

AUTOREFERAT

Dr Monika Wałęsa-Chorab

Synteza i właściwości materiałów inteligentnych do zastosowań w elektronice

Załącznik nr 2A

Do wniosku o nadanie stopnia naukowego doktora habilitowanego



Uniwersytet im. Adama Mickiewicza w Poznaniu

Poznań 2018

Dane osobowe

Imię i nazwisko: Monika Wałęsa-Chorab
Data urodzenia: 20.07.1983 r.
Miejsce urodzenia: Krotoszyn

Posiadane dyplomy i stopnie naukowe

- 2008 **magister chemii**, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, kierunek: chemia ogólna
Promotor: Prof. dr hab. Violetta Patroniak
Tytuł pracy magisterskiej: *Kompleksy jonów cynku, kobaltu i srebra z ligandami homo- i heterodonorowymi*
- 2012 **doktor nauk chemicznych w zakresie chemii**, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu, Wydział Chemii, Studium Doktoranckie
Promotor: Prof. dr hab. Violetta Patroniak
Tytuł rozprawy doktorskiej: *Efektywność nowych N-heterocyklicznych ligandów w samoorganizacji kompleksów jonów metali przejściowych*

Przebieg kariery zawodowej

- 2016-obecnie **Adiunkt** na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu
- 2013-2016 **Podoktorski staż naukowy** w grupie prof. Wiliama Skene na Université de Montréal, Kanada (3 lata)
- 2013 **Staż naukowy** w Chemistry Technology Centre of Catalonia, Tarragona, Hiszpania, Dr. Bartosz Tylkowski (1 tydzień)
- 2012 **Staż naukowy** w Chemistry Technology Centre of Catalonia, Tarragona, Hiszpania, Prof. Carmen Claver (1 tydzień)
- 2011 **Socrates-Erasmus Intensive Programme** „Nanosized building blocks for creation of nanostructures”, Praga, Czechy, Prof. Michael Giersig i Prof. Josef Rosina (2 tygodnie)
- 2010 **Staż naukowy** w ramach programu Socrates-Erasmus w grupie badawczej prof. Jeremiego K. M. Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge, Wielka Brytania (4 miesiące)

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.):

Osiągnięcie stanowi jednotematyczny cykl obejmujący 6 publikacji (**H1-H6**) w czasopismach z listy JCR (Journal Citation Reports) zawierających wyniki wybranych, powadzonych przeze mnie prac eksperymentalnych.

a) Tytuł osiągnięcia naukowego

„*Synteza i właściwości materiałów inteligentnych do zastosowań w elektronice*”

b) Wykaz tematycznie związanych artykułów naukowych stanowiących podstawę postępowania habilitacyjnego

H1. M. Wałęsa-Chorab, M.-H. Tremblay, W.G. Skene

Hydrogen-bond and supramolecular-contact mediated fluorescence enhancement of electrochromic azomethines

Chem. Eur. J., **2016**, 22, 11382-11393

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 5.317/5.184

Liczba punktów MNiSW: 40

Szacowany udział własny: 87%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisanych związków, zbadaniu ich właściwości luminescencyjnych oraz elektrochemicznych, analizie i opracowaniu wyników, a także przygotowaniu publikacji.

H2. M. Wałęsa-Chorab, M.-H. Tremblay, M. Ettaoussi, W.G. Skene

Photophysical, electrochemical, and spectroelectrochemical investigation of electronic push-pull benzothiadiazole fluorophores

Pure Appl. Chem. **2015**, 87, 7, 649-661

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 2.626/3.210

Liczba punktów MNiSW: 30

Szacowany udział własny: 72%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, powtórnej syntezie związków oraz zbadaniu ich właściwości luminescencyjnych i elektrochemicznych, analizie i opracowaniu wyników oraz przygotowaniu publikacji.

H3. M. Wałęsa-Chorab, W. G. Skene

Visible-to-NIR electrochromic device prepared from a thermally polymerizable electroactive organic monomer

ACS Appl. Mater. Interfaces, **2017**, 9, 21524-21531

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 7.504/7.823

Liczba punktów MNiSW: 40

Szacowany udział własny: 92%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, syntezie opisanych związków, ich polimeryzacji, zbadaniu właściwości luminescencyjnych oraz elektrochemicznych, analizie i opisanie wyników, a także przygotowaniu publikacji.

H4. M. Wałęsa-Chorab, R. Banasz, M. Kubicki, V. Patroniak

Dipyrromethane functionalized monomers as precursors of electrochromic polymers
Electrochim. Acta, **2017**, 258, 571-581

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 4.798/4.630

Liczba punktów MNiSW: 40

Szacowany udział własny: 88%

(autor do korespondencji)

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu badań oraz opiece nad studentem realizującym projekt, syntezie opisanych związków, wykonaniu większości badań elektrochemicznych, analizie i opisanu wyników, przygotowaniu publikacji, a także dyskusji z edytorem oraz recenzentami.

H5. M. Wałęsa-Chorab, W. G. Skene

On-substrate polymerization – a versatile approach for preparing conjugated polymers suitable as electrochromes and for metal ion sensing
RSC Advances, **2014**, 4, 19053-19060

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 3.108/3.257

Liczba punktów MNiSW: 30

Szacowany udział własny: 92%

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, zaplanowaniu i przeprowadzeniu badań, syntezie monomerów oraz polimerów, ich charakterystyce, oraz przygotowaniu publikacji.

H6. M. Wałęsa-Chorab, R. Banasz, D. Marcinkowski M. Kubicki, V. Patroniak

Electrochromism and electrochemical properties of complexes of transition metal ions with benzimidazole-based ligand
RSC Advances, **2017**, 7, 50858-50867

Impact Factor/5-letni Impact Factor: 3.108/3.257

Liczba punktów MNiSW: 30

Szacowany udział własny: 83%

(autor do korespondencji)

Mój udział polegał na opracowaniu koncepcji pracy, koordynowaniu badań oraz opiece nad studentem realizującym projekt, wykonaniu większości badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych, analizie i opisanu wyników, przygotowaniu publikacji, a także dyskusji z edytorem oraz recenzentami.

Łączna liczba publikacji: **29**

Liczba cytowań publikacji wg. bazy Web of Science (WoS): **208 (161 bez autocytowań)**
(stan z dnia 17.02.2018)

Indeks Hirscha według bazy Web of Science: **8 (7 bez autocytowań)**

Sumaryczny IF dla publikacji wchodzących w skład cyklu według bazy WoS: **26.461**

Sumaryczny IF 5-letni dla publikacji wchodzących w skład cyklu według bazy WoS: **27.361**

Średni IF/5-letni IF dla publikacji wchodzących w skład cyklu: **4.410/4.560**

Sumaryczna wartość punktów MNiSW dla publikacji wchodzących w skład cyklu: **210**

Średnia ilość punktów MNiSW: **35**

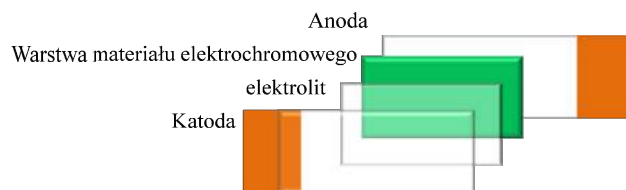
c) Omówienie celu naukowego/artystycznego ww. pracy/prac i osiągniętych wyników wraz z omówieniem ich ewentualnego wykorzystania

Wstęp

Urządzenia elektroniczne są nieodzowną częścią współczesnego świata, a większość spośród nich stanowią urządzenia bazujące na krzemie. Podczas gdy klienci oczekują ciągłego zmniejszania urządzeń elektronicznych w niskich cenach, miniaturyzacja urządzeń opartych na krzemie wkrótce osiągnie swój limit. Interesującą alternatywą do otrzymywania mniejszych, tańszych i bardziej wydajnych urządzeń jest zastosowanie cienkich filmów organicznych zawierających małe cząsteczki lub polimery organiczne. Gwałtowny wzrost zainteresowania badaniami nad elektroniką opartą na związkach organicznych rozpoczął się w połowie lat 80-tych, gdy po raz pierwszy wynaleziono i opisano organiczne diody emitujące światło,¹ ogniwa fotowoltaiczne² oraz tranzystory unipolarne.³ W tym samym czasie pojawiło się również zainteresowanie materiałami, które zaczęto określać jako „inteligentne”. *Materiały inteligentne* są to substancje wykazujące właściwości zmieniające się w zależności od otoczenia, co oznacza, że ich właściwości fotofizyczne mogą ulec zmianie w wyniku działania zewnętrznych czynników takich jak temperatura, światło, ciśnienie lub prąd elektryczny. Zmiany te powinny być odwracalne i możliwe do przeprowadzenia wiele razy.

Jedną z najważniejszych grup elektroniki opartej na związkach organicznych są urządzenia elektrochromowe zawierające warstwy aktywne złożone ze związków, które są zdolne do zmian właściwości optycznych, w szczególności koloru, w wyniku działania zewnętrznego impulsu elektrycznego.⁴ Do tej pory pod kątem właściwości elektrochromowych i potencjalnego zastosowania w urządzeniach zmieniających kolor zostało zbadanych wiele związków zarówno nieorganicznych,⁵⁻⁷ jak i organicznych⁸. Spośród nich najbardziej interesującą grupą są związki organiczne o małej masie cząsteczkowej, a także sprzężone polimery organiczne, które wykazują wysoki kontrast koloru, niskie potencjały utleniania bądź redukcji oraz szybki czas reakcji. Związki tego typu, poprzez niewielkie modyfikacje ich struktury wykazują szeroką gamę kolorów w stanach neutralnym i utlenionym bądź zredukowanym rozciągającą się od zakresu ultrafioletowego poprzez zakres widzialny, aż do bliskiej podczerwieni.^{4, 9} Mogą one również być naniesione na różnego rodzaju podłoża, co daje możliwość tworzenia wielu rodzajów urządzeń elastycznych.¹⁰⁻¹³ Materiały elektrochromowe przyciągają szczególne zainteresowanie ze względu na możliwość ich zastosowania jako aktywnych warstw w urządzeniach takich jak papier elektroniczny,¹⁴ „inteligentne” okna i lustra,¹⁵⁻¹⁷ włókna i elektronika ubieralna¹⁸⁻²⁰ czy technologie adaptacyjnego kamuflażu wojskowego.^{21, 22}

Urządzenia elektrochromowe mają najczęściej strukturę warstwową jak przedstawiono na Rysunku 1.



Rysunek 1. Schemat budowy urządzenia elektrochromowego.

Urządzenie tego typu zawiera ciekłą warstwę materiału elektroaktywnego nałożonego na przezroczystą elektrodę pracującą oraz drugą elektrodę będącą elektrodą odniesienia. Pomiędzy dwoma elektrodami znajduje się warstwa żelu elektrolitycznego. Niektóre z urządzeń elektrochromowych, tzw. urządzenia elektrochromowe typu baterii (*battery type EC*)¹⁷ zawierają dodatkowo warstwę magazynującą jony nałożoną na elektrodę odniesienia. Istnieje wiele metod nanoszenia materiału elektrochromowego na powierzchnię podłoża,²³ są to na przykład odparowanie w próżni, nadrukowywanie, nakładanie z wykorzystaniem siły odśrodkowej czy napyłanie. Odparowanie w próżni może być stosowane tylko w przypadku materiałów, które łatwo przechodzą w stan pary i są trwałe, czyli najczęściej jest używane do otrzymywania cienkich warstw metali lub tlenków metali. Z kolei metody nadruku, napyłania oraz powlekania z wykorzystaniem siły odśrodkowej mogą być stosowane tylko w przypadku, gdy nanoszony na powierzchnię materiał jest dobrze rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych. Jednakże zastosowanie dobrze rozpuszczalnych związków jako materiałów elektrochromowych może powodować, że materiał elektroaktywny będzie się częściowo rozpuszczał w żelu elektrolitycznym, prowadząc do skrócenia czasu pracy urządzenia, słabej wydajności, defektów koloru oraz słabego kontrastu. Najlepszym sposobem otrzymania trwałej, nierozpuszczalnej w żelu elektrolitycznym warstwy elektrochromowej jest polimeryzacja dobrze rozpuszczalnych monomerów bezpośrednio na powierzchni elektrody. Można to przeprowadzić stosując różne metody otrzymywania polimerów takie jak na przykład fotopolimeryzacja, polimeryzacja termiczna, elektropolimeryzacja czy polikondensacja odpowiednich monomerów.

Urządzenie elektrochromowe charakteryzują parametry takie jak elektrochromowy kontrast, czas reakcji, stabilność i pamięć optyczna. Elektrochromowy kontrast jest najczęściej mierzony jako różnica w transmitancji ($\Delta\%T$) materiału elektrochromowego będącego w dwóch różnych stanach redoks monitorowana przy odpowiedniej długości fali. Czas reakcji jest określany jako czas niezbędny do zmiany z jednego stanu redoks w drugi. Stabilność definiuje się jako liczbę cykli redoks, którym ulega materiał elektrochromowy bez znaczącej utraty wydajności. Z kolei pamięć optyczna jest to czas przez jaki dany materiał elektrochromowy może przebywać w określonym stanie redoks (mieć określoną barwę) w warunkach bezprądowych.

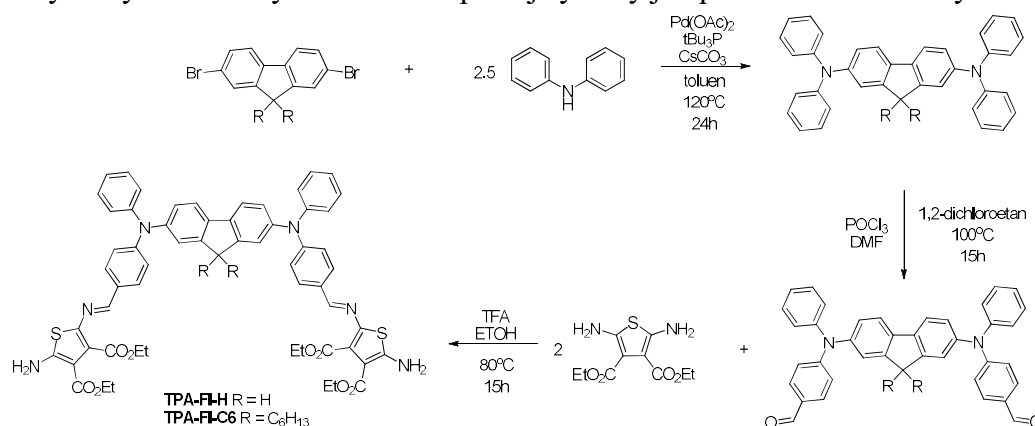
Wyniki i dyskusja

Celem naukowym przedstawionych badań była synteza i charakterystyka elektroaktywnych materiałów wykazujących zmiany optyczne (zmianę koloru lub właściwości emisyjnych) w wyniku działania zewnętrznego impulsu elektrycznego. Związki tego typu są interesującymi materiałami do konstrukcji urządzeń elektrochromowych i organicznych diod emitujących światło (*organic light-emitting diodes OLED*). Różne klasy

związków począwszy od małych cząsteczek organicznych [**H1** i **H2**], poprzez polimery organiczne [**H3-H5**] do związków kompleksowych [**H6**], zostały otrzymane i scharakteryzowane pod kątem ich użyteczności jako materiały elektroaktywne.

Pierwszą klasą scharakteryzowanych związków są małe cząsteczki organiczne zawierające fluoren [**H1**] oraz benzotiadiazol [**H2**]. Fluoren jest związkiem bifenylowym wykazującym silną fotoluminescencję, wysoką wydajność kwantową emisji, dobrą stabilność termiczną, rozpuszczalność oraz możliwość łatwej modyfikacji w pozycji C-9.^{24, 25} Związki zawierające jednostki fluorenowe są szeroko stosowane zarówno w konstrukcji organicznych diod emitujących światło jako niebieskie luminofory²⁶ jak i w konstrukcji ogniwo fotowoltaicznych.^{27, 28} Właściwości emisyjne związków najczęściej zmieniają się wraz ze stężeniem na skutek agregacji cząsteczek, co jest szczególnie widoczne w przypadku układów supramolekularnych. W tworzeniu tego typu układów dużą rolę odgrywają oddziaływania niekowalencyjne, na przykład oddziaływania π - π oraz wiązania wodorowe, co ma istotny wpływ na ich właściwości luminescencyjne. Agregacja luminoforów o strukturze płaskiej najczęściej następuje poprzez utworzenie silnych oddziaływań π - π , co zwykle prowadzi do tzw. wygaszenia stężeniowego (*aggregation-caused quenching effect, ACQ*). Z kolei bardziej rozgałęzione cząsteczki, na przykład pochodne tetrafenyletylenu często wykazują wzrost emisji wraz ze wzrostem stężenia, co jest określane mianem emisji indukowanej agregacją (*aggregated-induced emission AIE*).²⁹ W wyniku agregacji następuje wytłumienie wewnętrznych ruchów cząsteczek, które najczęściej odpowiadają za dezaktywację stanu wzbudzonego co w konsekwencji prowadzi do zwiększenia emisji układu. Zjawisko to jest szczególnie korzystne w urządzeniach emitujących światło, gdyż z aplikacyjnego punktu widzenia w konstrukcji tego typu urządzeń luminofory muszą być użyte w formie ciała stałego na przykład w postaci cienkiego filmu.^{30, 31}

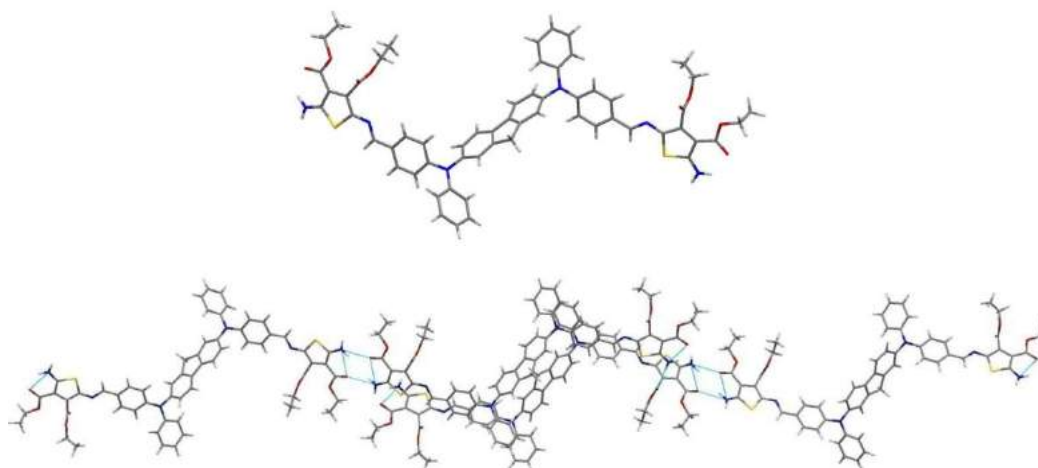
Publikacja [**H1**] opisuje syntezę i właściwości dwóch azometin zawierających jednostki fluorenowe, które na skutek tworzenia międzycząsteczkowych wiązań wodorowych i innych oddziaływań supramolekularnych wykazują emisję indukowaną agregacją. Azometiny otrzymano w wyniku wieloetapowej syntezy jak przedstawiono na Rysunku 2.



