tylko nieznacznie, acz zgodnie z oczekiwaniami, potwierdzając dominujący wpływ efektu mezomerycznego rozbudowy efektywnie zdelokalizowanego wiązania π , nad efektem indukcyjnym związanym z powinowactwem elektronowym poszczególnych składowych ugrupowań π -skoniugowanych.

Różnica ładunku elektrycznego układu bipirydyny w formie wolnej aminy i soli czwartorzędowej jednoznacznie zmienia jej powinowactwo elektronowe, co bezpośrednio przekłada się nie tylko na jej właściwości redoksose, lecz także π -skoniugowanych podstawników do niej przyłączonych. Dodatkową zmienną wnoszącą swój wkład, jest zróżnicowana topologia możliwego

podstawienia jednostek 4,4'-bipirydynowej i 2,2'-bipirydynowej, skutkująca odmiennym sposobem komunikacji elektronowej podstawników z grupą bipirydynową oraz pomiędzy sobą, poprzez tę grupę. Analizując, podstawione ugrupowaniami bitiofenowymi, pochodne obu izomerów w formie wolnej aminy i w formie soli czwartorzędowej przekonać się można o decydującej roli tego parametru [47]. Oto bowiem dla 5,5'-bis(bitiofeno)-2,2'-bipirydyny, forma dikwatu utlenia się o 0,3 V wyżej niż forma wolnej aminy, podczas gdy dla 2,2'-bis(bitiofeno)-4,4'bipirydyny, zależność jest odwrotna i to forma wolnej aminy utlenia się wyżej od formy parakwatu o ok. 0,1 V, pomimo podwójnego ładunku dodatniego tej drugiej. Wyjaśnienie tej zaskakującej obserwacji tkwi w geometrii rozpatrywanych cząsteczek. Dla pochodnych 2,2'-bipirydyny, obliczenia kwantowo-chemiczne przewidują płaską strukturę tak formy wolnej aminy, jak i dikwatu, przez co powinowactwo elektronowe rdzenia bipirydynowego skutecznie moduluje gęstość elektronową podstawników bitiofenowych w zależności od ładunku bipirydynowego rdzenia. Geometria pochodnych 4,4'-bipirydyny jest natomiast mocno uzależniona od ładunku tej grupy. W formie wolnej aminy, grupy bitiofenowe są bowiem współplanarne z rdzeniem bipirydynowym, natomiast w formie parakwatu, mocno odchylone, co zaburza delokalizację elektronów π . Stąd też, pomimo dwudodatniego ładunku parakwatu, utlenianie cząsteczki, powodujące usunięcie elektronu z poziomu HOMO, może zajść łatwiej niż z formy wolnej aminy, gdzie gęstość elektronowa rozciąga się ponad grupą bipirydynową utrudniając usunięcie elektronu. Rezultat ten dobitnie pokazuje indywidualne znaczenie efektów indukcyjnego i mezomerycznego w kształtowaniu struktury elektronowej układu π -skoniugowanego.

Wkład efektu indukcyjnego i mezomerycznego we własności stanów p- i n-domieszkowanych.

Stan zdomieszkowany układu π -skoniugowanego charakteryzuje się obecnością nieskompensowanego ładunku elektrycznego, którego trwałość określona jest zdolnością cząsteczki do jego akomodacji. W tym względzie, sytuacja przypomina naładowane stany przejściowe cząsteczek organicznych, których stabilizację tłumaczy się działaniem dwóch efektów: indukcyjnego i mezomerycznego. W przypadku wiązania zdelokalizowanego, efekt mezomeryczny, zasadza się na skuteczności podtrzymania, lub rozbudowy układu π -skoniugowanego poprzez efektywny wkład orbitali atomowych w zdelokalizowane orbitale molekularne, a efekt indukcyjny, związany jest z modulacją rozkładu gęstości elektronowej wiązania π -skoniugowanego za sprawą zróżnicowanej elektroujemności atomów tworzących szkielet wiązania, lub też podstawników przyłączonych do tych atomów. Teoria reaktywności jonów organicznych indywidualnie rozróżnia oba efekty, przypisując im skalę oraz kierunki działania określonym podstawnikom. W przypadku zdomieszkowanych układów π -skoniugowanych, wyniki badań pokazały, że klasyfikacja ta jest dość płynna, a poszczególne podstawniki i fragmenty strukturalne mogą przybierać odmienne role w zależności od ich wzajemnego zestawienia w strukturze cząsteczki.

Zestawiając ze sobą pięciocłonowe, różniące się powinowactwem elektronowym, ugrupowania aromatyczne tiofenu i chalkogeno-3,4-diazoli, możliwym było rozpoznanie wpływu oddziaływań elektronowych w donorowo – akceptorowych układach π -skoniugowanych, niezaburzonych zawiadą przestrzenną [42]. Obecność wolnych par elektronowych przy jednoczesnym

braku jakichkolwiek podstawników na atomach azotu oraz tlenu lub siarki fragmentu chalkogeno-3,4-diazolowego nie tylko sprzyja planaryzacji układu π -skoniugowanego, ale stwarza także możliwość wystąpienia niekowalencyjnych oddziaływań porządkujących z atomami siarki i wodoru sąsiadujących pierścieni tiofenowych [48]. Obliczenia kwantowo-chemiczne przewidziały obecność takiego uporządkowania wskazując na niemal idealną współplanarność motywu strukturalnego chalkogeno-3,4-diazolu i sąsiadujących z nim pierścieni tiofenu. Planarność połączenia jednostki elektronoakceptorowej z podstawnikami elektrono-donorowymi sprawia, że efekty indukcyjny i mezomeryczny nie napotykają ograniczeń, co pozwala na porównanie ich wzajemnego wpływu na wyznaczniki ilościowe reakcji redoks cząsteczek. Efekt indukcyjny grupy elektronoakceptorowej ustala sekwencję obniżania potencjałów redukcji od pochodnych zaopatrzonych w 1,3,4-tiadiazol, poprzez 1,3,4-oksadiazol do 1,2,4-triazolu. Zachowanie 1,2,4-triazolu wyjaśnia obecność azotu „pirolowego” w jego strukturze, osłabiającego charakter elektronoakceptorowy heterocyklu. Sekwencja ta nie powtarza się natomiast w przypadku reakcji utleniania gdzie to pochodna 1,3,4-oksadiazolu utlenia się przy najwyższym potencjale. Okazuje się, że w tym przypadku rolę odgrywa także stopień aromatyczności heterocyklu, który poprzez efekt mezomeryczny moduluje gęstość elektronową układu π -skoniugowanego. Na zaangażowanie 1,3,4-tiadiazolu w delokalizację dodatnio naładowanych nośników ładunku wskazują także pomiary koncentracji centrów paramagnetycznych w domieszkowanym polimerze zaopatrzonym w ten heterocykl. Spadek koncentracji centrów paramagnetycznych, utożsamiany z przesunięciem równowagi nośników ładunku w kierunku diamagnetycznych bipolaronów nie występuje bowiem w polimerze pochodnej 1,3,4-oksadiazolu, w którym, na skutek blokady mezomerycznej, długość sprzężenia dodatnich nośników ładunku ograniczona jest zasadniczo do fragmentu kwatertiofenowego.

W pracy [43] kontynuowano wątek badań procesu domieszkowania serii połączeń 1,3,4-oksadiazoli z fragmentami oligotiofenowymi, świadomie regulując długość fragmentu oligotiofenowego, liczebność grup 1,3,4-oksadiazolowych oraz sposób ich wzajemnego połączenia. Względnie trwałe produkty pierwszego stopnia redukcji umożliwiły analizę spektralną stanów n-zdomieszkowanych tych cząsteczek. Podobieństwo wartości maksimum najniższej energetycznego pasma absorpcyjnego anionorodnika wskazało na podobieństwo otoczenia chemicznego nadmiarowego elektronu, przy niewielkim wpływie długości podstawnika oligotiofenowego. Obliczenia kwantowo-chemiczne potwierdziły ten wniosek przewidując lokalizację anionorodnika na elektronoakceptorowych grupach 1,3,4-oksadiazolowych, z nieznacznym rozmyciem gęstości spinowej na pierścieniu tiofenowe, co w pełni potwierdziły widma EPR.

Przechodząc do polimerów, widma ich stanów p-domieszkowanych wskazały na jednoznaczny związek energii ich przejść elektronowych ze stosunkiem liczby grup elektrono-donorowych do elektronoakceptorowych w jednostce powtarzalnej polimeru, a wnioski z wcześniejszej pracy [42] pozwoliły przypisać ów efekt wpływowi indukcyjnemu ugrupowania 1,3,4-oksadiazolowego wyciągającego elektrony π z jednostek tiofenu. Postulowany zawczasu efekt usztywnienia łańcucha π -skoniugowanego za sprawą oddziaływań niekowalencyjnych pomiędzy grupą oksadiazolową a tiofenową okazał się być związany z gęstością szczepienia łańcuchami alkilowymi i uporządkowaniem intermolekularnym zeń wynikającym, natomiast wyraźne rozszczepienie widm NIR stanów polaronowych w polimerach zaopatrzonych w dwa pierścienie oksadiazolowe na jednostkę powtarzalną wskazało na tendencję do tworzenia intermolekularnych par-polaronowych (π -asocjacji) pomiędzy naładowanymi fragmentami oligotiofenowymi ich makrocząsteczek, czego

bezpośredni przyczynę upatruje się w silnym elektrono-wyciągającym efekcie indukcyjnym zdublowanej grupy oksadiazolowej. Efekt blokady mezomerycznej, utrudniającej delokalizację dodatnio naładowanych nośników ładunku na grupę oksadiazolową, w sposób bezpośredni wyznaczył rodzaje nośników, jakie obserwowano w zakresie potencjałów odwracalnego domieszkowania badanych polimerów. I tak, dla polimerów, których jednostka powtarzalna wyposażona była w łańcuch kwatertiofenu, obserwowano dominujący udział paramagnetycznych polaronów w zdomieszkowanym polimerze, natomiast gdy łańcuch oligotiofenowy był dłuższy niż seksitiofen, zaobserwować można było przejście z obszaru dominacji polaronów do obszaru dominacji bipolaronów przy wysokich stopniach zdomieszkowania polimeru.