Rysunek 2. Schemat syntezy otrzymywania azometin zawierających jednostki fluorenowe.

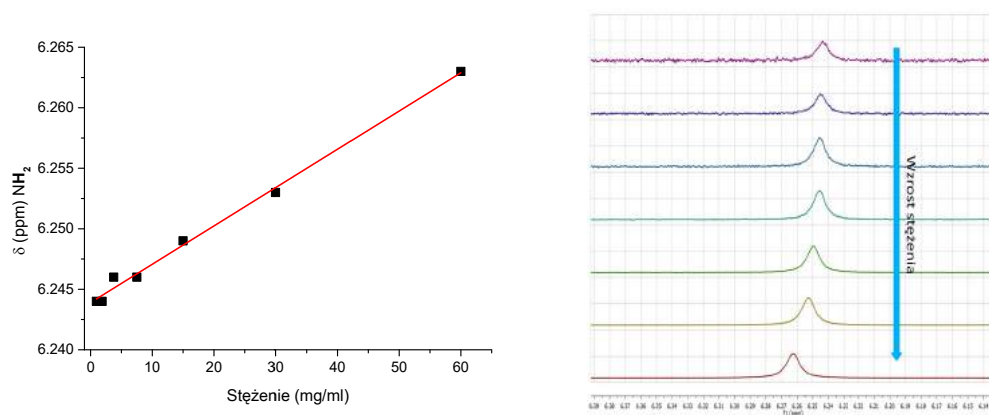
Otrzymane związki są bardzo interesujące z punktu widzenia badania zjawiska emisji indukowanej agregacją ze względu na to, że zawierają w swej budowie 2,5-diaminotienon oraz wiązania iminowe, które wygaszają luminescencję fluorenu, w konsekwencji czego azometiny powinny wykazywać minimalną fluorescencję przy niskich stężeniach.

Fluorescencja rdzenia fluorenowego powinna zostać odnowiona w wyniku ograniczenia ruchów wewnątrzcząsteczkowych fluoroforów. Może to nastąpić przy wyższych stężeniach związku na skutek tworzenia oddziaływań supramolekularnych, takich jak na przykład międzycząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy końcowymi grupami aminowymi. Dodatkowo atomy azotu jednostek trifenyloaminowych mające hybrydyzację sp^3 powodują, że cząsteczki azometin nie są płaskie, co zostało potwierdzone za pomocą analizy rentgenograficznej (Rysunek 3), a ich agregacja w wyniku tworzenia oddziaływań π - π jest ograniczona.



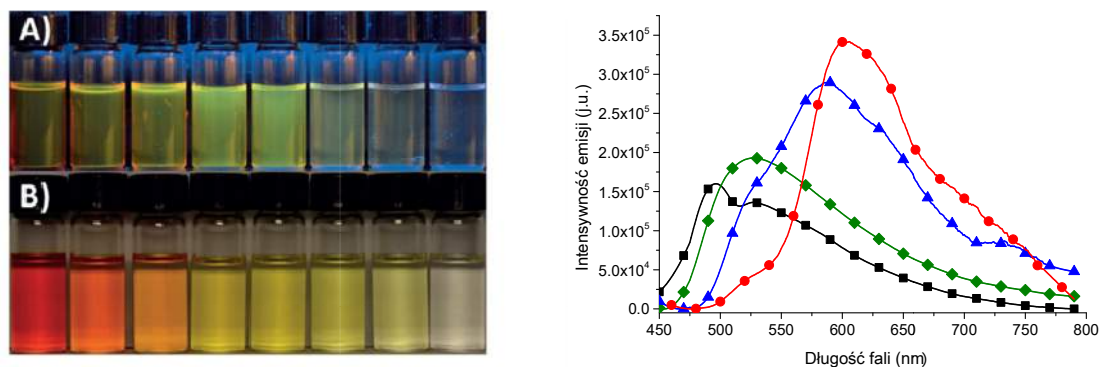
Rysunek 3. Struktura krystaliczna azometiny TPA-FI-H i sieć krystaliczna. Międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe zaznaczono niebieską linią.

Stwierdzono, że w stanie stałym cząsteczki oddziałują ze sobą tworząc silne międzycząsteczkowe i wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe pomiędzy atomami wodoru grup aminowych oraz atomem tlenu grupy karbonylowej. Występowanie wiązań wodorowych pomiędzy cząsteczkami azometin w roztworze potwierdzono za pomocą analizy NMR roztworów o różnych stężeniach (Rysunek 4). Wraz ze wzrostem stężenia następuje przesunięcie sygnału od atomów wodoru grup aminowych w kierunku wyższych częstotliwości, co świadczy o udziale tych protonów w tworzeniu wiązań wodorowych i występowaniu tego typu oddziaływań w roztworze.



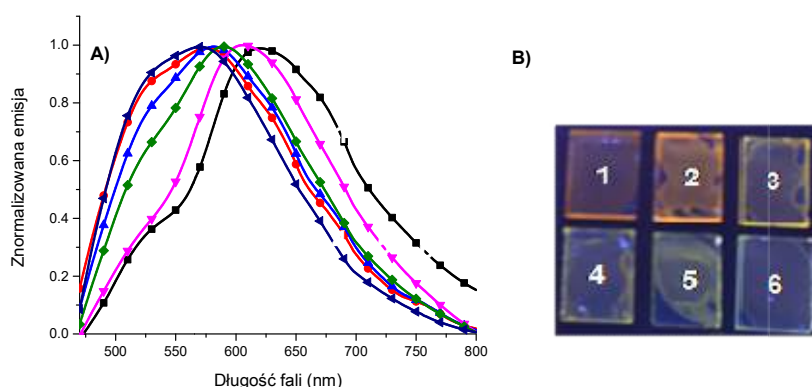
Rysunek 4. Po lewej: Przesunięcie chemiczne protonów grupy NH_2 w cząsteczce TPA-FI-C6 w zależności od stężenia roztworu wykonane w $CDCl_3$; po prawej: widma NMR protonów grupy NH_2 w cząsteczce TPA-FI-C6 w zależności od stężenia roztworu wykonane w $CDCl_3$.

Zbadano również właściwości luminescencyjne indukowane agregacją. W przypadku związku **TPA-FI-C6** wraz ze wzrostem stężenia zaobserwowano zmianę barwy roztworu z żółtej na czerwoną, która jest wynikiem zwiększającej się absorpcji przy długości fali 540 nm oraz przesunięcie w kierunku fal dłuższych maksimum emisji (Rysunek 5). Przesunięcie batochromowe maksimum emisji jest spowodowane zwiększeniem ilości oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy cząsteczkami fluoroforu. Stwierdzono także, że intensywność emisji roztworów wzrasta wraz ze wzrostem stężenia.



Rysunek 5. Po lewej: Fotografia przedstawiająca roztwory **TPA-FI-C6** w THF o wzrastającym stężeniu (od prawej do lewej) A) naświetlane lampą UV o długości fali 365 nm B) w świetle dziennym; Po prawej: widma emisyjne roztworów **TPA-FI-C6** w odgazowanym i bezwodnym THF wykonane przy stężeniach $3.3 \cdot 10^{-4}$ (■), 33.3 (◆), 170 (▲) i 1000 (●) mmol/L.

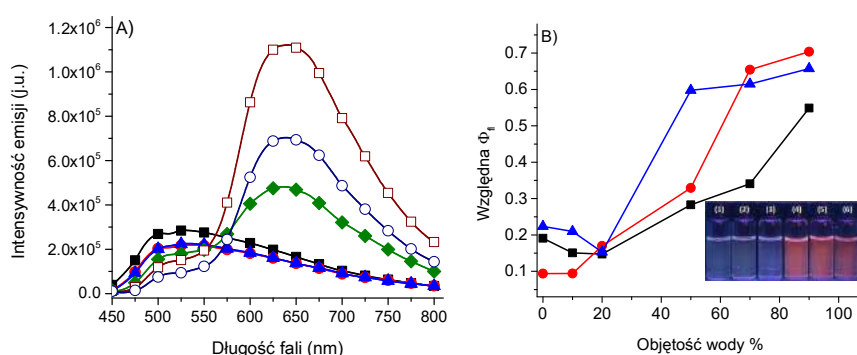
Zależność właściwości emisyjnych **TPA-FI-C6** od stężenia zbadano także w ciele stałym. W tym celu przygotowano cienkie filmy azometyny oraz azometyny umieszczonej w matrycy poli(metakrylanu metylu) PMMA w różnych % wagowych. PMMA został wybrany jako matryca do fluoroforu ze względu na tworzenie jednolitego i homogenicznego filmu na powierzchni szkła. Zależność położenia maksimum emisji od stężenia **TPA-FI-C6** w cienkich filmach (Rysunek 6) była podobna do tej, którą zaobserwowano w przypadku roztworów.



Rysunek 6. A) Znormalizowane widma emisyjne cienkich filmów **TPA-FI-C6** w matrycy PMMA w stosunkach wagowych 1:0 (■), 1:10 (▼), 1:30 (◆), 1:50 (▲), 1:80 (●), 1:100 (►); B) Fotografia przedstawiająca emisję cienkich filmów **TPA-FI-C6** w matrycy PMMA w stosunkach wagowych 1:0 (1), 1:10 (2), 1:30 (3), 1:50 (4), 1:80 (5), 1:100 (6).

Wraz ze wzrostem ilości związku w matrycy PMMA zaobserwowano zmianę barwy emitowanego światła z zielonej na czerwoną i przesunięcie maksimum emisji w kierunku fal

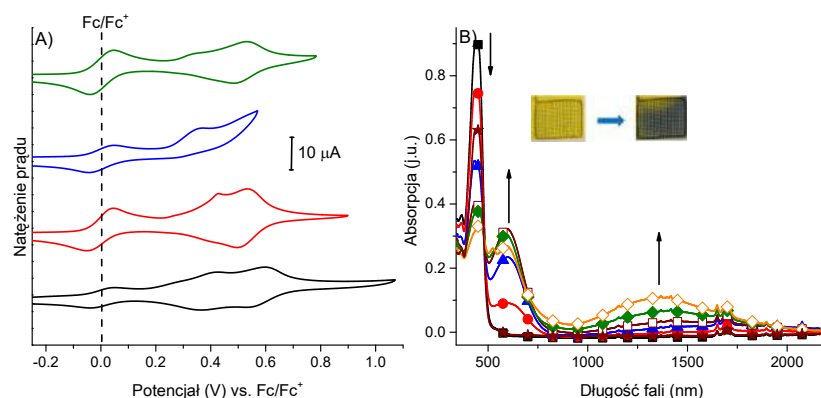
dłuższych. Aby potwierdzić, że otrzymane związki wykazują emisję indukowaną agregacją zbadano także ich właściwości emisyjne w rozpuszczalnikach organicznych mieszających się z wodą [tetrahydrofuran (THF), acetonitryl (ACN) i dimetylosulfotlenek (DMSO)] oraz w mieszaninach tych rozpuszczalników z wodą. Ze względu na słaby charakter hydrofilowy azometin, w szczególności **TPA-FI-C6** ze względu na obecność długich łańcuchów alkilowych, dodanie wody do roztworu związku w rozpuszczalniku organicznym powinno spowodować agregację **TPA-FI-H** oraz **TPA-FI-C6**. Stwierdzono, że badane związki wykazują bardzo słabą emisję przy niskich stężeniach w większości rozpuszczalników organicznych. Wzrost intensywności emisji obserwowano wraz ze zwiększeniem ilości wody w mieszaninie rozpuszczalnik organiczny/woda. W zakresie 50-90% wody w mieszaninie THF/woda roztwory wykazywały emisję światła o długości fali odpowiadającej barwie czerwonej (Rysunek 7).



Rysunek 7. A) Widma emisyjne roztworów **TPA-FI-C6** w mieszaninach THF/woda zawierające 100 % (■), 90 % (▲), 70 % (●), 50 % (◆), 20 % (○) i 10 % (□) THF. B) Względne wydajności kwantowe **TPA-FI-C6** zarejestrowane w mieszaninach THF (■), acetonitrylu (●) i DMSO (▲) z wodą przy różnych % objętościowych wody. Fotografia przedstawia fluorescencję roztworów **TPA-FI-C6** w mieszaninie DMSO/woda zawierających 0 (1), 10 (2), 30 (3), 50 (4), 80 (5) i 90 (6) % objętościowych wody w wyniku wzbudzenia roztworów promieniowaniem UV o długości fali 365 nm.

Otrzymane wyniki potwierdzają tworzenie się oddziaływań międzycząsteczkowych pod wpływem wody, które częściowo przywracają emisję rdzenia fluorenowego wygaszoną obecnością grup tiofenowych oraz wiązań iminowych.

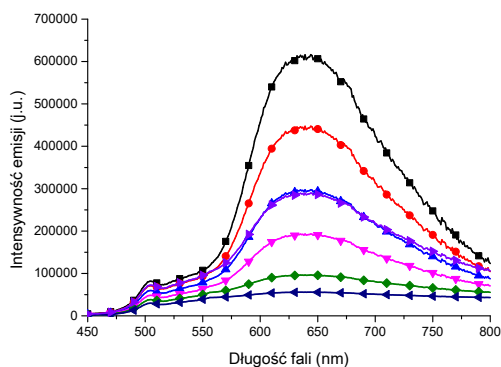
Jedną z najważniejszych właściwości fizykochemicznych jakie powinien wykazywać materiał elektrochromowy jest odwracalne elektrochemiczne utlenianie/redukcja z wyraźną zmianą koloru. Właściwości elektrochemiczne azometin zbadano metodą woltamperometrii cyklicznej na elektrodzie platynowej stosując TBA-PF₆ jako roztwór elektrolitu podstawowego. W przypadku azometiny **TPA-FI-C6**, w zależności od stosowanego rozpuszczalnika, na cyklicznych woltamogramach obserwowano jeden lub dwa piki w cyklu anodowym odpowiadające utlenianiu badanego związku (Rysunek 8A). Elektrotlenianie miało charakter odwracalny w ACN, dichlorometanie (DCM) oraz THF, w cyklu katodowym obserwowano jeden lub dwa piki odpowiadające redukcji wcześniej utlenionego związku. W części zarówno anodowej, jak i katodowej widoczne są również piki odpowiadające utlenianiu/redukcji ferrocenu, który stosowano jako wzorzec wewnętrzny.



Rysunek 8. A) Cykliczne woltamperogramy dla **TPA-FI-C6** zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1 M roztworach TBAPF₆ w acetonie (—), THF (—), ACN (—) i DCM (—) z szybkością zmiany potencjału nakładanego na elektrodę 100 mV/s skalibrowane względem ferrocenu ($E_o' = 0.40V$ vs. SCE w MeCN/TBAPF₆, $E_o' = 0.46V$ vs. SCE w CH₂Cl₂/TBAPF₆, $E_o' = 0.48V$ vs. SCE w acetonie/TBAPF₆ oraz $E_o' = 0.56V$ vs. SCE w THF/TBAPF₆).³² B) Widma absorpcyjne **TPA-FI-C6** zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ w DCM jako elektrolicie podstawowym po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■) 700 (●), 800 (▲), 900 (□) 1000 (◆) 1100 (◇) i -500 (*) mV vs. Ag/Ag⁺ przez 30 sekund na potencjał. Fotografia przedstawia stan neutralny (po lewej) oraz utleniony (po prawej) azometyny **TPA-FI-C6** w roztworze DCM.

W celu zbadania użyteczności fluoroforów jako materiałów elektrochromowych przeprowadzono badania spektroelektrochemiczne. Pomiar te wykonano stopniowo zwiększając potencjał elektrody i jednocześnie monitorując zmiany w widmach absorpcyjnych lub emisyjnych. Badane azometyny wykazują wyraźną zmianę koloru z żółtej na niebieską podczas elektrochemicznego utleniania (Rysunek 8B). Zmiany koloru śledzono za pomocą spektroskopii UV-Vis-NIR i stwierdzono, że podczas utleniania następuje zmniejszenie intensywności pasma absorpcji przy 443 nm i jednocześnie tworzą się dwa nowe pasma absorpcyjne: jedno przy 595 nm i drugie w zakresie bliskiej podczerwieni (~1375 nm). Obecność w roztworze podczas elektROUTLENIANIA tylko neutralnych i utlenionych indywiduów potwierdza wyraźny punkt izobestyczny przy 483 nm.

Ze względu na zaobserwowane właściwości fluorescencyjne oraz możliwość odwracalnego utleniania/redukcji otrzymanych związków zbadano także ich właściwości fluoroelektrochemiczne. Badania przeprowadzono w mieszaninie THF/woda w stosunku objętościowym 1:9 stosując chlorek potasu jako elektrolit podstawowy, ponieważ wykazywał on najlepszą przewodność w badaniach elektrochemicznych. Zaobserwowano, że wraz ze wzrostem potencjału od 0 do 1.2V następowało zmniejszanie się intensywności pasma emisji przy 640 nm (Rysunek 9).

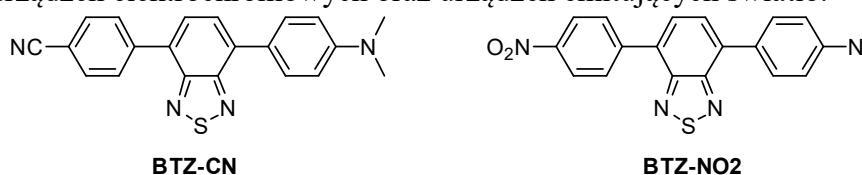


Rysunek 9. Zmiany fluorescencji TPA-FI-C6 w 0.1M roztworze KCl w mieszaninie THF/woda (1:9 v/v) jako elektrolicie podstawowym otrzymane w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 430 nm po przyłożeniu potencjału 0 (■), 900 (●), 1000 (▲), 1100 (▼), 1200 (◆), 1300 (◄) mV oraz -1000 (►) mV przez 60 sekund.

Zastosowanie strategii wykorzystania oddziaływań supramolekularnych w celu zwiększenia fluorescencji cienkich filmów azometin jest bardzo interesujące ze względu na możliwość poprawy wydajności urządzeń emitujących światło opartych na związkach tego typu.

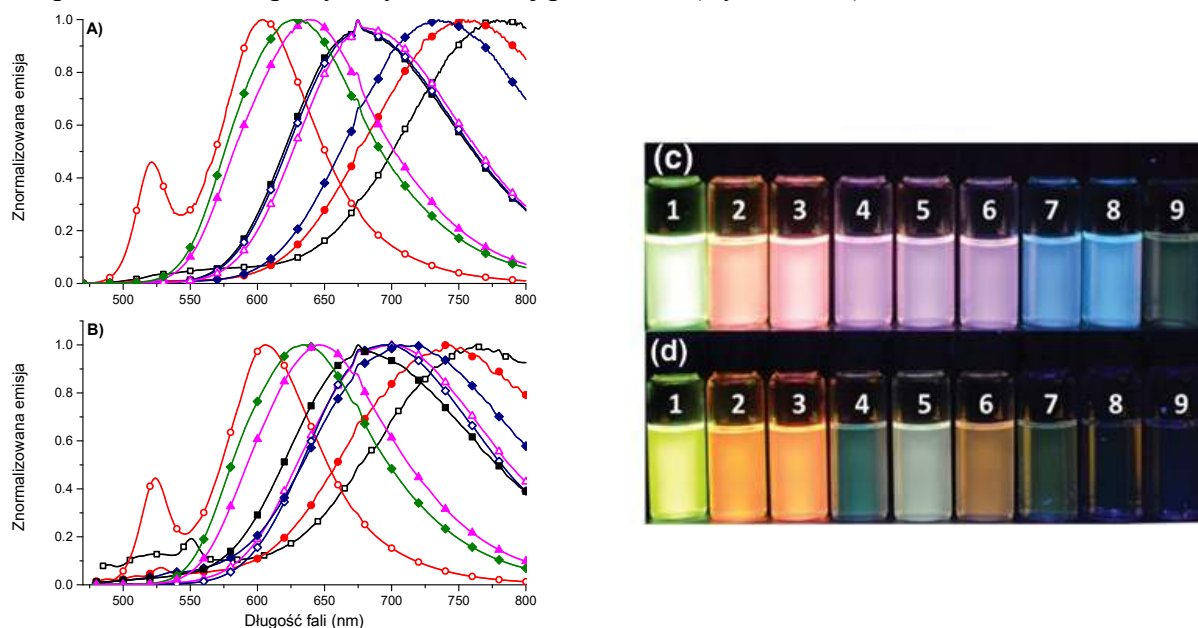
Kolejną grupą związków często wykorzystywaną w projektowaniu materiałów do zastosowań w elektronice są pochodne benzotiadiazolu. Benzotiadiazol (BTZ) wykazuje charakter elektronoakceptorowy i ze względu na to posiada interesujące właściwości optoelektroniczne, które mogą być wzmocnione, gdy jednostka BTZ znajduje się pomiędzy dwoma podstawnikami elektronodonorowymi. Powstałe w ten sposób ugrupowanie donor-akceptor-donor (D-A-D) powoduje, że pochodne BTZ wykazują zarówno właściwości optyczne, jak i elektrochemiczne, które sprawiają, że związki tego typu są idealnymi kandydatami do zastosowań jako funkcjonalne materiały w elektronice. Związki donorowo-akceptorowe tzw. *push-pull* najczęściej wykazują właściwości solwatochromowe, które są wynikiem oddziaływań międzycząsteczkowych pomiędzy cząsteczkami fluoroforu i cząsteczkami rozpuszczalnika.^{33, 34} Oddziaływania te silnie wpływają na cechy fotofizyczne roztworów, takie jak właściwości absorpcyjne i emisyjne, wydajność kwantowa luminescencji oraz czas życia stanu wzbudzonego. Efekt solwatochromowy może występować w wyniku zmian polarności rozpuszczalnika, lepkości, współczynnika załamania światła lub innych parametrów.³⁵

Otrzymano i scharakteryzowano związki zawierające grupę nitylową (BTZ-CN) oraz nitrową (BTZ-NO₂) (Rysunek 10) w celu lepszego poznania wpływu grup elektronoakceptorowych na właściwości fotofizyczne związków typu *push-pull* zawierających grupę benzotiadiazolową połączoną z elektronodonorowym podstawnikiem *N,N*-dimetyloaminowym [H2]. Zbadano także ich użyteczność jako funkcjonalnych materiałów w konstrukcji urządzeń elektrochromowych oraz urządzeń emitujących światło.



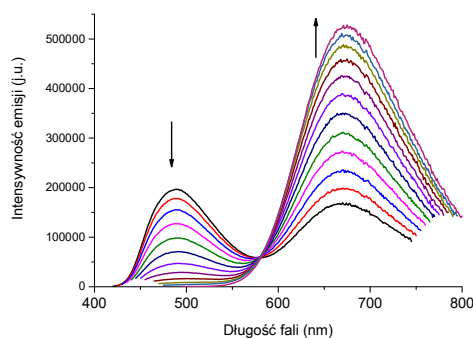
Rysunek 10. Związki typu *push-pull*.

W celu zbadania wpływu rozpuszczalnika na właściwości spektroskopowe otrzymanych fluoroforów zarejestrowano elektronowe widma absorpcyjne oraz widma emisyjne w rozpuszczalnikach aprotycznych o różnej polarności (Rysunek 11).



Rysunek 11. Znormalizowane widma emisyjne **BTZ-CN** (a) i **BTZ-NO2** (b) zarejestrowane w DCM (■), DMSO (□), ACN (●), heksanie (○), acetonie (◆), octanie etylu (◇), eterze dietylowym (▲), THF (△), toluenie (♦) po wzbudzeniu długością fali odpowiadającą maksimum absorpcji. Po prawej: Fotografia przedstawiająca fluorescencję **BTZ-CN** (c) i **BTZ-NO2** (d) w heksanie (1), toluenie (2), eterze dietylowym (3), DCM (4), octanie etylu (5), THF (6), acetonie (7), ACN (8) i DMSO (9) po wzbudzeniu lampą UV o długości fali 360 nm.

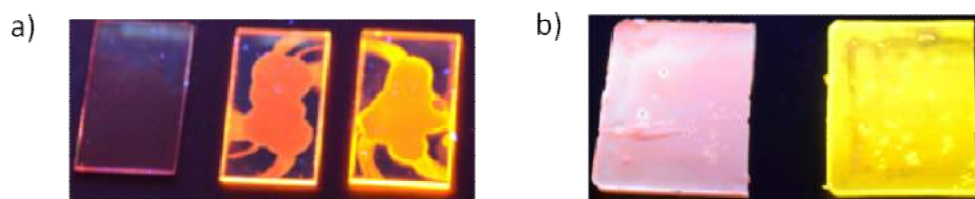
Stwierdzono, że maksima absorpcji są nieznacznie przesunięte w zależności od rozpuszczalnika o 10 nm (475 cm^{-1}) dla **BTZ-CN** i o 15 nm (685 cm^{-1}) w przypadku **BTZ-NO2**. Z kolei maksima emisji fluoroforów są znacząco przesunięte w zależności od polarności rozpuszczalnika – maksima emisji **BTZ-CN** są przesunięte o 175 nm (3710 cm^{-1}), a **BTZ-NO2** o 160 nm (3455 cm^{-1}). Wpływ rozpuszczalnika na kolor emisji roztworów przedstawia Rysunek 11. Zaobserwowano, że barwa emisji roztworów jest zależna od położenia maksimum emisji dwóch pasm emisyjnych, jednego przy długościach fali poniżej 500 nm oraz drugiego powyżej 500 nm, a także ich intensywności i zmienia się wraz ze zmianą długości fali wzbudzenia (Rysunek 12).



Rysunek 12. Widma emisyjne **BTZ-CN** zarejestrowane w DCM w wyniku wzbudzenia roztworu długościami fali w zakresie od 380 do 450 nm.

Wydajności kwantowe luminescencji badanych fluoroforów w różnych rozpuszczalnikach zmierzono za pomocą sfery całkującej, która pozwala na pomiar bezwzględnej wydajności kwantowej poprzez pomiar ilości fotonów wyemitowanych oraz zaabsorbowanych. Pomiar za pomocą sfery całkującej nie wymaga zastosowania wzorców fluorescencyjnych.³⁶ W celu potwierdzenia poprawności otrzymanych wyników przed pomiarami wydajności kwantowych badanych związków zmierzono wydajność kwantową roztworu antracenu w etanolu ($\Phi_{fl.} = 0.28$).³⁷ Stwierdzono, że wydajności kwantowe fluorescencji w przypadku obu związków maleją wraz ze wzrostem polarności rozpuszczalnika. Otrzymane wartości były zbliżone w przypadku roztworów w heksanie, toluenie, eterze dietylowym i DCM, natomiast wydajność kwantowa roztworów związków w acetonie, ACN i DMSO gwałtownie zmniejszała się.

Ze względu na zainteresowanie zastosowaniem badanych fluoroforów jako aktywnych materiałów w urządzeniach emitujących światło przeprowadzono badania ich właściwości fluorescencyjnych w ciele stałym. Stwierdzono, że cienkie filmy związków na skutek wygaszania koncentracyjnego nie wykazują właściwości emisyjnych. Aby zredukować ten efekt fluorofory enkapsulowano w matrycach poli(metakrylanu metylu) (PMMA) w różnych stosunkach wagowych fluoroforu do PMMA (Rysunek 13a). Stwierdzono, że intensywność emisji fluoroforu jest wyższa przy mniejszych ilościach fluoroforu w matrycy PMMA.

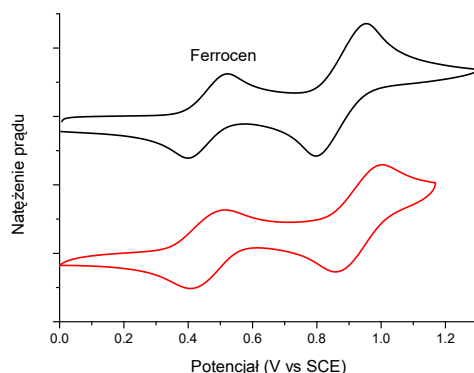


Rysunek 13. A) Fotografia przedstawiająca emisję cienkich filmów **BTZ-NO2** w matrycy PMMA w stosunku wagowym fluorofor : PMMA 1:0, 1:10 i 1:100 (od lewej do prawej) w wyniku naświetlania lampą UV o długości fali 365 nm B) Fotografia przedstawiająca emisję **BTZ-CN** (po prawej) oraz **BTZ-NO2** (po lewej) w matrycy PDMS (0.1% związku PDMS) w wyniku naświetlania lampą UV o długości fali 365 nm.

Silną emisję zaobserwowano także po umieszczeniu fluoroforu w matrycy poli(dimetylosiloksanu) (Rysunek 13b). W tym przypadku otrzymano elastyczny materiał o wymiarach 5 cm × 5 cm, który nie tracił właściwości emisyjnych podczas wielokrotnego zginania i rozciągania.

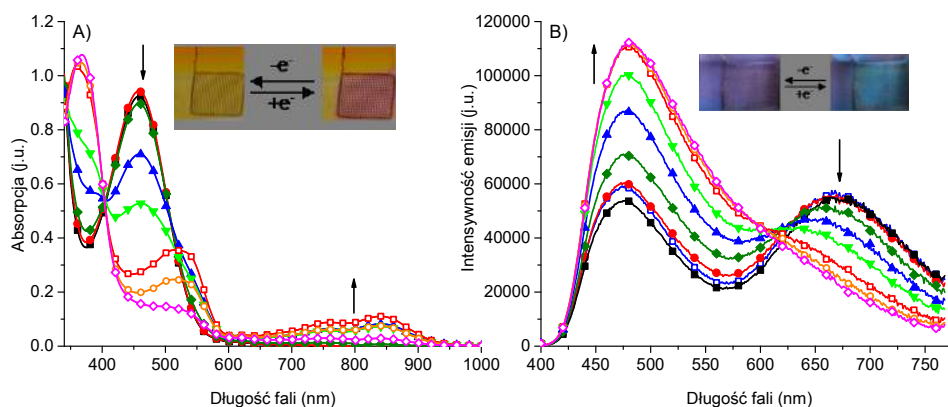
Aby stwierdzić czy otrzymane fluorofory mogą być odwracalnie elektrootleniane przeprowadzono badania elektrochemiczne i stwierdzono, że w przypadku obu związków zachodzi proces odwracalnego elektrochemicznego utleniania/redukcji. Potencjały utleniania (E^0) określono stosując ferrocen jako wzorzec wewnętrzny i wynoszą one +875 i +930 mV vs. SCE odpowiednio dla **BTZ-CN** i **BTZ-NO2**. W cyklu katodowym zaobserwowano piki przy wartościach potencjału +800 i +860 mV odpowiednio dla **BTZ-CN** i **BTZ-NO2** odpowiadające redukcji wcześniej utlenionego związku. Różnica w potencjałach utleniania/redukcji wynika z różnej siły elektroakceptorowych grup CN i NO₂. Ze względu na słabsze właściwości elektroakceptorowe grupy nitrylowej, elektronodonorowy efekt grupy aminowej jest silniejszy w przypadku związku **BTZ-CN** w porównaniu do **BTZ-NO2**,

co skutkuje niższą wartością potencjału utleniania **BTZ-CN**. W części zarówno anodowej, jak i katodowej widoczne są również piki odpowiadające utlenianiu/redukcji ferrocenu.



Rysunek 14. Cykliczne voltamperogramy dla **BTZ-CN** (czarna) oraz **BTZ-NO₂** (czerwona) zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ w DCM jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału nakładanego na elektrodę 100 mV/s, stosując ferrocen jako wzorzec wewnętrzny.

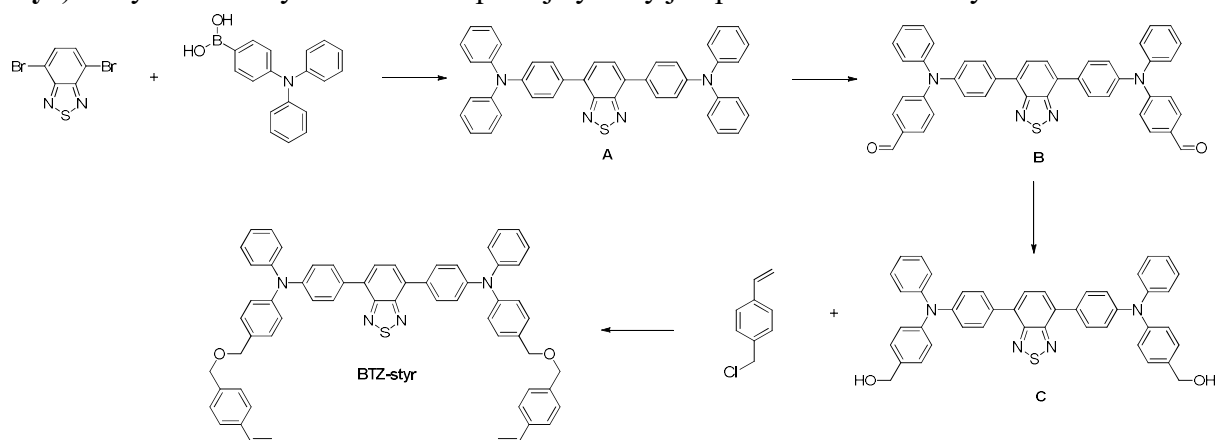
Badania spektroelektrochemiczne **BTZ-CN** wykazały, że wraz ze wzrostem potencjału maleje pasmo absorpcji przy 455 nm i jednocześnie tworzą się nowe pasma absorpcyjne z maksimum przy długościach fali 365, 525, 760 oraz 840 nm (Rysunek 15A). Punkt izobestyczny przy 405 nm potwierdza, że w roztworze znajdują się tylko indywiduala neutralne i utlenione, czyli podczas elektrochemicznego utleniania/redukcji nie zachodzą żadne procesy uboczne. Jednocześnie zaobserwowano zmianę koloru roztworu z żółtej na fioletkolorózowy. Cząsteczki powracały do stanu neutralnego po przyłożeniu ujemnego potencjału o niskiej wartości. W wyniku stopniowego zwiększania potencjału dodatniego zmieniają się również właściwości emisyjne roztworów. Stwierdzono, że kolor emisji zmienia się z fioletowej na niebieską w wyniku elektROUTLENIA związku (Rysunek 15B).