W pracy [44] dokonano systematycznego porównania wpływu podstawników elektrono-donorowych na przebieg domieszkowania oraz własności fizykochemiczne stanów p- oraz n-zdomieszkowanych kopolimerów naprzemiennych 2,1,3-benzotiadazolu i różnych podstawników tienylowych. Przeanalizowano dwa sposoby intramolekularnej modulacji gęstości elektronej wiązania π -skoniugowanego – mezomeryczny, wywoływany podstawieniem w pozycjach 3 i 4 grup dichalkogenoetylenowych, oraz indukcyjny osiągany za pomocą podstawników alkilowych. Dodatkowo, zróżnicowana długość łańcuchów alkilowych umożliwiła ocenę wpływu intermolekularnych oddziaływań typu π - π pomiędzy sąsiadującymi łańcuchami polimerowymi. Stwierdzono, że przebieg procesu p-domieszkowania uzależniony jest silnie od czynników o charakterze mezomerycznym, regulujących gęstość elektronej oraz długość sprzężenia wiązania π -skoniugowanego z którego płynnie wyprowadzane są elektrony podczas jego utleniania. Widma UV-Vis-NIR p- zdomieszkowanych polimerów okazały się być niewrażliwe na efekt indukcyjny podstawników alkilowych, za to obecność grup 3,4-dichalkogenoetylenowych w sposób decydujący określała energię oraz kształt pasm absorpcyjnych dodatnich nośników ładunku. Zupełnie odmienny obraz przedstawił się dla procesu n-domieszkowania. Tutaj, czynnikiem istotnie decydującym o przebiegu procesu domieszkowania okazały się być podstawniki alkilowe, co sugerowałoby wpływ efektu indukcyjnego. Wyraźne różnice pomiędzy wynikami uzyskanymi dla polimerów zaopatrzonych w grupę heksylową i dodecyłową zasugerowały jednakże istotny udział oddziaływań intermolekularnych uzależnionych od konkurencyjnych wpływów objętościowej zawady przestrzennej i kooperatywnych zjawisk samoorganizacji nabierających znaczenia ze wzrostem długości podstawników alkilowych. Krytyczna analiza kształtu widm UV-Vis-NIR n- zdomieszkowanych polimerów wskazała na silną zależność długości sprzężenia ujemnie naładowanych nośników ładunku od planarności układu π -skoniugowanego polimeru, bez względu na rodzaj podstawników przy grupach elektrono-donorowych, co było zaskoczeniem.

Zróżnicowana topologia możliwego podstawienia jednostek 4,4'-bipirydynowej i 2,2'-bipirydynowej skutkuje odmiennym sposobem komunikacji elektronej podstawników z grupą bipirydynową oraz pomiędzy sobą, poprzez tę grupę. Kwaternizacja jednostki bipirydynowej dodatkowo potęguje efekty jej oddziaływań na sposób mezomeryczny lub indukcyjny, prowadząc do, lub ograniczając delokalizację ładunku na podstawniki. Cechy te znajdują odzwierciedlenie we właściwościach stanów domieszkowanych polimerów otrzymanych z pochodnych bipirydynowych dwupodstawionych grupami bitiofenowymi. Ani 4,4'-bipirydyna, ani jej sól parakwat nie były jednak jak dotąd wprowadzone do łańcucha głównego polimeru π -skoniugowanego, stając się inspiracją do porównania własności fizykochemicznych polimerów obu izomerów bipirydynowych [47].

Potencjałowe zależności widm UV-Vis-NIR oraz EPR podczas krokowego utleniania ujawniają odmienny przebieg procesu domieszkowania polimerów obu izomerów bipirydyny. Kolejność pojawiania się nośników ładunku jak i energie oraz układ ich przejść elektronowych wskazują na dłuższy zasięg efektu mezomerycznego w słabo oddziaływujących wzajemnie łańcuchach polimeru pochodnej 2,2'-bipirydyny, w przeciwieństwie do silnie oddziaływujących łańcuchów polimeru pochodnej 4,4'-bipirydyny gdzie delokalizacja nośników ładunku ogranicza się do jednostek kwatertiofenowych. Polimery soli bipirydyniowych przybierają natomiast cechy czynnych redoksowo polielektrolitów. Dość zaskakująco, pierwszy stopień redukcji (przejście z formy dikationu do rodnikokationu) polimeru dikwatu 2,2'-bipirydyny [49] zachodzi przy mniej ujemnym potencjale niż dla polimeru parakwatu 4,4'-bipirydyny, co wskazuje na nieoczekiwaną delokalizację ładunku dodatniego dikwatu po pierścieniach tiofenowych, ułatwioną planarnością jednostki powtarzalnej polimeru. Widma EPR N,N'-dimetylo-2,2'-bis(bitienylo)-4,4'-bipirydyny potwierdziły brak udziału pierścieni tiofenowych w delokalizacji rodnikokationu tego związku, a obliczenia kwantowo-chemiczne wskazały na brak koplanarności pierścieni tiofenu i pirydyny, wyjaśniając poczynione doświadczalnie obserwacje. Struktura nadsztylna linii EPR soli rodnikokationu potwierdziła doświadczalnie także występowanie indukcyjnych oddziaływań intermolekularnych z anionami kompensującymi, nawet dla tak słabo zasadowych jonów jak PF_6^- , czy CF_3SO_3^- .

Intermolekularny efekt indukcyjny oddziaływania przeciwjonów domieszkujących z polaryzowalnymi atomami siarki mostka ditioetylenowego uczestniczącymi mezomerycznie w wiązaniu π -skoniugowanym uchwycono także badając proces domieszkowania poli(3,4-etylenoditiofenu) w środowisku różnych anionów elektrolitu podstawowego [50]. Wybranymi anionami były PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- oraz CF_3SO_3^- będące zasadami sprzężonymi silnych kwasów protonowych. Pomimo, iż każdy z przeciwjonów jest niezwykle słabo zasadowy, umiarkowana liczba akceptorowa (18,9) i donorowa (14,1) acetonitrylu sprawia, że solwatacja tak przeciwjonów jak i polikarbokationów zdomieszkowanego polimeru jest ograniczona, a oddziaływania anion-kation w postaci par jonowych, niepomijalne. Oddziaływania te indywidualizowały energie przejść elektronowych nośników ładunku pojawiających się w polimerze w kolejnych etapach jego p-domieszkowania, wywołując dość osobliwe zjawisko jonochromizmu niefunkcjonalizowanego specyficznie polimeru π -skoniugowanego.

Intrygujący wpływ oddziaływań mezomerycznych ujawniono natomiast dla pochodnych, w których meta podstawienie ugrupowań bitiofenowych do pierścienia benzenu ogranicza delokalizację kationorodnika cząsteczki 1,3,5-tris(bitiofeno)benzenu do fragmentu fenylo-bitiofenowego [51]. Dwa takie kationorodniki ulegają sprzęgnięciu dając dimer, który spontanicznie utlenia się do kationorodnika. Delokalizacja kationorodnika dimeru po fragmencie α,ω -difenylokwatertiofenowym podwyższa potencjał utleniania kolejnych ramion bitiofenowych, których przestrzeń sprzężenia również obejmuje pierścień benzenowy. Efekt indukcyjny kationorodnika α,ω -difenylokwatertiofenowego, wzmocniony efektem mezomerycznym przekładania się przestrzeni sprzężenia poszczególnych ramion bitiofenowych w rdzeniu benzenowym, kładzie wymóg przyłożenia coraz to wyższego potencjału celem otrzymania polimeru liniowego, a następnie trójwymiarowo usieciowanego. Reakcje te konkurują z drugim stopniem utleniania fragmentu α,ω -difenylokwatertiofenowego, który niestety okazuje się być reakcją nieodwracalną, prowadząc do degradacji własności elektroaktywnych nierozpuszczalnego dimeru. Szczególna topologia wiązania π -skoniugowanego w 1,3,5-tris(bitiofeno)benzenie – modelowym monomerze trójfunkcyjnym

polimerów rozgałęzionych, w powiązaniu z mechanizmem wzrostu łańcucha π -skoniugowanego na drodze utleniającej polimeryzacji chemicznej, skutecznie uzależnia przebieg reakcji polimeryzacji od odwracalności elektrochemicznej krótkich zdomieszkowanych, słabo skorelowanych elektronowo fragmentów π -skoniugowanych, będących niezbędnym elementem konstrukcyjnym szkieletu makrocząsteczki.

Przeprowadzone badania dostarczyły ciekawych informacji doświadczalnych o oddziaływaniach elektronowych opisywanych zjawiskami mezomerii i indukcji. Intrygującą obserwacją był brak ukierunkowania efekt mezomerycznego i brak jego powiązania z powinowactwem elektronowym układu π -skoniugowanego. Im większa długość sprzężenia, tym łatwiejsze było generowanie tak kationo-, jak i anionorodnika, gdyż większa przestrzeń sprzężenia stabilizuje oba nośniki ładunku. Efektywność delokalizacji elektronów π jest bezpośrednio uzależniona od planarności układu π -skoniugowanego, dlatego też projektując materiały o niskiej energii jonizacji lub powinowactwie elektronowym, tak ważnym jest zapewnienie możliwości planaryzacji i jej zabezpieczenie, na przykład poprzez wewnątrzcząsteczkowe niekowalencyjne oddziaływania heteroatomowe. Efekt indukcyjny był natomiast wyraźnie ukierunkowany i w zależności od powinowactwa elektronowego układu π -skoniugowanego albo ułatwiał, albo utrudniał przeniesienie elektronu w reakcji redoks. Jego wpływ dominował jednak dopiero, gdy przestrzeń delokalizacji elektronów π nie obejmowała grupy, lub fragmentu struktury oddziaływującego za jego pośrednictwem, lub też, gdy na skutek zawady sterycznej, ugrupowania o różnym powinowactwie elektronowym pozostawały ze sobą niesprężone. Taka konfiguracja układu π -skoniugowanego może okazać się przydatna wszędzie tam, gdzie konieczna jest modulacja poziomów stuktury elektronowej z możliwością lokalizacji ładunków różnych znaków w obrębie jednej cząsteczki. Świadomość tych zależności z pewnością pomoże w projektowaniu struktur układów π -skoniugowanych o pożądanych własnościach fizykochemicznych.

Porównanie własności fizykochemicznych stanów zdomieszkowanych, symetrycznie różniących się znakiem ładunku.

Domieszkowanie wiązania π -skoniugowanego o zdegenerowanym podstawowym stanie energetycznym prowadzi do powstania nośników ładunku, których poziomy energetyczne umiejscowione są pośrodku przedziału energii wzbronionych. Sytuacja ta ma miejsce w nieskończenie długim łańcuchu trans-poliacetyleny, w którego soliton obojętny oraz dodatni i ujemny, otrzymane w wyniku odpowiednio p- oraz n- domieszkowania, ujawniają podobieństwo cech fizykochemicznych, będące wyrazem zjawiska symetrii elektron – dziura znanej z domieszkowanych półprzewodników nieorganicznych. Trans-poliacetylen jest w tym względzie wyjątkowy, gdyż stan podstawowy pozostałych układów π -skoniugowanych jest już niezdegenerowany. W ich przypadku, domieszkowaniu towarzyszy pewien nakład energetyczny związany z przebudową układu π -skoniugowanego związaną z pojawieniem się w nim nadmiarowego ładunku, a sprawa wielkości tego efektu w funkcji znaku wprowadzanego podczas domieszkowania ładunku pozostaje kwestią otwartą.