Rysunek 15. A) Widma absorpcyjne **BTZ-CN** zarejestrowane w 0.1M roztworze TBAPF₆ w DCM po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), 700 (●), 800 (◆), 900 (▲), 1000 (▼), 1100 (□), 1200 (○) i 1300 (◇) mV vs. Ag/Ag⁺ przez 30 sekund na potencjał. B) Widma emisyjne **BTZ-CN** otrzymane w wyniku wzbudzenia promieniowaniem o długości fali 390 nm po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), 700 (●), 800 (◆), 900 (▲), 1000 (▼), 1100 (□), 1200 (○), 1300 (◇) i -1000 (□) mV vs. Ag/Ag⁺ przez 30 sekund na potencjał.

Konstrukcja sprawnie działających urządzeń elektrochromowych opartych na związkach, które są rozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych, daje możliwość ich łatwego przetwarzania, ale jest utrudniona ze względu na to, że związki te mogą rozpuszczać się także w żelu elektrolitycznym. Najprostszym sposobem otrzymania nierozpuszczalnych cienkich filmów do konstrukcji tego typu urządzeń jest polimeryzacja dobrze rozpuszczalnych monomerów na powierzchni elektrody pracującej. Jedną z metod polimeryzacji na powierzchni elektrody jest polimeryzacja termiczna, która nie wymaga fotoinicjatorów ani żadnych dodatkowych reagentów na etapie inicjacji.³⁸ Zgodnie z mechanizmem zaproponowanym przez Mayo³⁹ etap inicjacji reakcji polimeryzacji termicznej związków zawierających grupy styrenowe polega na spontanicznym tworzeniu rodników, które w reakcji łańcuchowej tworzą polimer. Polimeryzacja termiczna jest najlepszym sposobem polimeryzacji na powierzchni elektrody w przypadku, gdy produkty uboczne pochodzące z np. fotoinicjatora mogłyby zakłócać pracę urządzenia i jest bardzo często stosowana w tworzeniu warstw stosowanych w konstrukcji urządzeń emitujących światło.^{40, 41}

Bazując na podstawie wyników otrzymanych wcześniej [H1, H2] zaprojektowano monomer ulegający polimeryzacji termicznej. W wyniku połączenia silnie luminescencyjnego, wykazującego właściwości solwatochromowe BTZ z obszerną grupą trifenyloaminową zapewniającą emisję indukowaną agregacją zaprojektowano i otrzymano związek wykazujący silne właściwości emisyjne zarówno w roztworze jak i ciele stałym [H3]. Monomer zawierający dwie grupy styrenowe oraz jednostkę benzotiadiazolową (**BTZ-styr**) otrzymano w wyniku czteroetapowej syntezy jak przedstawiono na Rysunku 16.

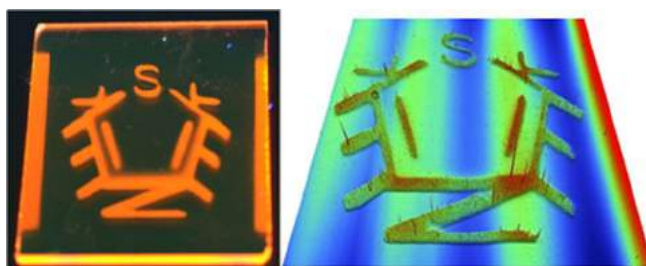


Rysunek 16. Schemat syntezy monomeru **BTZ-styr**.

W pierwszym etapie syntezy w wyniku katalizowanej kompleksami palladu reakcji sprzęgania Suzuki-Miyaura donorowa grupa trifenyloaminowa została połączona z grupą BTZ prowadząc do utworzenia związku **A**. Otrzymano w ten sposób ugrupowanie typu donor-akceptor-donor (D-A-D) wykazujące właściwości solwatochromowe oraz wysoką luminescencję w różnych rozpuszczalnikach organicznych.^{42, 43} W kolejnym etapie syntezy związek **A** poddano reakcji Vilsmeier-Haack otrzymując dialdehyd **B**, który następnie został zredukowany za pomocą NaBH_4 do pochodnej **C**. Ostatni etap syntezy polegał na reakcji związku **C** z 1-chlorometylo-4-winylobenzenem, w wyniku której otrzymano monomer **BTZ-styr**. Obecność grup styrenowych pozwala na termiczną polimeryzację monomeru na

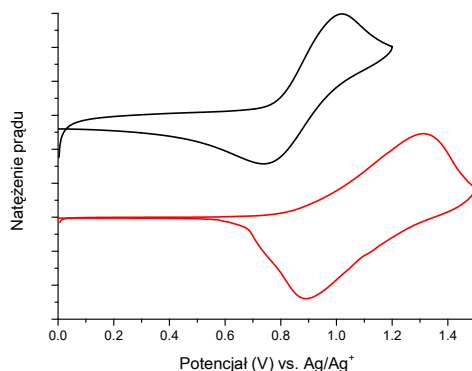
powierzchni podłoża i otrzymanie elektrochromowego i silnie fluorescencyjnego cienkiego filmu.

W celu znalezienia odpowiedniej temperatury polimeryzacji dokonano charakterystyki termicznej **BTZ-styr**. Badania obejmowały analizę termogravimetryczną (TGA) oraz skaningową kalorymetrię różnicową (DSC). Stwierdzono, że związek wykazuje wysoką stabilność termiczną. W zakresie do 200°C nastąpił tylko 4% ubytek masy. Niewielki ubytek masy (~1.5%) w temperaturze 100°C jest związany z utratą wody z próbki. Z kolei krzywa DSC charakteryzuje się egzotermicznym pikiem przy 115°C, który można przypisać procesowi termicznej polimeryzacji **BTZ-styr**. W celu otrzymania cienkiego filmu **poly(BTZ-styr)** roztwór monomeru w DCM napyłono na powierzchnię podłoża (szkła lub szkła pokrytego tlenkiem indowo-cynowym ITO) i ogrzewano w komorze rękawicowej w temperaturze 120°C przez 1 godzinę. Następnie podłoże przemyto DCM w celu usunięcia ewentualnych nieprzereagowanych monomerów i oligomerów. Polimeryzacja termiczna pochodnych styrenowych powoduje kurczenie się warstwy monomeru naniesionej na podłoże, co może prowadzić do powstawania pęknięć w cienkim filmie. W celu określenia stopnia kontrakcji warstwy wykonano za pomocą profilometru pomiary grubości warstwy przed i po polimeryzacji. Stwierdzono, że grubość warstwy monomeru przed polimeryzacją wynosiła 500 nm i w wyniku polimeryzacji zmalała o 15% (do 425 nm). Poprzez napylenie z użyciem szablonu na powierzchnię szkła roztworu **BTZ-styr** w DCM i następnie polimeryzację otrzymano fluorescencyjne logo, które zobrazowano za pomocą profilometru otrzymując mapę 3D (Rysunek 17).



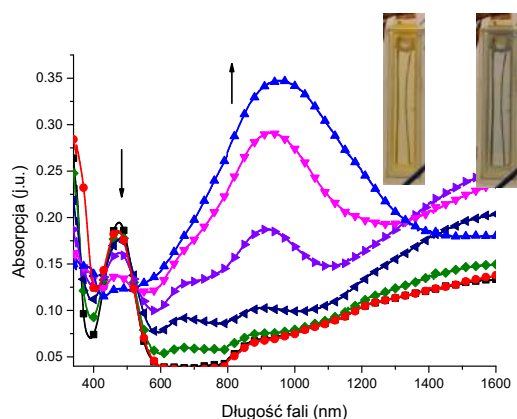
Rysunek 17. Po lewej: Fotografia przedstawiająca fluorescencyjne logo wykonane z **poly(BTZ-styr)** na powierzchni szkła; zdjęcie wykonane w świetle UV (365 nm). Po prawej: mapa 3D otrzymana w wyniku skanowania obszaru o wymiarach 18 mm × 20 mm × 4.5 mm.

Zbadano właściwości elektrochemiczne zarówno monomeru **BTZ-styr** w roztworze jak i polimeru **poly(BTZ-styr)** w cienkim filmie (Rysunek 18). Stwierdzono, że monomer ulega odwracalnemu elektrochemicznemu utlenianiu/redukcji przy potencjale formalnym utleniania +880 mV i odwracalność tego procesu jest zachowana gdy jest on spolimeryzowany na powierzchni szkła pokrytego warstwą tlenku indowo-cynowego (ITO). Formalny potencjał utleniania dla polimeru jest bardziej dodatni (1100 mV) od potencjału utleniania monomeru.



Rysunek 18. Cykliczne woltamperogramy dla **BTZ-styr** (czarny) oraz **poly(BTZ-styr)** (czerwony) zarejestrowane na elektrodzie Pt w 0.1M w bezwodnym i beztlenowym roztworze TBAPF₆ w DCM z szybkością zmiany potencjału elektrody badanej 100 mV/s.

W celu śledzenia zmian koloru podczas procesu utleniania wykonano badania spektroelektrochemiczne monomeru **BTZ-styr** w roztworze oraz polimeru **poly(BTZ-styr)** osadzonego na powierzchni ITO wykonano (Rysunek 19). Cienki film **poly(BTZ-styr)** w stanie neutralnym wykazuje pasmo absorpcji przy 475 nm, które jest przesunięte batochromowo o 15 nm w porównaniu do pasma absorpcji monomeru **BTZ-styr**.

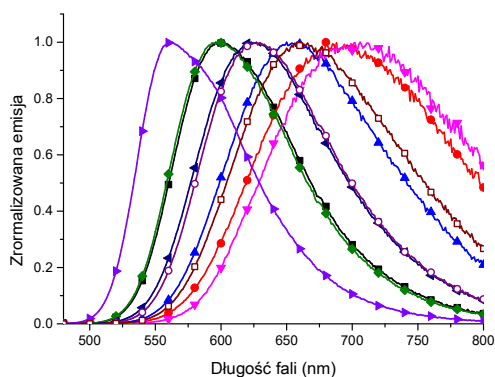


Rysunek 19. Widma absorpcyjne **poly(BTZ-styr)** osadzonego na elektrodzie ITO mierzone w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym po przyłożeniu potencjału 0 (■), 800 (◆), 900 (◄), 1000 (►), 1100 (▼), 1200 (▲) i -500 (●) mV przez 30 sekund na potencjał. Fotografia przedstawia polimer **poly(BTZ-styr)** w stanie neutralnym (po lewej) i utlenionym (po prawej).

W przypadku **poly(BTZ-styr)** osadzonego na ITO wraz ze wzrostem potencjału pasmo absorpcji z maksimum przy 475 nm maleje i jednocześnie tworzy się nowe, szerokie pasmo absorpcji w rejonie bliskiej podczerwieni z maksimum przy 950 nm, co odpowiada zmianie koloru z żółtej na szarą. Obserwowana barwa szara wynikała z faktu, że stan utleniony **poly(BTZ-styr)** charakteryzuje się bardzo szerokim pasmem absorpcji wchodzącym częściowo w zakres widzialny. Po przyłożeniu potencjału ujemnego (-500 mV) i neutralizacji stanu utlenionego następowało odtworzenie widma początkowo obserwowanego dla stanu neutralnego i zmiana koloru z szarej na żółtą. Zmiany absorpcji pomiędzy zakresem widzialnym i bliskiej podczerwieni podczas procesu elektrochemicznego są szczególnie ważne w przypadku materiałów do konstrukcji okien elektrochromowych. Ze względu na

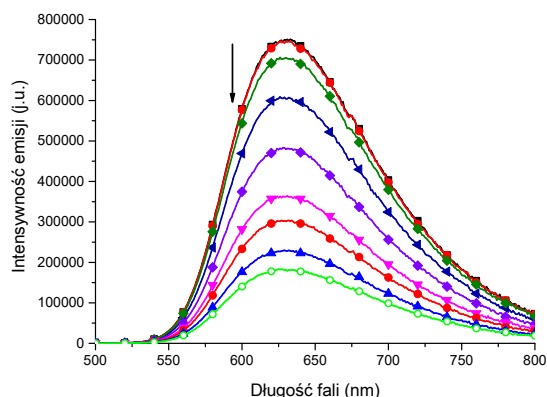
silną absorpcję w rejonie widzialnym i bliskiej podczerwieni w różnych stanach redoks otrzymany związek jest interesującym materiałem do zastosowań w tego typu urządzeniach.

Właściwości fluorescencyjne **BTZ-styr** zostały zbadane w dziewięciu różnych rozpuszczalnikach o zróżnicowanej polarności w celu określenia właściwości solwatochromowych. Stwierdzono, że fluorofor w niepolarnych rozpuszczalnikach, takich jak heksan wykazuje emisję światła odpowiadającego barwie zielonej i kolor emisji zmienia się poprzez żółty w toluenie i różowy w DCM do niebieskiego w polarnym ACN i DMSO (Rysunek 20). Wartości wydajności kwantowej luminescencji również były uzależnione od rodzaju rozpuszczalnika. W rozpuszczalnikach niepolarnych obserwowano wysokie wartości bezwzględnej wydajności kwantowej (np. > 80% w heksanie) i ze wzrostem polarności rozpuszczalnika wartość ta malała.



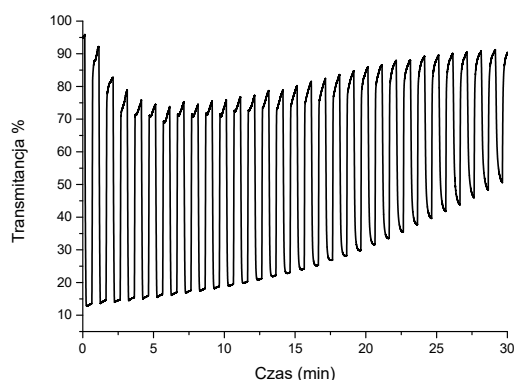
Rysunek 20. Znormalizowane widma emisyjne **BTZ-styr** w heksanie (▶), eterze dietylowym (◆), toluenie (■), octanie etylu (◄), THF (○), DCM (▲), acetonie (□), ACN (●) i DMSO (▼) oraz fotografia przedstawiająca fluorescencję **BTZ-styr** w heksanie, eterze dietylowym, toluenie, octanie etylu, THF, DCM, acetonie, ACN i DMSO (od prawej do lewej).

Wykonano także pomiary zależności intensywności emisji od przyłożonego potencjału dla **BTZ-styr** w roztworze oraz **poly(BTZ-styr)** w ciele stałym. Fluorofory wzbudzano promieniowaniem o długości fali 460 nm i monitorowano zmiany fluorescencji w zależności od potencjału. Jak widać na Rysunku 21 intensywność fluorescencji cienkiego filmu **poly(BTZ-styr)** maleje wraz ze wzrostem przyłożonego napięcia.



Rysunek 21. Widma emisyjne **poly(BTZ-styr)** w bezwodnym i beztlenowym 0.1M roztworze TBAPF₆ w DCM jako elektrolicie podstawowym otrzymane w wyniku wzbudzenia próbki długością fali 460 nm po przyłożeniu potencjału 0 (■), 700 (□), 800 (◆), 900 (◀), 1000 (▶), 1100 (▼), 1200 (▲), 1300 (○) i -500 (●) mV przez 30 sekund na potencjał.

Ze względu na interesujące właściwości elektrochromowe i luminescencyjne **poly(BTZ-styr)** obserwowane w ciele stałym skonstruowano urządzenie jednocześnie elektrochromowe i emisyjne. W tym celu na powierzchnię ITO naniesiono warstwę monomeru **BTZ-styr**, który następnie spolimeryzowano otrzymując nierozpuszczalny cienki film **poly(BTZ-styr)**. Otrzymany w ten sposób materiał wykorzystano jako anodę, którą złożyono z żelazem elektroaktywnym i drugą płytką szklaną pokrytą ITO pełniącą rolę katody. Zaprojektowane w ten sposób urządzenie zmienia kolor z żółtego na szary (Rysunek 22) i jednocześnie wykazuje silną emisję, która ulega wygaszeniu po utlenieniu warstwy elektroaktywnej.

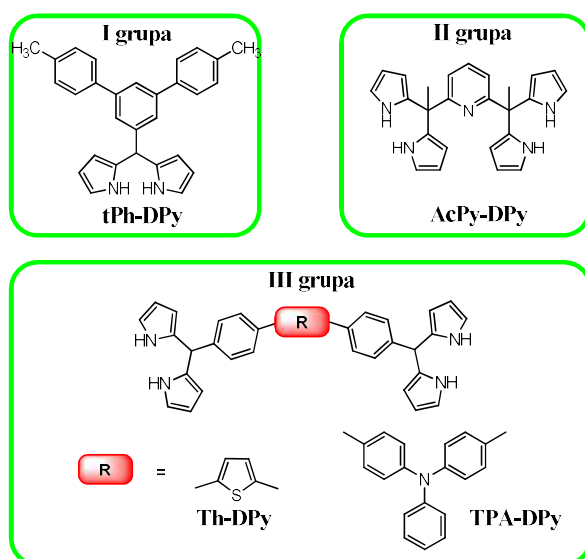


Rysunek 22. Fotografia przedstawiająca urządzenie elektrochromowe w stanie neutralnym (po lewej), utlenionym (w środku) i neutralnym w świetle UV (po prawej) zawierające **poly(BTZ-styr)** jako warstwę aktywną oraz zmiany w transmittancji urządzenia monitorowane przy długości fali 790 nm w funkcji czasu. Potencjał zmieniano pomiędzy +3200 mV -1000 mV co 30 sekund.

Skonstruowane urządzenie wykazywało ~70% kontrast elektrochromowy przy długości fali 790 nm. Po 30 minutach pracy urządzenia z 30 sekundowymi odstępami pomiędzy zmianami przyłożonego potencjału (30 cykli utleniania/redukcji) stwierdzono jedynie nieznaczny degradację warstwy aktywnej.

Inną metodą tworzenia nierozpuszczalnych warstw polimerów na podłożu jest elektropolimeryzacja. Metoda ta wymaga monomerów o dobrej rozpuszczalności, a cienka warstwa jest tworzona *in situ* na powierzchni elektrody badanej, prowadząc do powstania filmu charakteryzującego się dobrą adhezją i kontaktem elektrycznym.⁴⁴ W zależności od rodzaju grupy funkcyjnej w związku, który ulega elektropolimeryzacji (np. tiofen, pirol, trifenyloamina lub grupy winylowe) możliwa jest utleniająca lub redukująca elektropolimeryzacja.⁴⁵⁻⁴⁸ Jednym z interesujących polimerów przewodzących jest polipirol, który jest stosowany w konstrukcji sensorów,⁴⁹ baterii,⁵⁰ kondensatorów,⁵¹ urządzeń do ekranowania elektromagnetycznego⁵² oraz do powlekania tkanin.⁵³ Znanych jest wiele różnych mechanizmów elektropolimeryzacji w zależności od ich warunków, takich jak: rozpuszczalnik, pH, temperatura czy zastosowany elektrolit podstawowy.⁵⁴

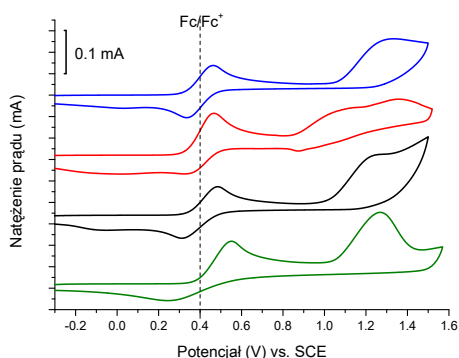
Biorąc pod uwagę zdolność pirolu do elektropolimeryzacji zaprojektowano i zsyntetyzowano monomery zawierające grupy dipirometanowe będące prekursorami polimerów elektrochromowych [H4]. W celu sprawdzenia wpływu struktury monomeru na proces elektropolimeryzacji oraz trwałość i właściwości elektrochromowe utworzonej warstwy polimeru zaprojektowano i otrzymano trzy różne rodzaje monomerów: zawierający jedną grupę dipirometanową (**tPh-DPy**), dwie grupy dipirometanowe (**AcPy-DPy**) oraz dwie grupy dipirometanowe i różne jednostki elektrochromowe (**Th-DPy** i **TPA-DPy**) (Rysunek 23).



Rysunek 23. Struktury monomerów zawierających grupy dipirometanowe.

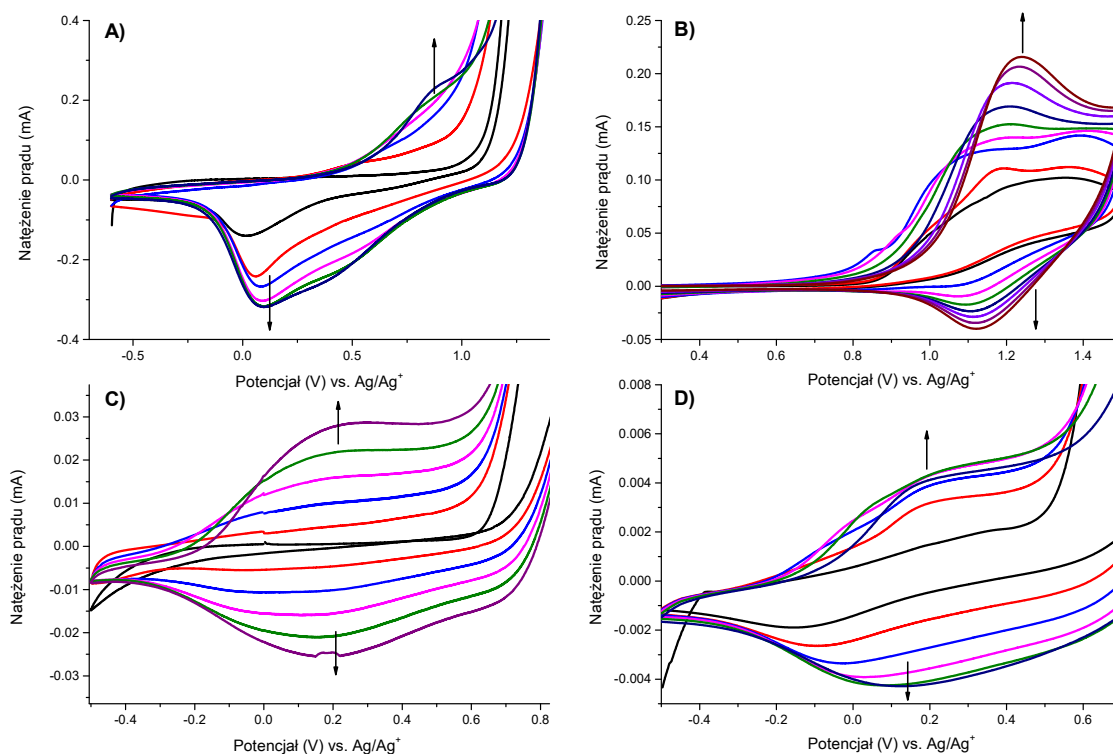
Związki scharakteryzowano metodami spektroskopowymi oraz za pomocą rentgenografii strukturalnej (monomer **AcPy-DPy** i dialdehydy będące prekursorami monomerów **Th-DPy** i **TPA-DPy**). Właściwości redoks otrzymanych monomerów badano w 0.1M roztworach acetonitrylowych TBAPF_6 jako elektrolicie podstawowym. Stwierdzono, że wszystkie monomery w zakresie potencjałów -250 – +1600 mV ulegają nieodwracalnemu

procesowi utleniania elektrochemicznego (Rysunek 24). W części zarówno anodowej, jak i katodowej widoczne są również piki odpowiadające utlenianiu/redukcji ferrocenu, który stosowano jako wzorec wewnętrzny.



Rysunek 24. Cykliczne voltamperogramy dla monomerów **Th-DPy** (niebieski), **TPA-DPy** (czerwony), **tPh-DPy** (czarny) i **AcPy-DPy** (zielony) zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału nakładanego na elektrodę 100 mV/s w obecności ferrocenu jako wzorca wewnętrznego (E° Fc/Fc⁺ = 0.40 V vs. SCE w 0.1M roztworze TBAPF₆ w CH₃CN).⁵⁵

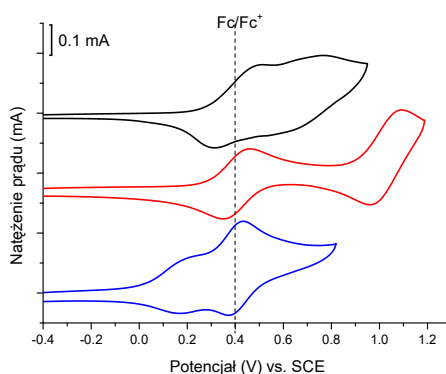
Interesującym zjawiskiem jest pojawienie się nowego, odwracalnego piku utleniania/redukcji w cyklu anodowym i katodowym. Intensywność prądowa tego piku rośnie wraz z liczbą cykli, co wskazuje na tworzenie się i zwiększanie grubości warstwy polimeru na powierzchni elektrody (Rysunek 25).



Rysunek 25. Kolejne cykle elektrochemiczne A) monomer **Th-DPy**; B) monomer **TPA-DPy**; C) monomer **tPh-DPy** (cykl: 1 (—), 10 (—), 20 (—), 30 (—), 40 (—), 50 (—)); D) monomer **AcPy-DPy** (cykl: 1 (—), 20 (—), 40 (—), 60 (—), 80 (—), 100 (—)) zarejestrowane 0.1M roztworze TBAPF₆ w ACN

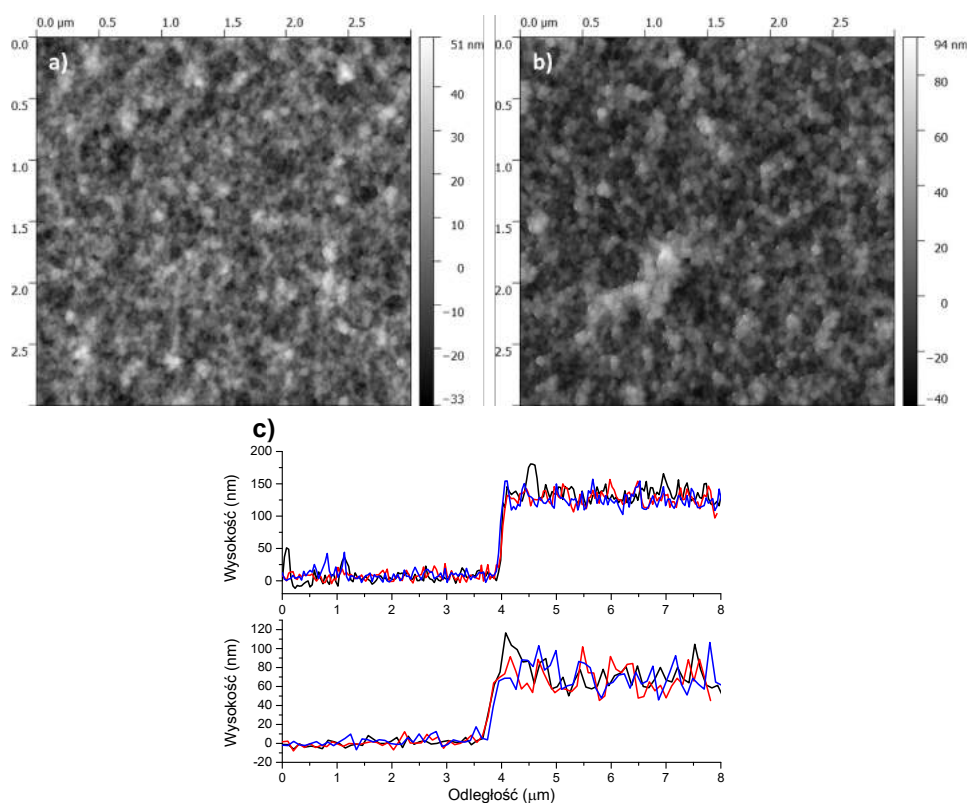
jako elektrolicie podstawowym na Pt elektrodzie pracującej przy szybkości zmiany potencjału elektrody badanej 100 mV/s.

W zależności od budowy polimeryzowanych monomerów, aby otrzymać widoczny gołym okiem cienki film na powierzchni elektrody wymagana była różna liczba cykli elektrochemicznych (10 cykli dla monomerów **Th-DPy** i **TPA-DPy**, 50 dla **tPh-DPy** i 100 dla **AcPy-DPy**). Monomery **Th-DPy** i **TPA-DPy** zawierają w swej strukturze cztery pierścienie pirolowe i tworzą bardziej usieciowane filmy, które wykazują lepszą adhezję do powierzchni elektrody, niż polimer otrzymany w wyniku elektropolimeryzacji **tPh-DPy**. Ze względu na mniejszą adhezję **poly-tPh-DPy** częściowo odwarstwia się od powierzchni elektrody i w konsekwencji do otrzymania cienkiego filmu na powierzchni wymagana jest większa liczba cykli elektrochemicznych. **Poly-AcPy-DPy** jest nietrwały i odwarstwia się z powierzchni elektrody w trakcie jednego cyklu elektrochemicznego w elektrolicie podstawowym nie zawierającym monomeru, natomiast polimery **poly-Th-DPy**, **poly-TPA-DPy** i **poly-tPh-DPy** ulegają odwracalnemu procesowi elektrochemicznego utleniania/redukcji (Rysunek 26).



Rysunek 26. Cykliczne voltamperogramy dla polimerów **poly-Th-DPy** (czarny), **poly-TPA-DPy** (czerwony) i **poly-tPh-DPy** (niebieski) zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału na elektrodzie badanej 100 mV/s w obecności ferrocenu jako wzorca wewnętrznego ($E^{\circ}_{Fc/Fc^+} = 0.40$ V vs. SCE w 0.1M roztworze TBAPF₆ w CH₃CN).⁵⁵

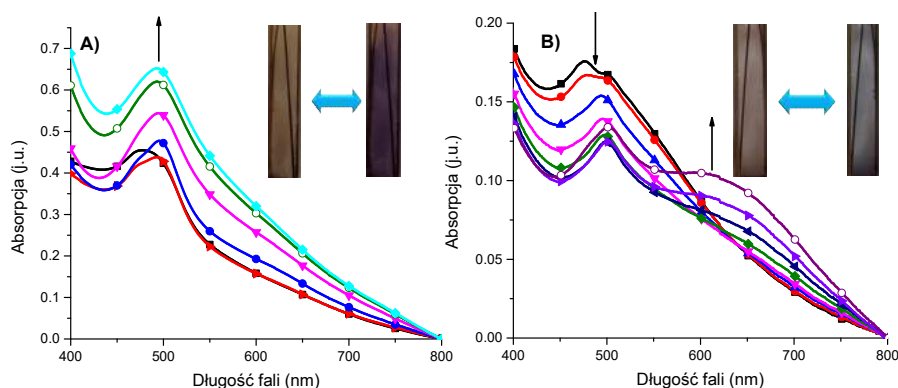
Morfologię powierzchni cienkich filmów **poly-Th-DPy** i **poly-TPA-DPy** scharakteryzowano za pomocą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) oraz mikroskopii sił atomowych (AFM). Stwierdzono, że otrzymane filmy są homogeniczne, jednolite, bez pęknięć i dziur, a kształty tworzących je cząstek są w przeważającej mierze sferyczne o średnicy ~0.06 μm dla **poly-Th-DPy** i ~0.1 μm dla **poly-TPA-DPy** (Rysunek 27). Różnice w rozmiarach cząstek wynikają z różnej struktury przestrzennej monomerów. Pomiar grubości warstwy polimeru przeprowadzono za pomocą AFM stosując metodą zarysowania.



Rysunek 27. Zdjęcia AFM obszaru o wymiarach $3 \mu\text{m} \times 3 \mu\text{m}$ polimerów (a) **poly-Th-DPy** i (b) **poly-TPA-DPy** oraz (c) profile przekrojów cienkich filmów **poly-Th-DPy** (na górze) i **poly-TPA-DPy** (na dole) mierzone w trzech różnych miejscach próbki.

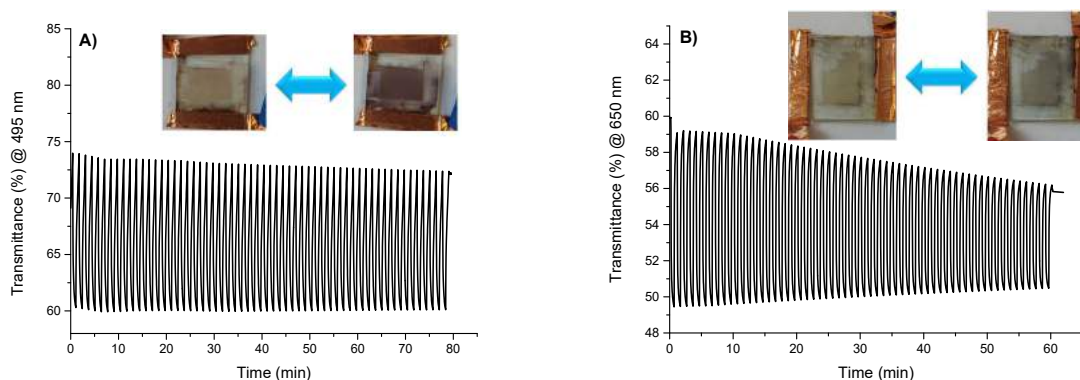
Średnia grubość warstwy wynosiła 115 nm i 70 nm odpowiednio dla **poly-TPA-DPy** i **poly-Th-DPy**. Elektropolimeryzacja monomerów **TPA-DPy** i **Th-DPy** przebiegała przy takim samym stężeniu i przez taki sam czas, w związku z tym większa grubość warstwy **poly-Th-DPy** w porównaniu z **poly-TPA-DPy** najprawdopodobniej wynika z faktu, że monomer **Th-DPy** łatwiej ulega elektropolimeryzacji, niż monomer **TPA-DPy** i w konsekwencji w takich samych warunkach eksperymentalnych otrzymuje się grubszą warstwę polimeru na elektrodzie ITO.

Zmiany koloru podczas elektrochemicznego utleniania i redukcji polimerów **poly-Th-DPy** i **poly-TPA-DPy** silnie zależą od rodzaju rdzenia elektrochromowego w monomerze. **Poly-Th-DPy** w stanie neutralnym charakteryzuje się pasmem absorpcji z maksimum przy 478 nm, a podczas stopniowego utleniania obserwuje się spadek intensywności tego pasma i jednocześnie powstawanie nowego pasma absorpcji z maksimum przy długości fali 495 nm. Z kolei polimer **poly-TPA-DPy** w stanie neutralnym wykazał absorpcję z maksimum przy długości fali 475 nm, którego intensywność zmniejszała się w wyniku przyłożenia dodatniego potencjału. Nowe pasmo absorpcji z maksimum przy długości fali ~ 630 nm powstawało, gdy polimer **poly-TPA-DPy** był w stanie utlenionym (Rysunek 28).