Naprzemienne kopolimery π -skoniugowane 2,1,3-benzotiadiazolu i pochodnych tiofenu są zdolne podejmować tak ładunki dodatnie jak i ujemne w procesach odpowiednio p- jak i n- domieszkowania, dając możliwość porównania własności fizykochemicznych obu stanów

domieszkowych w tej samej makrocząsteczce. Porównując zależności prądowo-napięciowe oraz widma absorpcyjne UV-Vis-NIR stanów p- oraz n-domieszkowanych otrzymanych elektrochemicznie polimerów szeregu bis(tienylo)benzotiadiazoli możliwym było dokonanie porównań jakościowych i niektórych ilościowych wskaźników przebiegu obu procesów domieszkowania [44]. Cykliczne voltamperogramy reakcji elektrodowych ujawniły zdecydowane różnice pików prądowych reakcji n-domieszkowania poszczególnych polimerów, dostarczając empirycznych korelacji z elementami struktury chemicznej jednostek powtarzalnych badanych polimerów. Szczególnie ciekawym było porównanie widm UV-Vis-NIR stanów p- oraz n-zdomieszkowanych. Dla przypadku p-domieszkowania, utlenienie warstwy polimerowej doprowadziło do zaniku pasm polimeru niezdomieszkowanego z równoczesnym wzrostem pasm w zakresie bliskiej podczerwieni, charakterystycznych dla dodatnio naładowanych nośników ładunku takich jak polarony i bipolarony. Bardzo przydatnymi okazały się zestawienia różnic absorbancji widm polimeru przy sąsiadujących wartościach przyłożonego doń potencjału, pozwalając na precyzyjną identyfikację zakresów długości fali w których następowała przebudowa pików absorpcyjnych. Redukcja polimeru była zdecydowanie mniej jednoznaczna. Przynajmniej nie zaobserwowano wyraźnych pasm absorpcyjnych w zakresie bliskiej podczerwieni, a jedynie w niektórych przypadkach szerokokresowy wzrost absorbancji w tym przedziale widma. Wynik ten zinterpretowano jako wynik anizotropii energetycznej izolowanych stanów n-domieszkowanych w matrycy polimeru. Ku takiemu wnioskowi skłaniały także wyniki spektroskopii elektronowego rezonansu paramagnetycznego, której intensywne i ostre widma, przypominające widma resztkowych nośników ładunku w stanie oddomieszkowanym, sugerowały słabe oddziaływania intermolekularne pomiędzy ujemnie naładowanymi nośnikami ładunku (polaronami). Ciekawą obserwacją było także stosunkowo nieznaczne obniżenie intensywności głównego pików absorpcyjnego stanu niezdomieszkowanego, połączone z jego nieznacznym przesunięciem batochromowym. Wyniki te sugerują istotne różnice w strukturze elektronowej dodatnio i ujemnie naładowanych stanów polimeru, gdzie ujemne polarony są zlokalizowane znacznie bliżej brzegów pasm walencyjnego i przewodnictwa polimeru niż polarony dodatnie, choć niestety, ze względu na zakres spektralny dostępnej aparatury, niemożliwym było doświadczalne wychwycenie spodziewanego niskoenergetycznego przejścia pomiędzy poziomami HOMO i SOMO ujemnych nośników ładunku. Brak sygnałów dla długości fali poniżej 1600nm stawia górną granicę możliwej energii takiego przejścia na poziomie ok. 0,77 eV.

Rozpoznając przebieg reakcji elektrochemicznych towarzyszących domieszkowaniu polimerów bis(alkilobitiofeno)-1-chalkogeno-3,4-diazolu, stwierdzono, że odpowiedź elektrochemiczna badanych polimerów w stanie n-domieszkowanym wyraźnie różni się od analogicznej odpowiedzi w stanie p-domieszkowanym [42]. Utlenianie polimeru zachodzi stopniowo w pewnym, właściwym danemu polimerowi, zakresie potencjałów, a wynik ten wskazuje na możliwość płynnej regulacji stopnia p-domieszkowania polimeru poprzez ciągłe usuwanie elektronów z filmu polimerowego osadzonego na elektrodzie. Redukcja polimerów przedstawia natomiast zgoła odmienny obraz. Oto bowiem po osiągnięciu pewnej wartości potencjału katodowego, następuje dość gwałtowna reakcja elektrodowa wstrzyknięcia elektronów do filmu polimerowego objawiająca się ostrym i stosunkowo wąskim, na skali potencjałów, pikiem redukcji. Wynik ten przypomina przebieg procesu ilościowej elektrolizy cienkich warstw depolaryzatora osadzonego na powierzchni elektrody sugerując stechiometryczny przebieg procesu wstrzyknięcia elektronów prowadzący do wysycenia skończonej liczby nieoddziaływujących ze sobą centrów ładunku ujemnego.

Kontynuacja badań rodziny bis(oligotienylo)-1,3,4-oksadiazoli pozwoliła na stwierdzenie wpływu rozbudowy tak podstawnika oligoalkilotienyloвого jak i 1,3,4-oksadiazolowego na właściwości elektrochemiczne redox monomerów oraz stanów p- oraz n- domieszkowanych otrzymanych elektrochemicznie polimerów [43]. Podobnie jak we wcześniejszej pracy, zaobserwowano zdecydowanie odmienny przebieg krzywych prądowych procesu utleniania i redukcji, tym razem jednak czynnikiem odpowiedzialnym za te zmiany była także długość i schemat podstawienia łańcuchami alkiłowymi fragmentu oligotiofenowego. Długość segmentu oligoalkilotiofenowego okazała się także kluczowa dla stabilizacji kolejno wyżej naładowanych dodatnich nośników ładunku w polimerze. Przebiegi koncentracji centrów paramagnetycznych w funkcji potencjału domieszkowania ujawniły bowiem, że diamagnetyczne dwudodatnie bipolarony pojawiają się tylko w polimerach których fragment oligotiofenowy składa się z sześciu lub więcej pierścieni tiofenu. Wynik ten potwierdził przypuszczenia wyrażone we wcześniejszej pracy, że ugrupowanie 3,4-diazolowe przerywa delokalizację dodatnich nośników ładunku. Z drugiej strony, wyraźny wpływ ilości pierścieni tiofenowych na potencjały charakterystyczne reakcji redoks tak monomerów, jak i polimerów wskazał, że ładunki ujemne mogą delokalizować się na tym ugrupowaniu, potwierdzając ambipolarny charakter pierścienia tiofenowego.

Systematycznego rozpoznania takiej właściwości ugrupowania tiofenowego, dokonano wykorzystując serię ambipolarnych związków gdzie elektrono-akceptorowa grupa BODIPY podstawiona została elektro-donorową grupą karbazolową poprzez łączniki oligotienyloве o różnej długości i topologii sprzężenia [45]. Korelację potencjałów utleniania i redukcji rozpatrywanych związków uzyskano biorąc za wyznacznik względną rozpiętość delokalizacji orbitali granicznych cząsteczki wyznaczoną metodami obliczeniowymi teorii funkcjonału gęstości elektronowej. Obliczenia zaprezentowały również obraz delokalizacji niesparowanego elektronu w otrzymanych doświadczalnie trwałych kationorodnikach i anionorodnikach badanych związków, wyraźnie wskazując na delokalizację obu form naładowanych podług atomów ugrupowań tiofenowych. Była to kolejna wskazówka, że pierścień tiofenu nie powinien być utożsamiany z właściwościami jedynie elektrono-donorowymi.

Odpowiedź elektrochemiczna i spektralna układów π -skoniugowanych w ciele stałym jest obarczona nieodzownymi zjawiskami agregacji, które w zależności od stopnia uporządkowania fazy skondensowanej mogą wyostrzać lub rozmywać charakterystyczne sygnały procesów redoks. Możliwość śledzenia przebiegu procesów domieszkowania cząstek rozproszonych w roztworach rzeczywistych usuwa tę komplikację, dając wgląd w przebieg reakcji przeniesienia elektronu z/do pojedynczych cząsteczek i strukturę elektronową powstałych w ten sposób produktów. Porównanie takie możliwe było dla ambipolarnych pochodnych BODIPY, podstawionych, poprzez wiązanie winylenowe, grupami elektrodonorowymi alkilotiofenu, EDOT'u i alkilokarbazolu [46]. Pomimo obecności ugrupowań znanych ze swej zdolności do wydajnej elektropolimeryzacji, kationorodniki każdej z pochodnych okazały się być dostatecznie trwałe, aby możliwym było zdjęcie ich charakterystyk spektralnych. Bezpośrednie porównanie widm UV-Vis-NIR kationorodników i anionorodników identycznego szkieletu atomowego dostarczyło ciekawych informacji o strukturze elektronowej obu naładowanych form. Dla kationorodników zaobserwowano intensywne przejścia elektronowe na krawędzi zakresu widzialnego i w obszarze NIR z jednoczesnym tłumieniem pasma zasadniczego formy elektrobojętnej (przejścia $\pi - \pi^*$). Analogicznych pasm nie zaobserwowano niestety dla anionorodników, natomiast cechą charakterystyczną widm, było hipsokromowe

przesunięcie umiarkowanie osłabionego pasma zasadniczego formy elektroobojętej. Wynik ten sugerował bliskie umiejscowienie energii poziomów anionorodnika względem granicznych poziomów HOMO i LUMO, znacznie, co było dość zaskakujące zważywszy na, obliczone teoretycznie, podobne rozmycie delokalizacyjne kationorodnika i anionorodnika po atomach badanych związków. Obliczenia kwantowo-chemiczne dostarczyły innej ważnej informacji mogącej wyjaśnić skąpość widm UV-Vis-NIR anionorodników wskazując na przewidywane niskie wartości stałej siłowej oscylatora harmonicznego modelującej intensywność przejść elektronowych. Ważną nowością było wyjaśnienie struktury nadsubtelnej widma elektronowego rezonansu paramagnetycznego anionorodnika badanych związków. Uzyskane wyniki potwierdziły także, iż efekt delokalizacji ładunku ujemnego anionorodnika na ugrupowaniu tiofenowym jest niezależny od rodzaju grupy elektronoakceptorowej, skoro występuje on dla grup tak odmiennych jak BODIPY, czy 1,3,4-chalkogenodiazole.

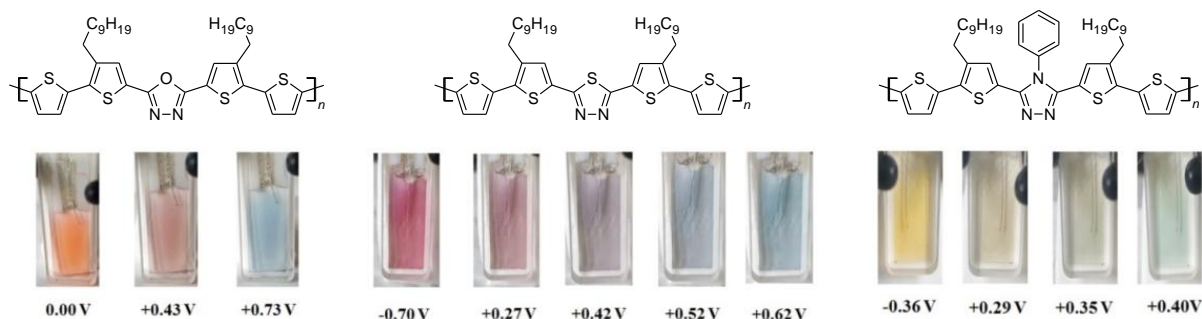
Wpływ elementów strukturalnych na własności fizykochemiczne stanów od- i zdomieszkowanego.