Rysunek 28. Widma absorpcyjne polimerów osadzonych na elektrodzie ITO mierzone w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ w ACN jako elektrolicie podstawowym A) **poly-Th-DPy** po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), 600 (▶), 800 (●), 1000 (▼), 1200 (○) i 1300 (◆) mV przez 30 sekund na potencjał. B) **poly-TPA-DPy** po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), 500 (●), 600 (▲), 700 (▼), 800 (◆), 900 (◀), 1000 (▶) i 1100 (○) mV przez 30 sekund na potencjał. Fotografie przedstawiają polimery odpowiednio A) **poly-Th-DPy** i B) **poly-TPA-DPy** w stanie neutralnym (po lewej) utlenionym (po prawej).

Ze względu na ciekawe właściwości spektroelektrochemiczne polimerów **poly-Th-DPy** i **poly-TPA-DPy** obserwowane w cienkim filmie wykorzystano je do konstrukcji urządzeń elektrochromowych. Wydajność urządzeń badano monitorując zmiany transmitancji przy długości fali 495 nm w przypadku **poly-Th-DPy** i 650 nm dla **poly-TPA-DPy**. Stwierdzono, że urządzenia mogą pracować przez co najmniej 60 cykli utlenienia/redukcji bez wyraźnego zmniejszenia kontrastu elektrochromowego dla **poly-Th-DPy** (Rysunek 29). W przypadku **poly-TPA-DPy** zaobserwowano nieznaczny degradację warstwy polimeru.



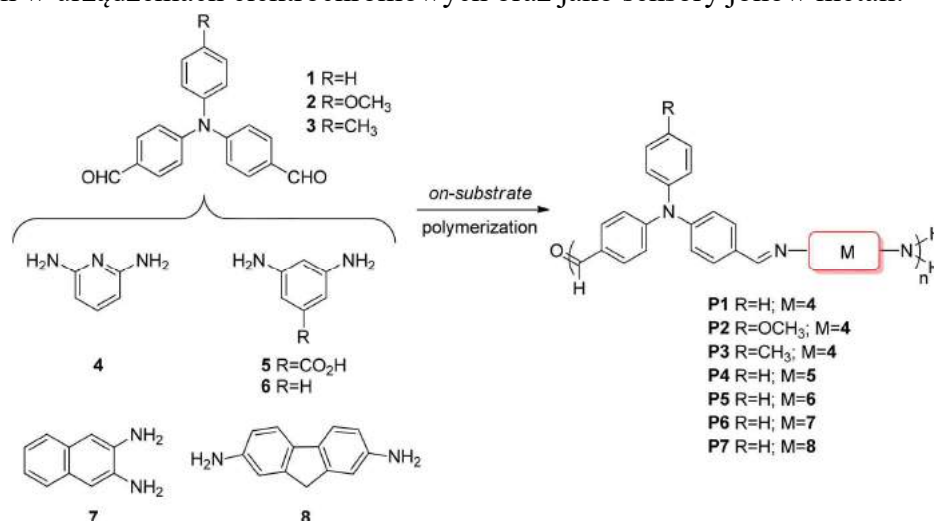
Rysunek 29. Zmiany w transmitancji urządzeń elektrochromowych zawierających polimer A) **poly-Th-DPy** i B) **poly-TPA-DPy** zarejestrowane zmieniając potencjał pomiędzy +3.2V oraz -1.0V co 40 sekund (**poly-Th-DPy**) lub 30 sekund (**poly-TPA-DPy**). Fotografie przedstawiają urządzenia w stanie neutralnym (po lewej) oraz utlenionym (po prawej).

Otrzymane wyniki pokazują, że monomery zawierające grupy dipirometanowe są interesującymi prekursorami polimerów elektrochromowych, a ich właściwości elektrochromowe mogą być łatwo modyfikowane poprzez zmianę struktury monomerów.

Kolejną metodą tworzenia nierozpuszczalnych warstw polimerów na podłożu jest polikondensacja. W metodzie tej mieszanina komplementarnych diamin i dialdehydów jest

nanoszona na powierzchnię podłoża, które jest ogrzewane w atmosferze kwasowej, najczęściej kwasu trifluoroctowego (TFA) przez określony czas.⁵⁶ Następnie podłoże jest przemywane roztworem trietyloaminy w celu neutralizacji kwasu i usunięcia nieprzereagowanych monomerów i oligomerów. Otrzymywane w ten sposób poliazometyny często wykazują pożądane z punktu widzenia zastosowania w elektronice właściwości takie jak wyraźna i odwracalna zmiana koloru pomiędzy stanami neutralnym (lub zredukowanym) oraz utlenionym, towarzysząca procesowi odwracalnego elektrochemicznego utleniania/redukcji.⁵⁶⁻⁵⁸

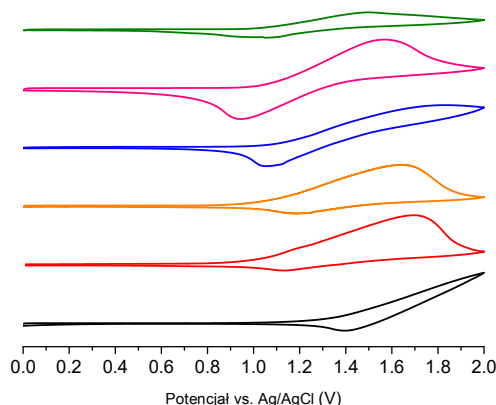
Wykorzystując reakcję polikondensacji na podłożu ITO otrzymano serię poliazometin (Rysunek 30) w celu zdefiniowania monomerów dających polimery ulegające odwracalnemu procesowi elektrochemicznego utleniania/redukcji i wykazujące zmiany koloru w zakresie widzialnym [H5]. Zbadano także wpływ grubości warstwy polimeru na jego właściwości elektrochemiczne i optyczne, aby zoptymalizować grubość warstwy dla potencjalnych zastosowań w urządzeniach elektrochromowych oraz jako sensory jonów metali.



Rysunek 30. Monomery użyte do otrzymania polimerów **P1-P7** bezpośrednio na powierzchni ITO.

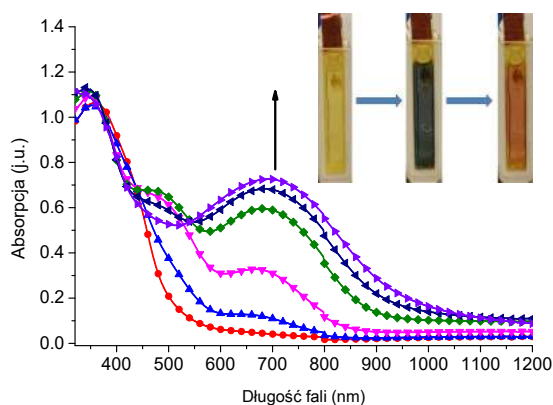
Taka grupa monomerów została wybrana do badań, aby uzyskać informację na temat wpływu różnych diamin (4 - 8) na właściwości optoelektroniczne polimerów. Z kolei różne dialdehydy trifenyloaminy (1 - 3) zostały zbadane, aby sprawdzić wpływ różnych podstawników na właściwości optoelektroniczne polimerów oraz ze względu na dobrze znane właściwości elektrochemiczne trifenyloaminy. Właściwości elektrochemiczne poliazometin **P1-P7** badano metodą voltamperometrii cyklicznej. Pozwoliło to na stwierdzenie które polimery ulegają procesowi odwracalnego elektrochemicznego utleniania/redukcji, co jest szczególnie istotne dla większości zastosowań w elektronice opartej na związkach organicznych. Stwierdzono, że możliwość odwracalnego elektrochemicznego utleniania/redukcji zachodzi tylko w przypadku polimerów **P1-P3** i dlatego tylko te polimery zostały użyte do kolejnych badań. Warstwy polimerów o różnej grubości otrzymano w wyniku napylenia na podłoże roztworów zawierających różne stężenia monomerów. Grubości warstw poliazometin otrzymane w wyniku polikondensacji, po ogrzewaniu i przemyciu zostały zbadane za pomocą profilometru. Stwierdzono, że grubości warstw polimerów mieszczą się w zakresie 120 do 2500 nm w zależności od stężenia monomeru.

Wpływ grubości warstwy na właściwości elektrochemiczne polimeru **P1** przedstawia Rysunek 31.



Rysunek 31. Cykliczne woltamperogramy dla polimeru **P1** w zależności od grubości warstwy osadzonej na ITO: 1500 (—), 1000 (—), 750 (—), 500 (—), 350 (—) i 130 (—) nm, zarejestrowane na elektrodzie ITO stosując 0.1M roztwór TBAPF₆ w ACN jako elektrolit podstawowy z szybkością zmiany potencjału na elektrodzie badanej 100 mV/s.

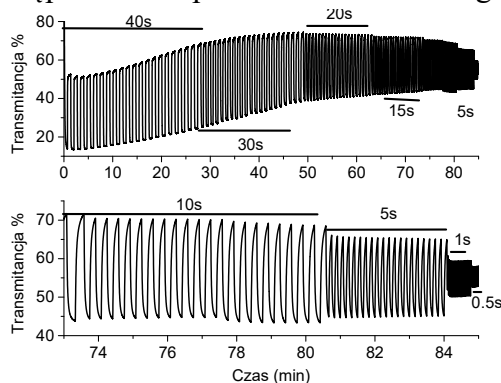
Wraz ze zmniejszaniem się grubości warstwy polimeru następuje wzrost odwracalności procesu utleniania elektrochemicznego. Jest to częściowo konsekwencją izolacyjnego charakteru grubszych warstw polimeru i wolniejszej dyfuzji elektrolitu podstawowego przez wytworzony film. Podobny trend zaobserwowano również dla polimerów **P2** oraz **P3**. Stwierdzono, że najbardziej optymalną grubością warstwy polimerów jest 300-400 nm. Rodzaj podstawnika w pozycji 4 trifenylaminy wpływa na wartość potencjału utleniania poliazometin, wartość E_{ox} dla polimerów **P1** i **P3** wynosiła 1.5 V vs. Ag/AgCl, natomiast dla polimeru **P2** była o 200 mV przesunięta w kierunku potencjałów ujemnych. Jest to konsekwencją donorowego charakteru grupy OCH₃. Zbadano także właściwości spektroelektrochemiczne otrzymanych polimerów i stwierdzono, że polimer **P1** w stanie neutralnym charakteryzuje się pasmem absorpcji z maksimum przy 370 nm, którego intensywność maleje wraz ze wzrostem przyłożonego potencjału w zakresie od +900 mV do +2000 mV (A). Jednocześnie zaobserwowano pojawianie się dwóch nowych pasm absorpcji z maksimum przy długości fali 480 oraz 695 nm.



Rysunek 32. Widma absorpcyjne polimeru **P1** osadzonego na ITO zarejestrowane po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), 900 (●), 1000 (▲), 1200 (▼), 1400 (◆), 1500 (◄) i 1600 (►) mV przez

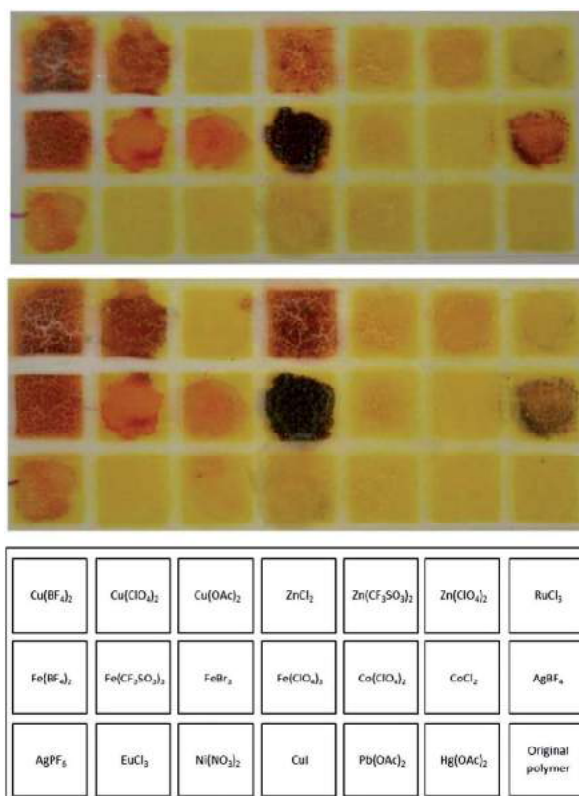
30 sekund na potencjał. Fotografia przedstawia cienką warstwę polimeru **P1** na powierzchni ITO w stanie neutralnym, utlenionym oraz zredukowanym (od lewej do prawej).

Trwałość polimerów badano poprzez pomiar różnicy transmitancji stanu zredukowanego i utlenionego przy długości fali 690 nm dla **P1** (Rysunek 33) w trakcie wielokrotnych cykli utlenienia/redukcji. Stwierdzono, że polimer **P1** może być wielokrotnie utleniany i redukowany w różnych odstępach czasu przez 80 minut bez degradacji warstwy.



Rysunek 33. A) Zmiany transmitancji polimeru **P1** podczas wielokrotnych cykli utlenienia (1500 mV) i redukcji (-100 mV) w odstępach czasu 40, 30, 20, 15, 10, 5, 1 i 0.5 sekundy monitorowane przy długości fali 690 nm, B) Przybliżenie zakresu zmiany potencjałów co 10, 5, 1 i 0.5 sekundy.

Otrzymane polimery zawierają w swej budowie jednostki N₃-donorowe tworzone przez pirydynowy oraz iminowe atomy azotu, które są idealnymi jednostkami koordynacyjnym dla jonów metali przejściowych i ze względu na to polimery mogą być użyte do wykrywania kationów metali. W celu sprawdzenia właściwości sensorycznych acetonitrylowe roztwory różnych jonów metali przejściowych z różnymi przeciwjonami naniesiono na polimery **P1-P3** (Rysunek 34).

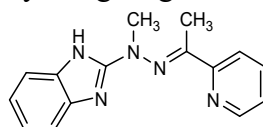


Rysunek 34. Polimer **P2** z naniesionymi solami metali przejściowych przed ogrzewaniem (na górze), po ogrzewaniu w temperaturze 65 °C przez 2h (w środku) oraz legenda naniesionych soli (na dole).

Po naniesieniu jonów Cu(II), Fe(II) i Fe(III) polimery zmieniły kolor z żółtego na czerwony w temperaturze pokojowej. Zmiany koloru widoczne były w kilka sekund po naniesieniu roztworu danego jonu. Intensywność koloru zwiększyła się w wyniku ogrzewania polimerów z naniesionymi jonami w temperaturze 65°C przez 2 godziny. Polimery z powodzeniem wykrywały jony Fe(III), jak również Fe(II) oraz Cu(II). Otrzymane wyniki potwierdzają użyteczność metody polikondensacji na podłożu w otrzymywaniu cienkich filmów polimerów do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych oraz sensorach.

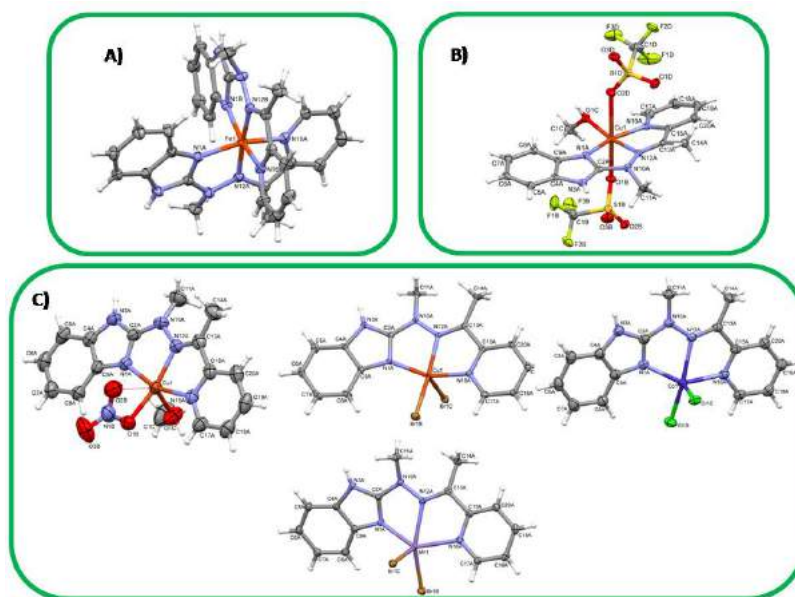
Kompleksy jonów metali przejściowych ze względu na dokładnie zdefiniowane właściwości redoks oraz różne kolory wynikające z pasm przeniesienia ładunku z jonu metalu do liganda (*metal-to-ligand charge transfer MLCT*) lub z liganda do jonu metalu (*ligand-to-metal charge transfer LMCT*) są interesującymi materiałami do zastosowań elektrochromowych.⁵⁹⁻⁶¹ Długość fali absorpcji (kolor) kompleksów jonów metali zależy od stanu redoks ich bloków budulcowych i ich właściwości mogą być z łatwością modyfikowane poprzez zmianę liganda lub jonu metalu.⁶²

Kompleksy liganda hydrazonowego zawierającego grupę benzimidazolową **L** (Rysunek 35) z jonami Fe²⁺, Cu²⁺, Co²⁺ i Mn²⁺ otrzymano i scharakteryzowano metodami spektroskopowymi oraz za pomocą analizy rentgenograficznej [**H6**].



Rysunek 35. Ligand **L**.

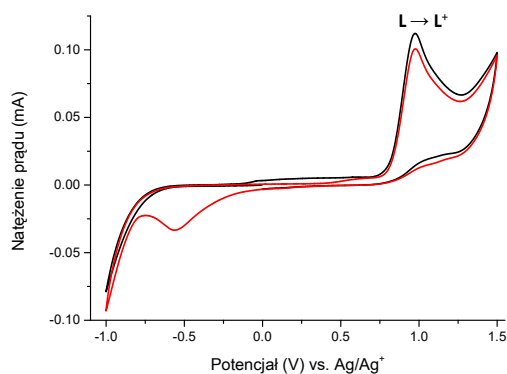
Otrzymane kompleksy można podzielić na trzy grupy ze względu na liczbę koordynacyjną i otoczenie koordynacyjne jonów metali (Rysunek 36).