Obok zmiany przewodnictwa elektrycznego, najbardziej spektakularnym, namacalnym efektem towarzyszącym zmianie stopnia domieszkowania układu π -skoniugowanego jest przejście pomiędzy dwoma barwami związku – charakterystyczną dla stanu elektroobojętego oraz elektrycznie naładowanego. Gdy domieszkowanie odbywa się na drodze reakcji elektrochemicznej redoks, efekt ten nosi nazwę elektrochromizmu. W przypadku związków zdolnych do przyjęcia obu form naładowanych (dodatniej i ujemnej) każda z form może charakteryzować się odmiennym zabarwieniem, stąd związki takie mogą przyjmować co najmniej trzy stany barwne, a efekt taki określany jest mianem multielektrochromizmu. Stosunkowo niedawno odkryto, że stany pośrednie procesu tak p- jak i n- domieszkowania mogą charakteryzować się indywidualnymi barwami, szczególnie, jeżeli w procesie domieszkowania występować mogą różne formy nośników ładunku. Równoważny efekt wywołać może także mieszanie barw dwóch różnych nośników większościowych, pozostających ze sobą w równowadze, dając nową barwę pochodną w myśl zasady mieszania subtraktywnego opisywanego teorią barw. Szczególna odmiana domieszkowania wewnątrzcząsteczkowego ma też miejsce podczas foto- lub elektro- indukowanego przejścia elektronu między poziomami energetycznymi, w wyniku którego tworzy się ekscyton, czyli stan związany elektronu i dziury pozostającej po jego promocji na wyższy poziom energetyczny. Czas życia ekscytonu oraz sposoby jego relaksacji w układzie π -skoniugowanym decydują o takich procesach emisji wtórnej jak fluorescencja, czy fosforescencja oraz o ich wydajności.

Możliwość podejmowania tak dodatnich jak i ujemnych nośników ładunku jest podstawową przesłanką rokującą nadzieję obserwacji więcej niż dwóch stanów barwnych cząsteczki zaopatrzonej w układ elektronów π , związaną z indywidualnym wybarwieniem stanów: n-domieszkowanego, oddomieszkowanego i p-domieszkowanego. W serii polimerów bis(tienylo)benzotiadiazolu zaobserwowana doświadczalnie odmiennosc konturu widm UV-Vis stanów p- oraz n-zdomieszkowanych bezpośrednio wskazała na cechy multielektrochromowe tych materiałów [44]. Śledząc proces domieszkowania filmów polimerowych uchwycono szereg stanów barwnych przy różnych wartościach potencjału. Barwy te były wyrazem odmiennych przestrzeni delokalizacji różnoimiennych nośników ładunku po szkielecie π -skoniugowanym makrocząsteczki. Pasma

absorpcyjne dodatnich nośników rozwijające się w zakresie bliskiej podczerwieni tylko w nieznacznym stopniu wkraczały w zakres widzialny przez co dominującym czynnikiem odpowiedzialnym za zmianę barwy podczas p- domieszkowania był zanik pasm π - π^* niezdomykowanego polimeru. W przypadku n- domieszkowania z kolei, zasadnicze pasma ujemnych nośników ładunku umiejscowione są w zakresie widzialnym a stopień ich przesunięcia względem pasma π - π^* niezdomykowanego polimeru był silnie skorelowany ze stopniem lokalizacji ujemnych nośników ładunku na fragmencie benzotiadiazolowym.

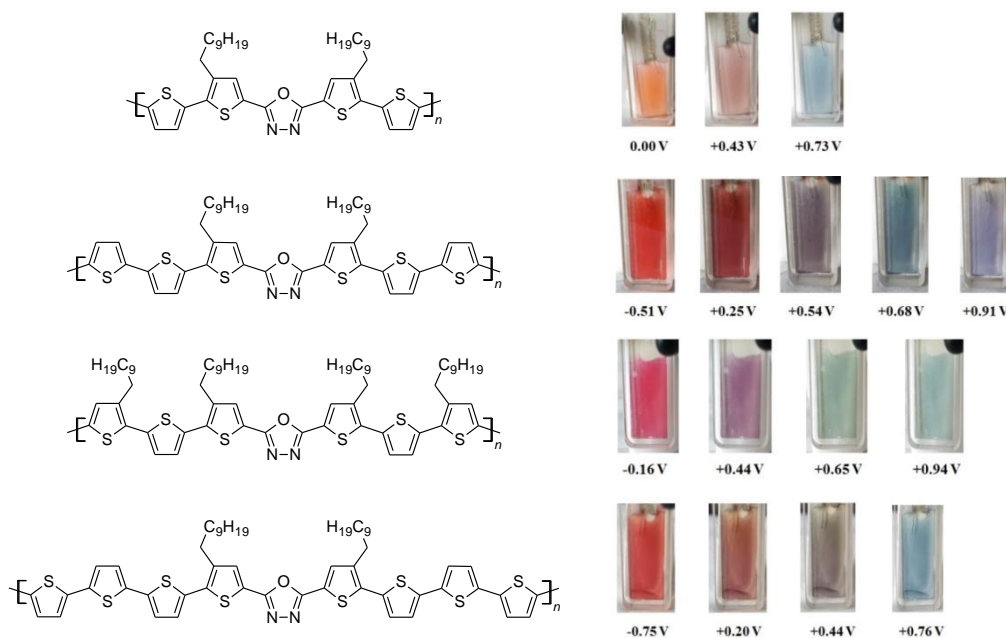
Modulacja gęstości elektronowej oraz efektywnej długości sprzężenia dodatnich nośników ładunku generowanych w procesie p-domieszkowania jest podstawowym zestawem czynników intramolekularnych odpowiedzialnych za cechy chromatyczne polimeru π -skoniugowanego. Sposobem na tego typu strojenie struktury elektronowej polimeru jest uporządkowane połączenie w nim jednostek różniących się powinowactwem elektronowym [42]. Wychodząc z monomerów strukturalnych składających się z donorowych jednostek alkilobitiofenowych (D) i akceptorowych jednostek (A) 1,3,4-oksadiazolu, 1,3,4-tiadiazolu i 1,2,4-triazolu w układzie D-A-D, otrzymano kopolimery naprzemienne wyraźnie różniące się barwami stanów zdomieszkowanych i oddomieszkowanych (Rysunek 1). Czynnikiem strukturalnym odpowiedzialnym za te różnice jest grupa elektrono-akceptorowa jednostki powtarzalnej polimeru prezentując ciekawy przykład wzbogacenia gamy barw poliofenu poprzez wprowadzenie w regularnych odstępach w strukturę tego polimeru ugrupowań obniżających poziomy akceptorowe struktury π -elektronowej i, o co za tym idzie, przerwy energetycznej polimeru.



Rysunek 1 – Barwy otrzymanych elektrochemicznie polimerów 1,3,4-chalkogenodiazoli i 1,2,4-fenylotriazolu podstawionych symetrycznie grupami alkilobitiofenowymi, przy różnych stopniach domieszkowania. Zaczepnięto z [52].

Polimery pochodnych 1,3,4-oksadiazolu ujawniają szereg stanów barwnych podczas procesu ich p- domieszkowania, związanych z różnymi rodzajami nośników ładunku jakie dominują na poszczególnych stopniach domieszkowania (Rysunek 2) [43]. Zjawisko multielektrochromizmu wynika tu ze złożonego i wielostopniowego charakteru przemian widma absorpcyjnego polimeru, zachodzących w pełnym zakresie światła widzialnego, w funkcji potencjału domieszkowania. Położenie pasm absorpcyjnych na skali energii przejścia elektronowego, będące pochodną oddziaływań fragmentów elektrono-donorowych i elektrono-akceptorowych makrocząsteczki, określa natomiast konkretną barwę polimeru w danym stanie domieszkowym. Wpływ jednostki 1,3,4-oksadiazolu jest wyraźny i znaczący, zważywszy, że homopolimer poliofenu ujawnia tylko dwie barwy – czerwoną i niebieską związane odpowiednio z jego stanem oddomieszkowanym i

zdomieszkowanym. Wprowadzenie ugrupowania oksadiazolu pomiędzy segmenty oligotiofenowe różnej długości okazuje się być niezwykle skutecznym sposobem funkcjonalizacji tego polimeru, otwierającym perspektywy opracowania wielobarwnych filtrów aktywnych, precyzyjnie sterowanych różnicą przyłożonego potencjału.



Rysunek 2 - Barwy otrzymanych elektrochemicznie polimerów 1,3,4-oksadiazolu symetrycznie zaopatrzonego różnymi podstawnikami oligoalkilotiofenowymi, przy różnych stopniach domieszkowania. Zaczepnięto z [52].

Wpływ liczby podstawników tiofenowych z kolei okazał się decydującym parametrem określającym wydajność kwantową fotoluminescencji badanych związków. Wraz ze wzrostem ich liczby, wydajność fotoluminescencji spada [43]. Co ciekawe, podwojenie liczby ugrupowań 1,3,4-oksadiazolowych również wywołuje spadek wydajności fotoluminescencji, jednakże nie tak silny jak w przypadku zwielokrotnienia grup tiofenowych. Posiłkując się obliczeniami kwantowo-chemicznym ustalono, że swoboda rotacji terminalnych grup tiofenowych w połączeniu z efektem „ciężkiego atomu” siarki, uwydatniającego relaksację bezpromienistą stanu fotowzbudzonego, są odpowiedzialne za wygaszanie fluorescencji w badanych układach π -skoniugowanych.

Nie tylko zjawiska pochłaniania, ale także emisji wtórnej światła widzialnego z układów π -skoniugowanych kształtowane są przez ich strukturę chemiczną. Rozpoznając serię bis(alkilobitiofeno) pochodnych mono oraz bis-1,3,4-oksadiazoli stwierdzono wyraźne zjawisko poprawy wydajności kwantowej fotoluminescencji w przypadku podstawienia terminalnych węgli α pierścieni tiofenowych grupami alkilowymi [40]. Obserwacja zjawiska w rozpuszczalnikach o różnej lepkości doprowadziła do wniosku, iż wyjaśnieniem jest hiperkoniugacja atomów wodoru podstawnika alkilowego z wiązaniem π -skoniugowanym usztywniająca szkielet cząsteczki ograniczając możliwości dezaktywacji bezpromienistej poprzez stany rotacyjne cząsteczki. W układzie gość-gospodarz, badane związki ujawniły elektroluminescencję barwy niebieskiej do seledynowej. Luminancja diod przygotowanych w oparciu o pochodne zaopatrzone w łańcuch alkilowy w pozycji α grupy tiofenowej okazała się być ponad dwukrotnie wyższa od niepodstawionych analogów, jednak

pozostałe parametry pracy takie jak wydajność prądowa czy zewnętrzna wydajność kwantowa pozbawione były korelacji z charakterystycznymi wyznacznikami struktury badanych związków.