Rysunek 36. Struktury krystaliczne kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem **L**.

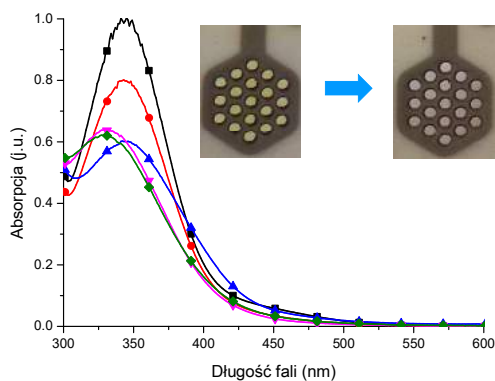
W pierwszej grupie kompleksów o wzorze ogólnym [ML₂]X₂ jon metalu koordynuje z dwoma trójdonorowymi cząsteczkami liganda przyjmując liczbę koordynacyjną 6

($[\text{FeL}_2](\text{CF}_3\text{SO}_3)_2$) (Rysunek 36A). Drugą grupę o wzorze ogólnym $[\text{MLX}_3]$ stanowi związek, w których jon metalu przyjmuje liczbę koordynacyjną 6, a jego sferę koordynacyjną wypełniają donorowe atomy azotu jednej cząsteczki liganda oraz atomy donorowe anionów lub cząsteczek rozpuszczalnika ($[\text{CuL}(\text{CF}_3\text{SO}_3)_2(\text{CH}_3\text{OH})$) (Rysunek 36B). Z kolei w trzeciej grupie o wzorze ogólnym $[\text{MLX}_2]$ znajdują się związki, w których atom centralny przyjmuje liczbę koordynacyjną 5 i koordynuje z trzema donorowymi atomami azotu jednej cząsteczki liganda oraz dwoma atomami donorowymi pochodzącymi od przeciwjonów i/lub cząsteczek rozpuszczalnika (Rysunek 36C). Badania elektrochemiczne liganda **L** oraz jego kompleksów z jonami metali przejściowych przeprowadzono w bezwodnym i odgazowanym 0.1M acetonitrylowym roztworze TBAPF_6 jako elektrolicie podstawowym. Ligand **L** charakteryzuje się jednym nieodwracalnym pikiem prądu anodowego przy potencjale +975 mV, który można przypisać procesowi elektrotleniania wiązania iminowego liganda **L** (Rysunek 37).⁶³



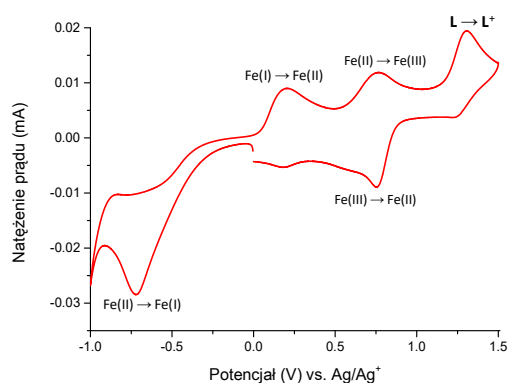
Rysunek 37. Woltamogramy cykliczne liganda **L**: 1 cykl (czarny), 2 cykl (czerwony) zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1M acetonitrylowym roztworze TBAPF_6 jako elektrolicie podstawowym mierzone z szybkością 100 mV/s w kierunku potencjałów ujemnych.

Pik prądu katodowego przy -555 mV zarejestrowano tylko w przypadku gdy elektroredukcja następowała po wcześniejszym procesie elektrotleniania liganda. Może to świadczyć o tym, że **L** w stanie utlenionym ulega reakcji chemicznej tworząc niezidentyfikowane indywiduum, którego proces elektroredukcji następuje przy potencjale -555 mV. Ligand **L** charakteryzuje się jednym pasmem absorpcji z maksimum przy 345 nm, które można przypisać przejściom $\pi-\pi^*$ i $n-\pi^*$ w pierścieniu pirydynowym liganda **L**^{64, 65} (Rysunek 38). Po przyłożeniu dodatniego potencjału pasmo to maleje i obserwuje się tworzenie nowego pasma absorpcji przesuniętego o około 15 nm w kierunku fal krótszych, co jest widoczne jako zmiana koloru roztworu z żółtej na bezbarwną.



Rysunek 38. Widma absorpcyjne liganda **L** zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), +800 (●), +900 (▲), +1000 (▼) i +1100 mV (◆) przez 30 sekund na potencjał. Fotografia przedstawia ligand **L** w roztworze w stanie neutralnym (po lewej) oraz utlenionym (po prawej).

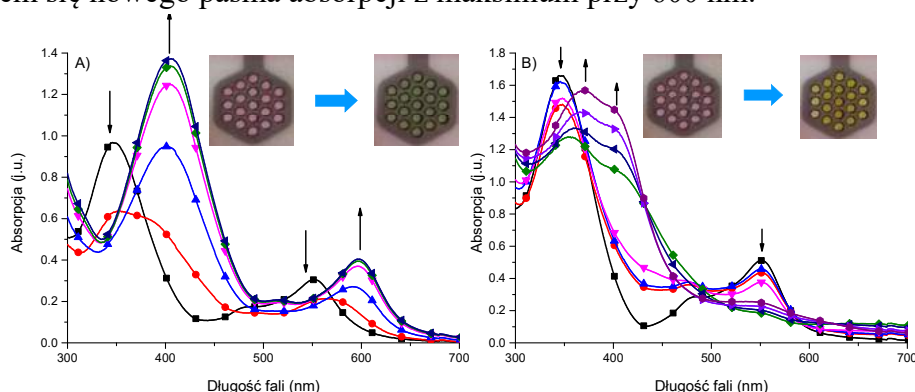
W przypadku kompleksu Fe(II) stwierdzono, że zarówno centrum metaliczne jak i cząsteczka liganda ulegają procesowi redoks podczas pomiarów elektrochemicznych (Rysunek 39).



Rysunek 39. Voltamogram cykliczny kompleksu Fe(II) zarejestrowany w bezwodnym i odtlenionym 0.1M acetonitrylowym roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym z szybkością zmiany potencjału elektrody Pt, $v = 100$ mV/s.

Nieodwracalny proces elektrodredukcji zachodzący przy potencjale $E_{pc} = -720$ mV jest związany z procesem Fe(II)→Fe(I), natomiast pik elektrotleniania $E_{pa} = +200$ mV z procesem odwrotnym Fe(I)→Fe(II).^{66, 67} Wskazuje to na trwałość powstającego w wyniku elektrodredukcji kompleksu Fe(I), który może istnieć w roztworze aż do momentu jego ponownego elektrotleniania do kompleksu Fe(II). Drugi, odwracalny proces elektrotleniania z $E_{1/2} = +755$ mV jest przypisany procesowi Fe(II)/Fe(III),⁶⁸ natomiast pik elektrotleniania liganda **L** znajduje się przy $E_{pa} = +1300$ mV i jest przesunięty o 325 mV w stosunku do nieskompleksowanego liganda. Przesunięcie to jest wynikiem stabilizacji cząsteczki liganda w wyniku kompleksowania z jonami metalu.⁶⁹ Podczas badań spektroelektrochemicznych zaobserwowano cztery różne kolory zależne od stanu redoks jonu metalu oraz liganda. Kompleks Fe(II) o barwie purpurowej charakteryzował się pasmem absorpcji pochodzącej od cząsteczki liganda z maksimum przy 348 nm oraz pasmem MLCT⁷⁰ przy 550 nm (Rysunek 40A). W wyniku elektrodredukcji jonów Fe(II) do Fe(I) obserwowano zmianę koloru na zielony, co było związane z przesunięciem pasma absorpcji pochodzącego

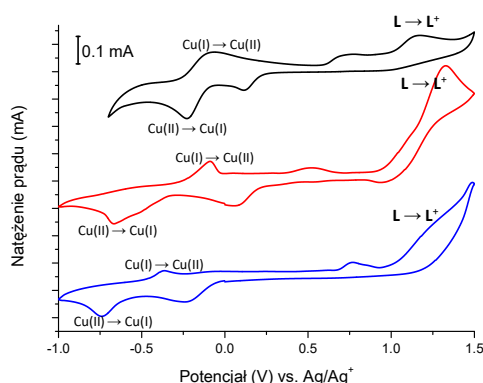
od cząsteczki liganda z 350 nm do 405 nm oraz zanikiem pasma MLCT przy 550 nm i pojawieniem się nowego pasma absorpcji z maksimum przy 600 nm.



Rysunek 40. Widma absorpcyjne kompleksu Fe(II) zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ po przyłożeniu potencjału o wartości A) 0 (■), -100 (●), -200 (▲), -300 (▼), -400 (◆) i -500 mV (◄) mV B) 0 (■), +500 (●), +600 (▲), +700 (▼), +800 (◆), +900 mV (◄), +1000 (►) i +1100 mV (○) versus Ag/AgCl przez 30 sekund na potencjał. Fotografie przedstawiają kompleks Fe(II) w roztworze A) w stanie neutralnym (po lewej) oraz po zredukowaniu do Fe(I) (po prawej) oraz B) w stanie neutralnym (po lewej) oraz po utlenieniu do Fe(III) (po prawej).

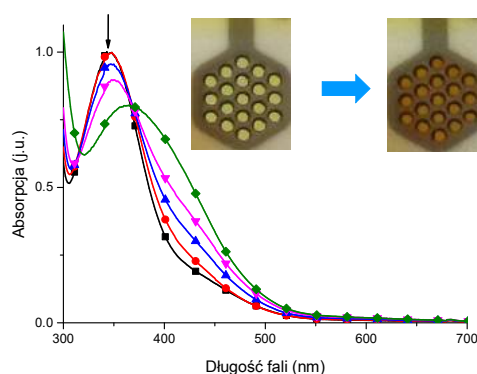
Elektroutlenianie centrum metalicznego Fe(II) do Fe(III) prowadzi do zmiany koloru kompleksu z purpurowej na żółtą, co jest wynikiem zanikania pasma MLCT oraz przesunięcia pasma absorpcji pochodzącego od cząsteczki liganda o ~20 nm w kierunku wyższych wartości (Rysunek 40B). Pasma to nakłada się z pasmem przeniesienia ładunku z liganda do jonu metalu (LMCT), którego maksimum znajduje się przy wartości około 400 nm.⁷¹ Dalszy wzrost potencjału prowadzi do utlenienia cząsteczki liganda i zmiany koloru z żółtego na bladożółty.

Centra metaliczne kompleksów Cu(II) ulegają nieodwracalnemu procesowi elektrowyprężenia przy wartości potencjału E_{pc} -230 mV, -675 mV i -740 mV odpowiednio dla kompleksu zawierającego aniony trifluorometanosulfonowe (Cu-OTf), azotanowe(V) (Cu-NO₃) oraz bromkowe (Cu-Br) (Rysunek 41).



Rysunek 41. Voltamperometry cykliczne kompleksów Cu-OTf (czarny), Cu-NO₃ (niebieski) oraz Cu-Br (czerwony) zarejestrowane na elektrodzie Pt w bezwodnym i odtlenionym 0.1M acetonitrylowym roztworze TBAPF₆ jako elektrolicie podstawowym mierzone z szybkością zmiany potencjału 100 mV/s.

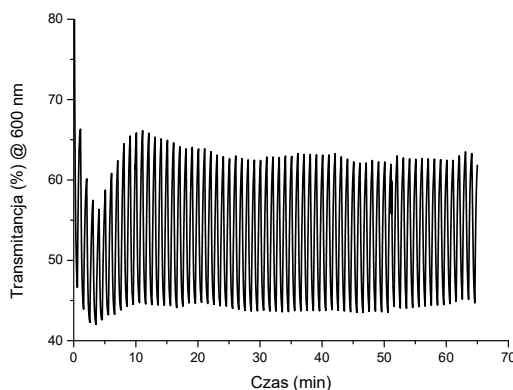
Przesunięcie piku elektrodredukcji Cu(II)→Cu(I) w kierunku bardziej ujemnych wartości w przypadku kompleksów zawierających jony azotanowe(V) i bromkowe w porównaniu do kompleksu zawierającego jony trifluorometylosulfonowe wynika z różnej liczby koordynacyjnej centrum metalicznego lub większej siły koordynacyjnej tych anionów.⁷² Proces elektrotleniania Cu(I)→Cu(II) zaobserwowano przy wartościach potencjałów E_{pa} -75 mV, -90 mV i -365 mV odpowiednio dla **Cu-OTf**, **Cu-NO₃** i **Cu-Br**. W wyniku elektrodredukcji Cu(II)→Cu(I) następuje zmiana geometrii koordynacyjnej centrów metalicznych, która przebiega przez proces rozkładu i ponownego tworzenia się kompleksu,⁷³ podczas którego część cząsteczek kompleksu ulega całkowitemu rozpadowi i jony Cu(I) tworzą w roztworze trwałe kompleksy z cząsteczkami ACN [Cu(ACN)₄]X.⁷⁴ Obecność w roztworze tego typu indywiduów potwierdzają szerokie piki prądu anodowego przy wartościach +750 mV, +525 mV i +765 mV odpowiednio dla kompleksów **Cu-OTf**, **Cu-NO₃** oraz **Cu-Br**.⁷⁵ Właściwości spektroelektrochemiczne były podobne dla wszystkich badanych kompleksów Cu(II). W przypadku kompleksu **Cu-OTf** po przyłożeniu ujemnego potencjału następuje zmniejszenie intensywności i batochromowe przesunięcie pasma absorpcji pochodzącego od liganda i dla stanu zredukowanego obserwuje się pasmo absorpcji z maksimum przy długości fali 368 nm (Rysunek 42).



Rysunek 42. Widma absorpcyjne kompleksu **Cu-OTf** zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ po przyłożeniu potencjału o wartości 0 (■), -100 (●), -200 (▲), -300 (▼) i -400 mV (◆) względem Ag/AgCl przez 30 sekund na potencjał. Fotografia przedstawia kompleks **Cu-OTf** w roztworze w stanie neutralnym (po lewej) oraz po zredukowaniu do Cu(I) (po prawej).

Obserwowaną zmianą koloru była zmiana z żółtej na brązowo-czerwoną. Podobne właściwości elektrochemiczne oraz spektroelektrochemiczne wykazywał kompleks Co(II). Natomiast kompleks Mn(II) podczas procesu elektrotleniania ulegał rozpadowi tworząc ciemnobrązowy osad MnO₂.

Trwałość zmian koloru kompleksu Fe(II) monitorowano zmieniając wartość przyłożonego potencjału co 30 sekund pomiędzy -300 mV i +900 mV, co odpowiadało zmianom koloru z zielonego na żółty i rejestrując zmiany w transmitancji próbki przy długości fali 600 nm. Kontrast elektrochromowy wynosił około 20% i nie uległ znaczącej zmianie po 65 cyklach elektrotleniania/redukcji (Rysunek 43). Z kolei kompleksy Cu(II) oraz Co(II) ulegały rozpadowi już po kilku cyklach elektrochemicznych.



Rysunek 43. Zmiany transmitancji kompleksu Fe(II) zarejestrowane w bezwodnym i odtlenionym 0.1M roztworze TBAPF₆ przy zmianie potencjału pomiędzy -300 mV i +900 mV co 30 sekund i monitorowane przy długości fali 600 nm.

Podsumowanie

Różne klasy związków począwszy od prostych cząsteczek organicznych [H1, H2], poprzez polimery [H3-H5], aż do kompleksów jonów metali przejściowych [H6] otrzymano i zbadano ich użyteczność jako inteligentnych materiałów do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych oraz urządzeniach emitujących światło.

Zrealizowanie badań z zakresu funkcjonalnych materiałów do zastosowań w elektronice pozwoliło na otrzymanie i poznanie właściwości fizykochemicznych różnych związków luminescencyjnych i elektrochromowych. Stwierdzono, że agregacja cząsteczek w roztworze i ciele stałym zachodząca na skutek tworzenia oddziaływań supramolekularnych, w szczególności wiązań wodorowych, może być sposobem na wzmocnienie luminescencji azometin, których emisja jest wygaszana w wyniku ruchów wewnątrzcząsteczkowych. Zastosowanie strategii wykorzystania oddziaływań supramolekularnych w celu zwiększenia fluorescencji cienkich filmów azometin jest bardzo interesujące ze względu na możliwość poprawy wydajności urządzeń emitujących światło opartych na materiałach tego typu.

Zbadano wpływ podstawników elektronoakceptorowych i elektronodonorowych na właściwości optoelektroniczne związków zawierających grupę benzotiadiazolową oraz stwierdzono, że otrzymane materiały wykazują właściwości solwatochromowe oraz silną luminescencję w ciele stałym, gdy są zainkludowane w matrycy polimerowej. Fluorofory wykazują także zmianę barwy oraz właściwości emisyjnych w wyniku utleniania elektrochemicznego i mogą być zastosowane w urządzeniach elektrochromowych oraz urządzeniach emitujących światło.