Podstawienie grupy BODIPY również okazało się prowadzić do zmniejszenia jej wysokiej wydajności fotoluminescencji [46]. Efekt skaluje się po ilości przyłączonych podstawników, gdyż wydajność fotoluminescencji pochodnych dwupodstawionych stanowi połowę wartości rejestrowanych dla pochodnych monopodstawionych. Stopień podstawienia grupami elektrodonorowymi ma także wyraźny wpływ na długość fali światła absorbowanego i emitowanego na sposób fluorescencji, przesuwając batochromowo odpowiednie maksima widmowe podstawowego układu BODIPY o ok. 100 nm na każdą przyłączoną grupę elektrono-donorową. Skutkiem tych przesunięć, dwupodstawione pochodne BODIPY ujawniają fluorescencję na krawędzi światła widzialnego i bliskiej podczerwieni, co w połączeniu z możliwością funkcjonalizacji ich grup elektrono-donorowych nasuwa perspektywy ich zastosowania jako markerów fluorescencyjnych.

Połączenie w strukturze związku π -skoniugowanego fragmentów wyraźnie różniących się powinowactwem elektronowym często prowadzi do ujawnienia się kilku stanów chromatycznych przy różnych stopniach, szczególnie p-domieszkowania. Przypadki multielektrochromizmu jednolitych układów π -skoniugowanych są natomiast rzadkie. Jednym z nich jest poli(3,4-etylenodiotiofen) - siarkowy analog poli(3,4-etylenodioksytiofenu), powstający w wyniku bezpośredniej utleniającej polimeryzacji chemicznej monomeru [50]. Polimer ten ujawnia selektywny multielektrochromizm jedynie w półcyklu domieszkowania przechodząc z barwy brązowej w stanie oddomieszkowanym, poprzez zieloną do granatowej w stanie odpowiednio słabo i silnie zdomieszkowanym. W półcyklu redukcji natomiast występuje jedynie bezpośrednie przejście z barwy granatowej do brązowej. Jako, że zjawisko to jest nieobecne w przypadku poli(3,4-etylenodioksytiofenu), ów nietypowy przebieg procesu domieszkowania został przypisany wpływowi siarki mostka 3,4-ditioetylenowego, związanego najprawdopodobniej z jego większą polaryzowalnością w porównaniu do atomu tlenu. Badania ilościowe przebiegu reakcji domieszkowania elektrochemicznego polimeru, ujawniły podział procesu na dwa odrębne stadia – pierwsze, do ok. 5% stopnia domieszkowania, związane z powstawaniem paramagnetycznych (jedenododatnich) nośników ładunku, oraz drugie, w którym obserwuje się ich następczą rekombinację do nośników bezspinyowych (dwudodatnich). W poli(3,4-etylenodioksytiofenu) oba procesy nie są tak wyraźnie rozgraniczone.

Kolejnym homopolimerem, o niedostrzeżonych wcześniej cechach multielektrochromowych jego cienkich filmów, jest poli(3-dodecylopirol) [53]. Jego długie grupy alkilowe pełnią rolę elementu dystansującego indywidualne łańcuchy polimerowe w ciele stałym, stabilizując poszczególne stopnie domieszkowania jednowymiarowego łańcucha π -skoniugowanego. W grubszych warstwach efekt zanika, gdyż na skutek anizotropii stopnia domieszkowania po grubości filmu polimerowego dwie odrębne barwy stanów zdomieszkowanych zlewają się ze sobą, a rosnąca gęstość optyczna coraz to grubszej warstwy polimeru zmniejsza jej globalną transmitancję, potęgując efekt czarnego zabarwienia. Grubość warstwy syntezowanego elektrochemicznie polimeru regulowana jest ładunkiem wymienionym w reakcji utleniania monomeru na elektrodzie, co w przypadku elektropolimeryzacji techniką cyklicznej woltamperometrii osiąga się sterując granicznym potencjałem utleniania, prędkością przemieszczania potencjałem i liczbą wykonanych cykli przemieszczania. Dobrawszy dwa pierwsze parametry, w pracy prześledzono wpływ liczby cykli elektropolimeryzacji na pełną odpowiedź spektralną polimeru w stanach zdomieszkowanym i oddomieszkowanym z wykorzystaniem potencjodynamicznej spektroelektrochemii UV-Vis. Stwierdzono jednoznacznie

korelację maksimum kontrastu optycznego z grubością wzrastającego filmu polimerowego, przy której procesy redox zachodzące w filmie przechodzą z obszaru kinetycznego (reakcja międzyfazowego przeniesienia elektronu pomiędzy filmem polimerowym a materiałem elektrody) w obszar dyfuzyjny (dyfuzja przeciwnionów domieszkujących do wnętrza ładowanego elektrycznie filmu polimeru). Punkt ten określał optymalną grubość filmu zapewniającą jego najwydajniejszą pracę jako filtru elektrochromowego.

Najbardziej poszukiwanym, ze względu na potencjalne zastosowania praktyczne, zestawem stanów barwnych materiału elektrochromowego są przezroczystość i czerni. Zainteresowanie takimi materiałami wynika z możliwości wykorzystania ich jako neutralnych barwnie filtrów optycznych modulujących natężenie światła, np. słonecznego, czy też, w połączeniu ze źródłami światła białego, jako pasywne filtry optyczne w wyświetlaczach statycznych. Ze względu na elastyczność filmów polimerów π -skoniugowanych, duże nadzieje wiąże się też z rozwojem technologii e-papieru ściśle powiązanej z postęпами na polu giętkich diod i komórek chemo- elektroluminescencyjnych [54]. Podsumowaniu dotychczasowych osiągnięć w przygotowaniu materiałów o takich cechach w oparciu o organiczne układy π -skoniugowane poświęcono pracę [55]. Krytyczny przegląd literatury tematu ujawnił dość wąską grupę układów π -skoniugowanych obdarzoną cechami szerokopasmowej absorpcji światła widzialnego w jednym ze stanów redoksowych, w połączeniu z przeciwstawnym jego brakiem w innym stanie. Zwrócono uwagę na zróżnicowaną topologię układów π -skoniugowanych dających zestaw poszukiwanych cech chromatycznych oraz porównano najważniejsze parametry fizykochemiczne tak statyczne jak i kinetyczne związane z przełączaniem pomiędzy poszczególnymi stanami chromatycznymi. Systematyczne uporządkowanie wiedzy w temacie tego szczególnego zjawiska elektrochromowego z pewnością pomoże w poszukiwaniu nowych materiałów zdolnych do sprostania wymogom zastosowań praktycznych.

Odwracalność procesów domieszkowania

Stan zdomieszkowany układu π -skoniugowanego stanowi zaburzenie trwałej termodynamicznie równowagi ładunków dodatnich jąder atomowych i ładunków ujemnych elektronów, wyrażonej zasadą makroskopowej elektroobojętności. Zaburzenie to jest tym większe, im większy jest stopień zdomieszkowania układu wyrażony najogólniej stosunkiem liczby elektronów do liczby protonów atomów szkieletu wiązania skoniugowanego, a w praktycznym ujęciu liczbą usuniętych lub wprowadzonych elektronów na jednostkę powtarzalną struktury π -skoniugowanej. W dążeniu do minimalizacji potencjału chemicznego, jonorodnik poszukuje sposobów stabilizacji swego ładunku, co możliwe jest na sposób jego delokalizacji, lub też następczej reakcji reorganizacji wewnątrzcząsteczkowej, bądź reakcji ze składnikami otoczenia.

Pierwszym sygnałem reakcji następczych w zdomieszkowanym polimerze są zmiany jego cech fizykochemicznych takich jak przewodnictwo elektryczne czy widmo UV-Vis-NIR w czasie. W zależności od kinetyki reakcji degradacji zmiany te mogą przebiegać szybko, lub powolnie, stając się nawet niedostrzegalne. Sposobem stwierdzenia wystąpienia nieodwracalnych zmian w polimerze jest cofnięcie go z powrotem do stanu oddomieszkowanego i konfrontacja jego własności fizykochemicznych z tymi, jakie wykazywał przed zdomieszkowaniem. Stosunkowo czułym sposobem wychwycenia takich zmian jest spektroskopia UV-Vis-NIR, która może równolegle dostarczyć

informacji o skuteczności reakcji oddomieszkowania, jak i odpowiedzi spektralnej oddomieszkowanego polimeru. Waler diagnostyczny mają tu nie tylko zmiany absorbancji pasm charakterystycznych, lecz przede wszystkim zmiany ich liczebności oraz położenia na skali energii. Niezwykle skuteczną techniką diagnostyczną odwracalności procesu domieszkowania jest także spektroskopia Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego (EPR). Zważywszy, iż pierwszym stadium procesów tak p- jak i n- domieszkowania są nośniki ładunku obdarzone spinem (rodnikokationy lub rodnikokationy) śledzenie koncentracji centrów paramagnetycznych w filmie polimeru, tak podczas procesu domieszkowania, jak i podczas odwrotnego procesu oddomieszkowania, pozwala wychwycić ewentualne resztkowe nośniki ładunku pozostające w polimerze po procesie oddomieszkowania.

Różnice przebiegów zmian cech fizykochemicznych polimeru π -skoniugowanego są częstym zjawiskiem gdy porównuje się ze sobą proces jego domieszkowania i oddomieszkowania. Zmiany te mogą mieć dwojakie podłoże – kinetyczne oraz termodynamiczne. W pierwszym z przypadków odpowiednio długi czas oddomieszkowania polimeru przynosi usunięcie zeń ładunków domieszkowych i powrót do postaci wyjściowej – niedomieszkowanej. W drugim przypadku spontaniczne reakcje następcze polimerycznego karbojonu mogą prowadzić do zmiany mechanizmu procesu oddomieszkowania (histereza), lub też dezaktywować polimer powodując utratę jego zdolności do ponownego przejścia w stan zdomieszkowany.

Porównując przebiegi procesu p- oraz n- domieszkowania pochodnych bis(tienylo)benzotiadiazolu dostrzeżono wyraźne różnice w ich wzajemnej odwracalności [44]. W procesie p- domieszkowania niektórych z pochodnych ujawniło się zjawisko histerezy, jednak całościowo proces oddomieszkowania przebiegał z odtworzeniem stanu polimeru niedomieszkowanego. Stan n-domieszkowany natomiast okazał się być zdecydowanie mniej trwały niż stan p-zdomieszkowany. Względna odwracalność procesu n- domieszkowania zaobserwowano dla polimerów, w których ujemnie naładowane nośniki ładunku ujawniły szerokie pasma absorpcyjne, wskazujące na ich delokalizację po większej przestrzeni układu π -skoniugowanego. Wynik ten wskazał, że lokalizacja nośników ładunku jest czynnikiem destabilizującym je termodynamicznie, zwiększając prawdopodobieństwo zajścia nieodwracalnych reakcji ubocznych niszczących własności elektroaktywne zdelokalizowanego wiązania π -skoniugowanego.

Przykładem polimeru charakteryzującego się wysoką trwałością swej formy zdomieszkowanej jest poli(3,4-etylenodiotiofen) – PEDOT, gdy przeciwjonem kompensującym ładunek polijonu jest zasada sprzężona kwasu poli(styrenosulfonowego). Domieszkowanie jego analogu – poli(3,4-etylenodiotiofenu) ujawnia natomiast wyraźną histerezę oraz nieznacznie zmienioną odpowiedź spektralną polimeru oddomieszkowanego, uzależnioną od środowiska anionu kompensującego, w którym prowadzono domieszkowanie [50]. Nawet tak słabo zasadowe aniony kompensujące jak PF_6^- , BF_4^- , ClO_4^- czy CF_3SO_3^- nadawały indywidualny przebieg procesowi oddomieszkowania polimeru, co przypisano sile oddziaływań w obrębie pary jonowej utlenionego polimeru i poszczególnych, różniących się liczbą donorową, anionów. Zidentyfikowano także możliwą reakcję wtórną utlenionego polimeru z anionami fluorkowymi pochodzącymi z dysocjacji równowagowej jonów PF_6^- i BF_4^- .

Polimery bis(alkilooligotiofeno)-1,3,4-oksadiazoli wykazały się nadzwyczaj dobrą odwracalnością procesu swego domieszkowania w dość szerokim zakresie potencjałów anodowych [43]. Stwierdzono, że gęstość szczytu łańcuchów alkilowych poprawia odwracalność procesu

domieszkowania oraz poszerza okno potencjałów stabilności zdomieszkowanych naprzemiennych kopolimerów 1,3,4-oksadiazolu i alkilooligotiofenu. Prawdopodobnym wyjaśnieniem tej obserwacji jest większa porowatość matrycy polimeru gęściej szczepionego łańcuchami alkilowymi dzięki czemu ułatwiony jest w niej transport przeciwjonów kompensujących oraz tworzenie kontaktowych par jonowych stabilizujących ładunek zdomieszkowanego polimeru. Wynik ten zaakcentował znaczenie przewodnictwa jonowego matrycy polimerowej w stabilizacji stanu zdomieszkowanego polimeru π -skoniugowanego.

Odwracalność procesu domieszkowania polimerów pochodnych bis(bitiofeno)bipirydyn w postaci wolnej aminy okazała się umiarkowana na podstawie obserwacji zmian transmitancji filmów polimerowych poddanych cyklicznemu przełączaniu elektrochromowemu [47]. Jak pokazały jednak doświadczenia EPR spektroelektrochemiczne, spadek odwracalności przełączania barw nie wynikał z degradacji polimeru, lecz jedynie z pułapkowania nośników ładunku w matrycy polimeru podczas szybkiego przełączania jego stanu redoksoowego. Zjawisko to występuje, gdy przewodnictwo elektronowe i / lub jonowe polimeru zmienia się gwałtownie pomiędzy stanem zdomieszkowanym a oddomieszkowanym. Porównanie koncentracji centrów paramagnetycznych podczas domieszkowania pochodnej 2,2'- i 4,4'-bipirydyny wskazuje na odwracalność procesu w obu polimerach, pomimo różnic w resztkowej koncentracji tych centrów wynikającej zapewne z defektów łańcucha polimeru powstałych podczas procesu elektropolimeryzacji. Rozpatrywane układy zademonstrowały znaczenie skojarzenia wyników różnych doświadczeń spektroelektrochemicznych dla wiarygodnej oceny odwracalności chemicznej procesu domieszkowania polimeru skoniugowanego. Obdarzony ładunkiem polimer zkwaternizowanej 2,2'-bis(bitiofeno)-4,4'-bipirydyny ujawnił wyraźny wpływ anionu kompensującego na odwracalność procesu jego domieszkowania typu p-. Ciekawą obserwacją było podtrzymanie elektroaktywności filmu, gdy domieszkowanie obejmowało przemiatanie przemiennie między segmentami p- oraz n-. Wynik ten wskazuje na reaktywność spułpkowanych w matrycy polimeru resztkowych nośników ładunku.

Badając proces domieszkowania poli(3-dodecylopirolu) zaprezentowano możliwości analityczne potencjodynamicznej spektroelektrochemii pełnospektralnej w wizualizacji przebiegu procesów domieszkowania-oddomieszkowania i związanej z tym oceny ich odwracalności [53]. Zarejestrowane widma, przedstawione w postaci wykresów warstwicznych precyzyjnie obrazują zachowanie się filmu polimerowego pod wpływem cyklicznie przykładanego potencjału. Zebrane dane w układzie czas – długość fali – absorbancja, pozwalają także na sprawne wygenerowanie dwuwymiarowych rzutów danych po innych zestawach par osi, np. wykresów chronoabsorpcyjometrycznych przy danej długości fali światła. Zebrane dane wskazywały na dobrą odwracalność procesu domieszkowania poli(3-dodecylopirolu). Wyniki te kłóciły się jednak z pomiarami koncentracji centrów paramagnetycznych w polimerze przeprowadzonymi kolejno w półcyklu domieszkowania – oddomieszkowania i powtórnego domieszkowania, które wskazały, że polimer nie uwalnia wszystkich swych ładunków dodatnich po oddomieszkowaniu. Doświadczenia te zwróciły uwagę na ważną zmienną w badaniach procesu domieszkowania układów π -skoniugowanych, a mianowicie czas trwania eksperymentu spektroelektrochemicznego. Ma on szczególne znaczenie dla układów π -skoniugowanych, charakteryzujących się kinetyką dezaktywacji nośników ładunku, dającą znać o sobie dopiero po dłuższym czasie przetrzymania układu w stanie zdomieszkowanym. Aby zatem wiarygodnie porównywać wyniki badań spektroelektrochemicznych konieczną jest znajomość sekwencji pomiarowej oraz całkowitego czasu trwania doświadczenia, gdyż

w przypadku ujawnienia się reakcji następczych w układzie zmienna ta nieść będzie informacje jakościowe o postępie procesów degradacji układu π -skoniugowanego.

Elektropolimeryzacja trójfunkcyjnego monomeru – 1,3,5-tris(bitienylo)benzenu prowadząca do powstania nierozpuszczalnego dimeru wypadającego z roztworu w postaci filmu na elektrodzie umożliwiła prześledzenie procesów redoks zachodzących w filmie polimerowym posiadającym reaktywne grupy funkcyjne [51]. Zbieżność potencjału utleniania tych grup z zakresem potencjałów domieszkowania dimeru prowadzi do niekontrolowanych reakcji sprzęgania w fazie stałej objawiających się pogorszeniem odwracalności procesu domieszkowania śledzonego techniką spektroelektrochemii UV-Vis-NIR. Obserwacja widm EPR filmu dimeru w trakcie przebiegu dwóch, kolejno następujących po sobie cykli domieszkowania-oddomyśzkowania, potwierdzają progresywny zanik centrów paramagnetycznych, co jednoznacznie wskazuje na stopniową utratę zdolności filmu do odwracalnego domieszkowania. Dodatkowo widma in situ Ramana domieszkowanego elektrochemicznie filmu jednoznacznie potwierdzają jego nieodwracalną degradację po przekroczeniu pewnej granicznej wartości potencjału. Przykład ten pokazał, że już krótkie oligomery (tu dimery) w fazie stałej mogą ujawniać cechy płynnego procesu domieszkowania charakterystycznego dla polimerów. Niestety ich reaktywność może, jak pokazał zaprezentowany tu przykład, prowadzić do nieodwracalności procesu domieszkowania już w jego umiarkowanych stadiach.

Praktyczne zastosowania kładą rygorystyczne wymogi dotyczące trwałości oraz powtarzalności cech fizykochemicznych leżących u podstaw wykorzystywanych cech materiałowych. Istotnym jest, aby w trakcie założonego cyklu życia urządzenia, degradacja własności użytkowych była przewidywalna oraz jak najmniej dostrzegalna. W przypadku urządzeń elektrochromowych, mówimy tu o parametrach kontrastu optycznego oraz czasu przełączania między stanami barwnymi. Omawiając poszczególne układy elektrochromowe, w pracy przeglądowej [55] zwrócono także uwagę na przebiegi czasowe ich charakterystyk użytkowych, tam gdzie autorzy prac przeprowadzili stosowne badania długookresowe. Porównano także osiągi organicznych π -skoniugowanych elektrochromów z porównywalnymi nieorganicznymi systemami redoks. Dokonany przegląd wskazał bolączki opracowanych jak dotąd organicznych materiałów półprzewodnikowych pozwalając ocenić aktualny stopień gotowości technologicznej opracowanych dotychczas układów i rozwiązań.

Zdecydowana indywidualność każdego z układów π -skoniugowanych oraz brak możliwości przewidzenia przebiegu reakcji ubocznych ich jonów, uzasadnia rozpoznawanie nie tylko procesu domieszkowania, ale także przynajmniej procesu oddomyśzkowania dla wiarygodnego określenia odwracalności nowych organicznych materiałów półprzewodnikowych. Niestety rzadko doniesienia literaturowe dostarczają informacji o przebiegu procesu oddomyśzkowania badanych materiałów, utrudniając ocenę chemicznej odporności szkieletu ich wiązania π -skoniugowanego, a także kładąc cień niepewności na interpretację przemian zachodzących w polimerze podczas jego domieszkowania, szczególnie, gdy przemiany te wykazują charakter wielostopniowy. Pełna świadomość reakcji ubocznych, jakim ulec mógł naładowany (zdomieszkowany) układ π -skoniugowany, umożliwiłaby prawidłową ocenę stopnia zdolności materiału do powtarzalnego przełączania między stanami zdomieszkowanym i oddomyśzkowanym, co jest kluczowym zagadnieniem z punktu widzenia jego potencjalnych zastosowań praktycznych. Odwracalność i powtarzalność zjawisk domieszkowania jest aktualnie piętą achillesową organicznych materiałów półprzewodnikowych stojącą na przeszkodzie ich szerokiego komercyjnego wykorzystania,

uwypuklając potrzebę skupienia wysiłków badawczych nad opracowaniem sposobów rozwiązania tego, fundamentalnego w swej istocie, problemu użytkowego.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo - badawczych (artystycznych).

1. Przemysław Ledwon*, Daria Ovsiannikova, Tomasz Jarosz, Szymon Gogoc, Paweł Nitschke, Wojciech Domagała
“Insight into the properties and redox states of n-dopable conjugated polymers based on naphthalene diimide units”
Electrochimica Acta 307, **2019**, 525-535
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2019.03.169>
JCR Impact Factor: 5,116[†] ; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład autorski obejmował konsultację planu doświadczeń spektroelektrochemicznych i elektrokonduktometrycznych oraz współudział w interpretacji i dyskusji uzyskanych wyników. Przedstawiłem model dimeryzacji jednoujemnych rodnikoanionów i ugrupowań elektroobojętnych jednostki powtarzalnej naftalenodiimidu, spójnie wyjaśniający zaobserwowane kształty widm UV-Vis pierwszego stopnia redukcji, jak również potencjałowe zależności widm Elektronowego Rezonansu Paramagnetycznego oraz przewodnictwa n-domieszkowanych warstw polimerowych. Przeprowadziłem także korektę językowo-merytoryczną fragmentów treści dyskusji wyników ujętych w manuskrypcie pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 10%.

2. Tomasz Jarosz, Kinga Kepska, Przemysław Ledwon, Marcin Procek, Wojciech Domagała, Agnieszka Stolarczyk*
“Poly(3-hexylthiophene) Grafting and Molecular Dilution: Study of a Class of Conjugated Graft Copolymers”
Polymers 11, **2019**, 205 (pp. 1-32)
DOI: <https://doi.org/10.3390/polym11020205>
JCR Impact Factor: 2,935[†] ; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład autorski polegał na konsultacji treści roboczych analizy i dyskusji wyników elektrochemicznych, spektroelektrochemicznych i konduktometrycznych przedstawionych w pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

3. Yulia P. Bogza, Alexey A. Rastrepin, Victoria V. Nider, Tatyana Yu Zheleznova, Anton J. Stasyuk, Aleksandra Kurowska, Katarzyna Laba, Evgeny B. Ulyankin, Wojciech Domagała, Alexander S. Fisyuk
“Synthesis and optical properties of 2-functionally substituted 4,5-dihydrothieno[3,2-c]quinolines”
Dyes and Pigments 159, **2018**, 419-428

DOI: <https://doi.org/10.1016/j.dyepig.2018.06.031>

JCR Impact Factor: 3,767[†] ; punktacja MNiSW: 40 pkt.

Mój wkład autorski polegał na konsultacji interpretacji oraz dyskusji wyników spektroskopowych oraz na zasugerowaniu rozpoznania zachowania badanych związków, jako tusze sympatyczne.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

- Anastasia S. Kostyuchenko, Tatyana Yu. Zheleznova, Anton J. Stasyuk, Aleksandra Kurowska, Wojciech Domagała, Adam Pron*, Alexander S. Fisyuk*
“Synthesis and optical properties of new 5'-aryl-substituted 2,5-bis(3-decyl-2,2'-bithiophen-5-yl)-1,3,4-oxadiazoles”
Beilstein Journal of Organic Chemistry 13, **2017**, 313-322
DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.13.34>
JCR Impact Factor: 2,330; punktacja MNiSW: 30 pkt.

Mój wkład autorski do pracy stanowił udział w wyjaśnieniu zależności pomiędzy strukturą badanych związków a przesunięciami Stokesa ich widm absorpcyjnych i fluorescencji w zakresie światła widzialnego oraz korekcie językowej manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

- Anna Domagała*, Wojciech Domagała, Przemysław Ledwon, Marta Musiol, Henryk Janeczek, Agnieszka Stolarczyk, Piotr Kurcok, Grazyna Adamus, Mieczysław Lapkowski
“N-Oligo(3-hydroxybutyrate)-functionalized polypyrroles: towards bio-erodible conducting copolymers”
Polymer International 65, **2016**, 1395-1404
DOI: <https://doi.org/10.1002/pi.5190>
JCR Impact Factor: 2,070; punktacja MNiSW: 30 pkt.

Mój wkład w powstanie pracy polegał na opracowaniu modelu matematycznego pozwalającego na wyznaczenie stopnia szczepienia, stopnia domieszkowania i zawartości wody, a następnie wyznaczeniu tych wskaźników dla poszczególnych próbek badanych polimerów w oparciu o wyniki analizy elementarnej. Przeanalizowałem również związek sygnałów charakterystycznych IR z przewodnictwem próbek polimerów. Przeprowadziłem dyskusję otrzymanych wyników przygotowując odpowiednie części tekstu pracy. Formułowałem także odpowiedzi na uwagi recenzentów do przygotowanych przeze mnie części manuskryptu.

Mój udział w pracy oceniam na 20%.

- Agnieszka Stolarczyk*, Wojciech Domagała, Roman Turczyn, Anna Januszkiewicz – Kaleniak, Kinga Kępska, Katarzyna Krukiewicz, Małgorzata Gnus, Mieczysław Łapkowski
“The influence of oxygen conditioning effect on the permeation properties of polyaniline membranes”
Separation Science and Technology 51, **2016**, 2667-2674

DOI: <https://doi.org/10.1080/01496395.2016.1171241>

JCR Impact Factor: 1,106; punktacja MNiSW: 25 pkt.

Mój udział w powstanie pracy obejmował zaprojektowanie stanowiska do pomiarów widm EPR sypkich próbek polianiliny w przepływie gazu kondycjonującego oraz wykonanie, wspólnie z autorem korespondencyjnym publikacji, pomiarów doświadczalnych tą techniką.

Mój udział w pracy oceniam na 10%.

7. Anastasia S. Kostyuchenko, Vyacheslav L.Yurpalov, Aleksandra Kurowska, Wojciech Domagała, Adam Pron, Alexander S. Fisyuk*
“Synthesis of new, highly luminescent bis(2,2’-bithiophen-5-yl) substituted 1,3,4-oxadiazole, 1,3,4-thiadiazole and 1,2,4-triazole”
Beilstein Journal of Organic Chemistry 10, **2014**, 1596–1602
DOI: <https://doi.org/10.3762/bjoc.10.165>
JCR Impact Factor: 2,762; punktacja MNiSW: 20 pkt.

Mój wkład autorski stanowiło przygotowanie omówienia i dyskusji wyników spektroskopowych na podstawie roboczego opisu opracowanego przez współautora pracy – Panią Aleksandrę Kurowską.

Mój udział w pracy oceniam na 15%.

8. Iain A. Wright, Neil J. Findlay, Sasikumar Arumugam, Anto R. Inigo, Alexander L. Kanibolotsky, Paweł Zassowski, Wojciech Domagała and Peter J. Skabara*
“Fused H-shaped tetrathiafulvalene-oligothiophenes as charge transport materials for OFETs and OPVs”
Journal of Materials Chemistry C 2, **2014**, 2674-2683
DOI: <https://doi.org/10.1039/c3tc32571g>
JCR Impact Factor: 4,696; punktacja MNiSW: nie przyznana w dniu druku

Mój wkład autorski stanowiła interpretacja i dyskusja wyników badań spektroelektrochemicznych w roztworze głównego związku prezentowanego w pracy, w oparciu o dane doświadczalne zebrane przez współautora pracy – Pan Pawła Zassowskiego.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

9. Nikodem Kuźnik*, Paweł Jewuła, Lidia Oczeł, Sylwia Kozłowicz, Artur Grucela, Wojciech Domagała
“EHPG iron(III) complexes as potential contrast agents for MRI”
Acta Chimica Slovenica 61, **2014**, 87-93
DOI: brak
JCR Impact Factor: 0,686; punktacja MNiSW: 25 pkt.

Mój udział w powstanie pracy obejmował opracowanie metodologii przeprowadzenia pomiarów EPR badanych kompleksów w temperaturze ciekłego azotu oraz współudział w

pomiarach próbek. Dobrałem również warunki dla wykonania pomiarów woltamperometrycznych badanych kompleksów oraz współuczestniczyłem w interpretacji otrzymanych wyników.

Mój udział w pracy oceniam na 10%.

10. Nikodem Kuźnik*, Grażyna Szafraniec-Gorol, Lidia Oczeł, Artur Grucela, Paweł Jewuła, Anna Kuźnik, Paweł Zassowski, Wojciech Domagała
“A study on the synthesis and properties of substituted EHBG-Fe(III) complexes as potential MRI contrast agents”
Journal of Organometallic Chemistry 769, **2014**, 100-105
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.07.011>
JCR Impact Factor: 2,173; punktacja MNiSW: 30 pkt.

Mój wkład autorski polegał na merytorycznej korekcie językowej manuskryptu pracy oraz na współudziale w korespondencji z recenzentami pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

11. Tomasz Jarosz, Przemysław Data, Wojciech Domagała, Wojciech Kuźnik, Kamil Kotwica, Mieczysław Łapkowski*
“Solubility controlled electropolymerisation and study of the impact of regioregularity on the spectroelectrochemical properties of thin films of poly(3-octylthiophenes)”
Electrochimica Acta 122, **2014**, 66-71
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2013.10.021>
JCR Impact Factor: 4,504; punktacja MNiSW: 35 pkt.

Moim wkładem autorskim była konsultacja wyników spektroelektrochemicznych przedstawionych w pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 5%.

12. M. Czichy, A. Stolarczyk, P. Wagner, W. Domagała, M. Lapkowski, D. L. Officer
“Electrochemical and UV-Vis / ESR spectroelectrochemical properties of thienylenevinylenes substituted by a 4-cyanostyryl group”
Electrochimica Acta 56, **2011**, 4445-4450
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.02.019>
JCR Impact Factor: 3,832; punktacja MNiSW: nie istniała

Mój wkład w powstanie pracy polegał na przeprowadzeniu dyskusji wyników doświadczeń EPR spektroelektrochemicznych oraz na szczegółowej redakcji merytoryczno – językowej manuskryptu po pierwszej rundzie recenzji.

Mój udział w pracy oceniam na 20%.

13. P. Berdyczko, W. Domagała, A. Czardybon, M. Lapkowski*
“Long alkyl chain bearing derivatives of poly(3,4-ethylenedioxythiophene) studied by in situ EPR spectroelectrochemistry”
Synthetic Metals 159, **2009**, 2240–2244
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.synthmet.2009.09.037>
JCR Impact Factor: 1,901; punktacja MNiSW: nie istniała

Mój wkład w powstanie pracy obejmował opracowanie planu badań i opiece nad prowadzeniem pomiarów doświadczalnych przez dyplomanta i współautora pracy - Pana Pawła Berdyczko, w ramach pracowni magisterskiej, a także szczegółowej analizie i dyskusji otrzymanych wyników badań elektrochemicznych i spektroeletrochemicznych. Na ich podstawie, posiłkując się materiałami zaczerpniętymi z mej pracy doktorskiej, przygotowałem pełny tekst manuskryptu wraz z prezentacją graficzną wyników, gotowy do oceny recenzenckiej. Formułowalem także treść korespondencji z redaktorem czasopisma oraz udzielałem odpowiedzi na uwagi recenzentów do manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 60%.

14. E. Grabiec, E. Schab-Balcerzak*, W. Domagała, M. Kurcok
“Novel Poly(amideimide)s: Synthesis, Thermal, and Optical Characterization”
High Performance Polymers 21, **2009**, 265-281
DOI: <https://doi.org/10.1177/0954008308090819>
JCR Impact Factor: 0,988; punktacja MNiSW: nie istniała

Mój wkład autorski obejmował zdjęcie widm fotoluminescencji roztworów badanych polimerów oraz ich blend z poli(metakrylanem metylu) wspólnie z współautorką pracy – Panią Eugenią Grabiec oraz na przygotowaniu fragmentu pracy dyskutującego zebrane przez nas wyniki.

Mój udział w pracy oceniam na 15%.

15. W. Domagała*, B. Pilawa, M. Lapkowski
“Quantitative in-situ EPR spectroelectrochemical studies of doping processes in poly(3,4-alkylenedioxythiophene)s – part 1: PEDOT”
Electrochimica Acta 53, **2008**, 4580-4590
DOI: <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2007.12.068>
JCR Impact Factor: 3,078; punktacja MNiSW: nie istniała

Mój wkład autorski obejmował wykonanie ilościowych pomiarów EPR spektroelektrochemicznych w oparciu o wyniki pomiarów wykonanych pod moją opieką przez Panią Agatę Żykwińską w ramach pracowni magisterskiej. Przeprowadziłem obróbkę matematyczną następnie szczegółową analizę i dyskusję otrzymanych wyników badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych. Na ich podstawie, posiłkując się materiałami zaczerpniętymi z mej pracy doktorskiej, przygotowałem pełny tekst manuskryptu wraz z prezentacją graficzną wyników, gotowy do oceny recenzentów. Prowadziłem także korespondencję z redaktorem czasopisma oraz recenzentami manuskryptu pracy.

Mój udział w pracy oceniam na 80%.

W powyższym wykazie ujęto wyłącznie prace opublikowane po uzyskaniu stopnia doktora, w których mój udział wynosi, co najmniej 5%.

[†] - Dla publikacji z roku 2019 i 2018 przyjęto wartości współczynnika Impact Factor z ostatniego wydania Journal Citation Reports w roku 2017.

6. Literatura

(prace stanowiące osiągnięcie będące podstawą niniejszego wniosku wyróżniono szarym podświetleniem)

- [1] J. Heinze, B. a Frontana-Urbe and S. Ludwigs, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 4724–4771.
- [2] A. Pron and P. Rannou, *Prog. Polym. Sci.*, 2002, **27**, 135–190.
- [3] J.-C. Chiang and A. G. MacDiarmid, *Synth. Met.*, 1986, **13**, 193–205.
- [4] A. J. Heeger, S. Kivelson, J. R. Schrieffer and W.-P. Su, *Rev. Mod. Phys.*, 1988, **60**, 781–850.
- [5] A. Moliton and R. C. Hiorns, *Polym. Int.*, 2004, **53**, 1397–1412.
- [6] P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 268–320.
- [7] H. Shirakawa, E. J. Louis, A. G. MacDiarmid, C. K. Chiang and A. J. Heeger, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.*, 1977, 578.
- [8] H. Shirakawa, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2001, **40**, 2574–2580.
- [9] O. Bubnova, Z. U. Khan, H. Wang, S. Braun, D. R. Evans, M. Fabretto, P. Hojati-Talemi, D. Dagnelund, J.-B. Arlin, Y. H. Geerts, S. Desbief, D. W. Breiby, J. W. Andreasen, R. Lazzaroni, W. M. Chen, I. Zozoulenko, M. Fahlman, P. J. Murphy, M. Berggren and X. Crispin, *Nat. Mater.*, 2014, **13**, 190–194.
- [10] A. J. Heeger, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2001, **40**, 2591–2611.
- [11] X. Guo, M. Baumgarten and K. Müllen, *Prog. Polym. Sci.*, 2013, **38**, 1832–1908.
- [12] W. S. Wong and A. Salleo, *Flexible Electronics*, Springer US, Boston, MA, 2009, vol. 11.
- [13] P. Bujak, I. Kulszewicz-Bajer, M. Zagorska, V. Maurel, I. Wielgus and A. Pron, *Chem. Soc. Rev.*, 2013, **42**, 8895.
- [14] R. J. Mortimer, D. R. Rosseinsky and P. M. S. Monk, Eds., *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany, 2015.
- [15] J. Roncali, *Chem. Rev.*, 1997, **97**, 173–206.
- [16] C. Duan, F. Huang and Y. Cao, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 10416.
- [17] H. Tanaka, *Prog. Polym. Sci.*, 2003, **28**, 1171–1203.
- [18] P. M. Beaujuge, C. M. Amb and J. R. Reynolds, *Acc. Chem. Res.*, 2010, **43**, 1396–1407.

- [19] R. Schroot, M. Jäger and U. S. Schubert, *Chem. Soc. Rev.*, 2017, **46**, 2754–2798.
- [20] T. P. Kaloni, P. K. Giesbrecht, G. Schreckenbach and M. S. Freund, *Chem. Mater.*, 2017, **29**, 10248–10283.
- [21] A. M. Bryan, L. M. Santino, Y. Lu, S. Acharya and J. M. D’Arcy, *Chem. Mater.*, 2016, **28**, 5989–5998.
- [22] K. Karon and M. Lapkowski, *J. Solid State Electrochem.*, 2015, **19**, 2601–2610.
- [23] G. Sathiyam, E. K. T. Sivakumar, R. Ganesamoorthy, R. Thangamuthu and P. Sakthivel, *Tetrahedron Lett.*, 2016, **57**, 243–252.
- [24] N. Tamoto, C. Adachi and K. Nagai, *Chem. Mater.*, 1997, **9**, 1077–1085.
- [25] M. D. Levi, A. S. Fisyuk, R. Demadrille, E. Markevich, Y. Gofer, D. Aurbach and A. Pron, *Chem. Commun.*, 2006, 3299.
- [26] R. A. Negres, X. Gong, J. C. Ostrowski, G. C. Bazan, D. Moses and A. J. Heeger, *Phys. Rev. B*, 2003, **68**, 115209.
- [27] E. T. Strom and G. A. Russell, *J. Am. Chem. Soc.*, 1965, **87**, 3326–3329.
- [28] B. A. D. Neto, A. A. M. Lapis, E. N. da Silva Júnior and J. Dupont, *European J. Org. Chem.*, 2013, **2013**, 228–255.
- [29] S. Berny, N. Blouin, A. Distler, H.-J. Egelhaaf, M. Krompiec, A. Lohr, O. R. Lozman, G. E. Morse, L. Nanson, A. Pron, T. Sauermaun, N. Seidler, S. Tierney, P. Tiwana, M. Wagner and H. Wilson, *Adv. Sci.*, 2016, **3**, 1500342.
- [30] N. Boens, V. Leen and W. Dehaen, *Chem. Soc. Rev.*, 2012, **41**, 1130–72.
- [31] S. Luo, E. Zhang, Y. Su, T. Cheng and C. Shi, *Biomaterials*, 2011, **32**, 7127–7138.
- [32] D. Cortizo-Lacalle, C. T. Howells, S. Gambino, F. Vilela, Z. Vobecka, N. J. Findlay, A. R. Inigo, S. A. J. Thomson, P. J. Skabara and I. D. W. Samuel, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 14119.
- [33] S. Debnath, S. Singh, A. Bedi, K. Krishnamoorthy and S. S. Zade, *J. Phys. Chem. C*, 2015, **119**, 15859–15867.
- [34] C. Friebe, M. D. Hager, A. Winter and U. S. Schubert, *Adv. Mater.*, 2012, **24**, 332–345.
- [35] S. V. Rocha and N. S. Finney, *J. Org. Chem.*, 2013, **78**, 11255–11261.
- [36] C. L. Bird and A. T. Kuhn, *Chem. Soc. Rev.*, 1981, **10**, 49.
- [37] L. Striepe and T. Baumgartner, *Chem. - A Eur. J.*, 2017, **23**, 16924–16940.
- [38] R. J. Gale, *Spectroelectrochemistry*, Springer US, Boston, MA, 1988.
- [39] L. Dunsch, *J. Solid State Electrochem.*, 2011, **15**, 1631–1646.
- [40] A. S. Kostyuchenko, G. Wiosna-Salyga, A. Kurowska, M. Zagorska, B. Luszczynska, R. Grykien, I. Glowacki, A. S. Fisyuk, W. Domagala and A. Pron, *J. Mater. Sci.*, 2016, **51**, 2274–2282.
- [41] A. Heckmann and C. Lambert, *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2012, **51**, 326–392.
- [42] A. Kurowska, A. S. Kostyuchenko, P. Zassowski, L. Skorka, V. L. Yurpalov, A. S. Fisyuk, A. Pron and W. Domagala, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 25176–25189.
- [43] A. Kurowska, P. Zassowski, A. S. Kostyuchenko, T. Y. Zheleznova, K. V. Andryukhova, A. S. Fisyuk, A. Pron and W. Domagala, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 30261–30276.
- [44] P. Ledwon, N. Thomson, E. Angioni, N. J. Findlay, P. J. Skabara and W. Domagala, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 77303–77315.
- [45] A. Brzeczek, K. Piwowar, W. Domagala, M. M. Mikołajczyk, K. Walczak and P. Wagner, *RSC Adv.*, 2016, **6**, 36500–36509.
- [46] A. Kurowska, A. Brzeczek-Szafran, P. Zassowski, M. Lapkowski, W. Domagala, P. Wagner and K. Wagner, *Electrochim. Acta*, 2018, **271**, 685–698.
- [47] P. Zassowski, S. Golba, L. Skorka, G. Szafraniec-Gorol, M. Matussek, D. Zych, W. Danikiewicz, S. Krompiec, M. Lapkowski, A. Słodek and W. Domagala, *Electrochim. Acta*, 2017, **231**, 437–452.
- [48] H. Huang, L. Yang, A. Facchetti and T. J. Marks, *Chem. Rev.*, 2017, **117**, 10291–10318.

- [49] M. Krompiec, I. Grudzka, M. Filapek, L. Skórka, S. Krompiec, M. Lapkowski, M. Kania and W. Danikiewicz, *Electrochim. Acta*, 2011, **56**, 8108–8114.
- [50] W. Domagała, D. Palutkiewicz, D. Cortizo-Lacalle, A. L. Kanibolotsky and P. J. Skabara, *Opt. Mater. (Amst)*., 2011, **33**, 1405–1409.
- [51] P. Ledwon, R. Turczyn, K. R. Idzik, R. Beckert, J. Frydel, M. Lapkowski and W. Domagała, *Mater. Chem. Phys.*, 2014, **147**, 254–260.
- [52] A. Kurowska, *Modyfikacja właściwości elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych pochodnych 3,4-diazoli w układach typu donor-akceptor*, rozprawa doktorska, Politechnika Śląska, 2019.
- [53] T. Jarosz, A. Brzeczek, K. Walczak, M. Lapkowski and W. Domagała, *Electrochim. Acta*, 2014, **137**, 595–601.
- [54] D. Tobjörk and R. Österbacka, *Adv. Mater.*, 2011, **23**, 1935–1961.
- [55] T. Jarosz, K. Gebka, A. Stolarczyk and W. Domagała, *Polymers (Basel)*., 2019, **11**, 273.