Potwierdzono skuteczność różnych metod polimeryzacji na podłożu (polimeryzacji termicznej, elektropolimeryzacji oraz polikondensacji) w generowaniu cienkich filmów materiałów funkcjonalnych na powierzchni ITO jako elektrody pracującej. Stwierdzono, że polimeryzacja termiczna grup styrenowych nie powoduje znaczących zmian we właściwościach optoelektronicznych, a powstający polimer wykazuje właściwości elektrochemiczne oraz luminescencyjne takie same jak monomer. Otrzymano w ten sposób polimer wykazujący w stanie neutralnym absorpcję w zakresie widzialnym oraz po utlenieniu silne pasmo absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni, co czyni ten związek szczególnie

interesującym z punktu widzenia jego zastosowań jako aktywnego materiału w konstrukcji okien elektrochromowych. W urządzeniach tego typu ważna jest możliwość kontroli przechodzenia światła słonecznego (300-3000 nm) poprzez wybiórcze przepuszczanie światła widzialnego i w bliskiej podczerwieni, które jest odpowiedzialne za nagrzewanie wnętrza pomieszczeń. Dzięki zastosowaniu okien elektrochromowych obie częstotliwości mogą być przepuszczane jednocześnie lub pojedynczo, co w efekcie zapewnia użytkownikom naturalne oświetlenie bez nagrzewania wnętrza, eliminując konieczność jego klimatyzowania oraz sztucznego oświetlenia. Stwierdzono, że otrzymany polimer wykazuje również wysoką emisję i wykorzystano go w konstrukcji urządzenia wykazującego zmianę koloru z żółtego na szary i jednocześnie silną emisję, która ulega wygaszeniu po utlenieniu warstwy elektroaktywnej.

Wykazano również, że monomery zawierające grupy dipirometanowe mogą być z powodzeniem elektropolimeryzowane na powierzchni elektrody pracującej (ITO lub Pt) i są interesującymi prekursorami polimerów elektrochromowych, a ich właściwości mogą być z łatwością zmieniane poprzez modyfikacje struktury monomerów.

Zaprojektowano i zsyntetyzowano serię poliazometin w celu zdefiniowania monomerów dających polimery ulegające odwracalnemu procesowi utleniania elektrochemicznego i wykazujące zmiany koloru w zakresie widzialnym. Zbadano także wpływ grubości warstwy polimeru na jego właściwości elektrochemiczne i optyczne aby określić najbardziej odpowiednią grubość warstwy do zastosowań w urządzeniach elektrochromowych oraz jako sensorów jonów metali.

Otrzymano serię kompleksów jonów metali przejściowych z ligandem hydrazonowym. Szczególnie interesującym materiałem okazał się być kompleks żelaza(II), który wykazał cztery różne kolory w zależności od stanu redoks jonu metalu oraz liganda i może być wykorzystany w konstrukcji urządzeń multielektrochromowych. Związek ten charakteryzuje się wysoką stabilnością zmian koloru z zielonego na żółty podczas wielokrotnych cykli redoks, co jest szczególnie interesujące z punktu widzenia jego zastosowań jako aktywnego materiału w urządzeniach kamuflażu wojskowego.

Efektom prowadzonych przeze mnie badań jest wprowadzenie nowej, dotąd nie podejmowanej tematyki na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu. Otrzymane wyniki wpisują się w obecny trend badań nad inteligentnymi materiałami do zastosowań w elektronice i zostały opublikowane w renomowanych czasopiśmie o wysokim współczynniku oddziaływania, takich jak *ACS Applied Materials & Interfaces*, *Chemistry – A European Journal* czy *Electrochimica Acta*.

W perspektywie najbliższych lat mam zamiar skupić się na kontynuowaniu badań w zakresie inteligentnych materiałów do zastosowań w elektronice, gdyż ta tematyka przyciąga bardzo duże zainteresowanie ze względu na ogromny potencjał aplikacyjny tego typu materiałów. Zamierzam także rozwinąć badania nad zastosowaniem kompleksów jonów metali w elektronice. Kierowany przeze mnie projekt SONATA pt. "*Metalopolimeryczne filmy kompleksów metali przejściowych jako aktywne warstwy do zastosowań elektrochromowych*" przyznany przez Narodowe Centrum Nauki na lata 2017-2019 zakłada syntezę, polimeryzację oraz badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne kompleksów jonów metali przejściowych. Planuję także aplikować o inne granty badawcze, aby móc utworzyć własną grupę badawczą.

Literatura

1. C. W. Tang and S. A. VanSlyke, *Appl. Phys. Lett.*, 1987, **51**, 913-915.
2. C. W. Tang, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **48**, 183-185.
3. A. Tsumura, H. Koezuka and T. Ando, *Appl. Phys. Lett.*, 1986, **49**, 1210-1212.
4. P. M. Beaujuge and J. R. Reynolds, *Chem. Rev.*, 2010, **110**, 268-320.
5. R.-T. Wen, C. G. Granqvist and G. A. Niklasson, *ChemElectroChem*, 2016, **3**, 266-275.
6. H. Kim, Y. Park, D. Choi, S.-H. Ahn and C. S. Lee, *Appl. Surface Sci.*, 2016, **377**, 370-375.
7. Z. Tong, H. Yang, L. Na, H. Qu, X. Zhang, J. Zhao and Y. Li, *J. Mater. Chem. C*, 2015, **3**, 3159-3166.
8. A. M. Österholm, D. E. Shen, J. A. Kerszulis, R. H. Bulloch, M. Kuepfert, A. L. Dyer and J. R. Reynolds, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2015, **7**, 1413-1421.
9. L. Beverina, G. A. Pagani and M. Sassi, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 5413-5430.
10. L. Dou, Y. Liu, Z. Hong, G. Li and Y. Yang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 12633-12665.
11. A. Facchetti, *Chem. Mater.*, 2011, **23**, 733-758.
12. L. Li, Q.-D. Ling, S.-L. Lim, Y.-P. Tan, C. Zhu, D. S. H. Chan, E.-T. Kang and K.-G. Neoh, *Organic Electronics*, 2007, **8**, 401-406.
13. A.-D. Yu, T. Kurosawa, Y.-C. Lai, T. Higashihara, M. Ueda, C.-L. Liu and W.-C. Chen, *J. Mater. Chem.*, 2012, **22**, 20754-20763.
14. Y. Kondo, H. Tanabe, H. Kudo, K. Nakano and T. Otake, *Materials*, 2011, **4**, 2171-2182.
15. F. Bella, G. Leftheriotis, G. Griffini, G. Syrokostas, S. Turri, M. Grätzel and C. Gerbaldi, *Adv. Funct. Mater.*, 2016, **26**, 1127-1137.
16. A. L. Dyer, R. H. Bulloch, Y. Zhou, B. Kippelen, J. R. Reynolds and F. Zhang, *Adv. Mater.*, 2014, **26**, 4895-4900.
17. E. L. Runnerstrom, A. Llordes, S. D. Lounis and D. J. Milliron, *Chem. Commun.*, 2014, **50**, 10555-10572.
18. W. Kang, M.-F. Lin, J. Chen and P. S. Lee, *Small*, 2016, **12**, 6370-6377.
19. K. Li, Q. Zhang, H. Wang and Y. Li, *ACS Appl. Mater. Interfaces*, 2014, **6**, 13043-13050.
20. M. T. Otley, M. A. Invernale and G. A. Sotzing, in *Electrochromic Materials and Devices*, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2013, pp. 503-524.
21. L. M. N. Assis, L. Ponez, A. Januszko, K. Grudzinski and A. Pawlicka, *Electrochim. Acta*, 2013, **111**, 299-304.
22. E. Kavak, C. N. Us, E. Yavuz, A. Kivrak and M. İçli Özkut, *Electrochim. Acta*, 2015, **182**, 537-543.
23. J. Jensen, M. Hösel, A. L. Dyer and F. C. Krebs, *Adv. Funct. Mater.*, 2015, **25**, 2073-2090.
24. N. Sun, F. Feng, D. Wang, Z. Zhou, Y. Guan, G. Dang, H. Zhou, C. Chen and X. Zhao, *RSC Adv.*, 2015, **5**, 88181-88190.
25. V. Ibrahimova, M. Eda Kocak, A. M. Önal and D. Tuncel, *J. Polym. Sci. A*, 2013, **51**, 815-823.
26. R. L. Zhigang, *Organic Light-Emitting Materials and Devices, Second Edition*, Boca Raton: CRC Press, 2015.
27. X. Song, Y. Zhang, Y. Li, F. Li, X. Bao, D. Ding, M. Sun and R. Yang, *Macromolecules*, 2017, **50**, 6880-6887.
28. C.-G. Wu, M.-F. Chung, H.-H. G. Tsai, C.-J. Tan, S.-C. Chen, C.-H. Chang and T.-W. Shih, *ChemPlusChem*, 2012, **77**, 832-843.
29. J. Mei, N. L. C. Leung, R. T. K. Kwok, J. W. Y. Lam and B. Z. Tang, *Chem. Rev.*, 2015, **115**, 11718-11940.
30. S. J. Ananthkrishnan, E. Varathan, V. Subramanian, N. Somanathan and A. B. Mandal, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 28084-28094.
31. S. Jin, Y. Tian, F. Liu, J. Chen, S. Deng and N. Xu, *J. Mat. Chem. C*, 2015, **3**, 8066-8073.
32. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877-910.
33. A. Marini, A. Munoz-Losa, A. Biancardi and B. Mennucci, *J Phys Chem B*, 2010, **114**, 17128-17135.
34. S. Nigam and S. Rutan, *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**, 362-370.

35. M. S. Zakerhamidi, M. Moghadam, A. Ghanadzadeh and S. Hosseini, *Journal of Luminescence*, 2012, **132**, 931-937.
36. C. Wurth, M. Grabolle, J. Pauli, M. Spieles and U. Resch-Genger, *Nat Protoc*, 2013, **8**, 1535-1550.
37. A. M. Brouwer, *Pure Appl. Chem.*, 2011, **83**, 2213-2228.
38. Y. K. Chong, E. Rizzardo and D. H. Solomon, *J. Am. Chem. Soc.*, 1983, **105**, 7761-7762.
39. F. R. Mayo, *J. Am. Chem. Soc.*, 1968, **90**, 1289-1295.
40. W. Jiang, X. Ban, M. Ye, Y. Sun, L. Duan and Y. Qiu, *J. Mat. Chem. C*, 2015, **3**, 243-246.
41. N. Aizawa, Y.-J. Pu, H. Sasabe and J. Kido, *Orga. Electronics*, 2013, **14**, 1614-1620.
42. S. Kato, T. Matsumoto, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, T. Ishi-i and S. Mataka, *Chemistry*, 2006, **12**, 2303-2317.
43. S. Kato, T. Matsumoto, T. Ishi-i, T. Thiemann, M. Shigeiwa, H. Gorohmaru, S. Maeda, Y. Yamashita and S. Mataka, *Chem Commun (Camb)*, 2004, 2342-2343.
44. S. Cosnier and A. Karyakin, *Electropolymerization Concepts, Materials and Applications*, Wiley-WCH, 2010.
45. J.-H. Tang, Y.-Q. He, J.-Y. Shao, Z.-L. Gong and Y.-W. Zhong, *Sci. Rep.*, 2016, **6**, 35253.
46. M. Abe, H. Futagawa, T. Ono, T. Yamada, N. Kimizuka and Y. Hisaeda, *Inorg. Chem.*, 2015, **54**, 11061-11063.
47. A. Et Taouil, J. Husson and L. Guyard, *J. Electroanal. Chem.*, 2014, **728**, 81-85.
48. M. İçli, M. Pamuk, F. Algi, A. M. Önal and A. Cihaner, *Org. Electronics*, 2010, **11**, 1255-1260.
49. J. Sun, X. Shu, Y. Tian, Z. Tong, S. Bai, R. Luo, D. Li and C. C. Liu, *Sen. Actuators B*, 2017, **241**, 658-664.
50. D. Pham-Cong, J. S. Park, J. H. Kim, J. Kim, P. V. Braun, J. H. Choi, S. J. Kim, S. Y. Jeong and C. R. Cho, *Carbon*, 2017, **111**, 28-37.
51. N. Wang, P. Zhao, K. Liang, M. Yao, Y. Yang and W. Hu, *Chem. Eng. J.*, 2017, **307**, 105-112.
52. S. Varshney and S. K. Dhawan, *J. Electr. Mater.*, 2017, **46**, 1811-1820.
53. A. Varesano, A. Belluati, D. O. Sanchez Ramirez, R. A. Carletto, C. Vineis, C. Tonetti, M. Bianchetto Songia and G. Mazzuchetti, *J. Appl. Polym. Sci.*, 2016, **133**, 42831.
54. S. Sadki, P. Schottland, N. Brodie and G. Sabouraud, *Chem. Soc. Rev.*, 2000, **29**, 283-293.
55. N. G. Connelly and W. E. Geiger, *Chem. Rev.*, 1996, **96**, 877-910.
56. L. Sicard, D. Navarathne, T. Skalski and W. G. Skene, *Adv. Funct. Mater.*, 2013, **23**, 3549-3559.
57. S. Barik, S. Friedland and W. G. Skene, *Can. J. Chem.*, 2010, **88**, 945-953.
58. S. Barik, D. Navarathne, M. LeBorgne and W. G. Skene, *J. Mat. Chem. C*, 2013, **1**, 5508-5519.
59. F. Hasanain and Z. Y. Wang, *Dyes and Pigments*, 2009, **83**, 95-101.
60. D. Arıcan, A. Aktaş, H. Kantekin and A. Koca, *Sol. Energy Mater. Sol. Cells*, 2015, **132**, 289-295.
61. C.-W. Hu, T. Sato, J. Zhang, S. Moriyama and M. Higuchi, *J. Mater. Chem. C*, 2013, **1**, 3408-3413.
62. K. Cheng and B. Tieke, *RSC Adv.*, 2014, **4**, 25079-25088.
63. R. Borthakur, A. Kumar, A. K. De and R. A. Lal, *Arabian J. Chem.*, 2015, DOI: 10.1016/j.arabjc.2014.12.040.
64. D. Marcinkowski, M. Wałęsa-Chorab, A. Bocian, J. Mikołajczyk, M. Kubicki, Z. Hnatejko and V. Patroniak, *Polyhedron*, 2017, **123**, 243-251.
65. S. Ji, W. Wu, W. Wu, P. Song, K. Han, Z. Wang, S. Liu, H. Guo and J. Zhao, *J. Mater. Chem.*, 2010, **20**, 1953-1963.
66. I. Bhugun, D. Lexa and J.-M. Savéant, *J. Am. Chem. Soc.*, 1996, **118**, 1769-1776.
67. M. Najafi and M. Sadeghi, *J. Braz. Chem. Soc.*, 2013, **24**, 1679-1684.
68. A. K. Mengel, C. Forster, A. Breivogel, K. Mack, J. R. Ochsmann, F. Laquai, V. Ksenofontov and K. Heinze, *Chem. Eur. J.*, 2015, **21**, 704-714.
69. A. Mishra, E. Mena-Osteritz and P. Bäuerle, *Beilstein J. Org. Chem.*, 2013, **9**, 866-876.
70. N. K. Shee, M. G. B. Drew and D. Datta, *New J. Chem.*, 2017, **41**, 452-456.

71. P. Chábera, Y. Liu, O. Prakash, E. Thyraug, A. E. Nahhas, A. Honarfar, S. Essén, L. A. Fredin, T. C. B. Harlang, K. S. Kjær, K. Handrup, F. Ericson, H. Tatsuno, K. Morgan, J. Schnadt, L. Häggström, T. Ericsson, A. Sobkowiak, S. Lidin, P. Huang, S. Styring, J. Uhlig, J. Bendix, R. Lomoth, V. Sundström, P. Persson and K. Wärnmark, *Nature*, 2017, **543**, 695-699.
72. M. O. Awaleh, A. Badia, F. Brisse and X.-H. Bu, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 1560-1574.
73. A. Adamski, M. Osińska, M. Kubicki, Z. Hnatejko, G. Consiglio and V. Patroniak, *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2017, **2017**, 859-872.
74. A. M. Sosa, V. M. Ugalde-Saldívar, I. González and L. Gasque, *J. Electroanal. Chem.*, 2005, **579**, 103-111.
75. G. Arena, R. P. Bonomo, A. Contino, C. Sgarlata, G. Spoto and G. Tabbi, *Dalton Trans.*, 2004, 3205-3211.

5. Omówienie pozostałych osiągnięć naukowo-badawczych

W latach 2003-2008 studiowałam na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza na kierunku chemia ogólna i następnie rozpoczęłam studia doktoranckie pod kierunkiem prof. dr hab. Violetty Patroniak. Wykonywana przeze mnie praca badawcza dotyczyła syntezy i charakterystyki kompleksów jonów metali przejściowych z ligandami oligopirydynowymi oraz typu zasad Schiffa. Szczególny nacisk położony był na poznanie i opisanie budowy kompleksów, sposobu koordynacji metal-ligand oraz scharakteryzowanie ich właściwości fotofizycznych (magnetycznych, luminescencyjnych, fotokatalitycznych). W roku 2011 odbyłam 4-miesięczny staż naukowy w grupie badawczej prof. Jeremiego K. M. Sandersa na Uniwersytecie w Cambridge. W ramach wykonywanego projektu zajmowałam się syntezą pochodnych kwasu dikarboksyłowego diimidu naflalenowego (NDI) i badaniem ich efektywności w procesie tworzenia nanorurek oraz receptorów supramolekularnych (np. fulerenów C₆₀ oraz C₇₀). W czasie studiów doktoranckich byłam kierownikiem trzech grantów, jednego przyznanego przez Narodowe Centrum Nauki (projekt PRELUDIUM) oraz dwóch grantów *Iuventus Plus* przyznaných przez Ministerstwo Nauki i Szkolnictwa Wyższego, w ramach których prowadziłam badania nad samoorganizacją kompleksów jonów metali *d*- i *f*-elektronowych. W 2012 roku ukończyłam studia doktoranckie przedstawiając pracę pt. „Efektywność nowych *N*-heterocyklicznych ligandów w samoorganizacji kompleksów jonów metali przejściowych”. Efektem prowadzonych przeze mnie w czasie studiów magisterskich oraz doktoranckich prac jest 10 artykułów w czasopismach z listy filadelfijskiej opublikowanych przed uzyskaniem stopnia doktora.

W roku 2013 rozpoczęłam podoktorski staż naukowy w grupie badawczej prof. Williama G. Skene na Université de Montréal, podczas którego zajęłam się syntezą i charakterystyką fotofizyczną małych związków organicznych oraz sprzężonych polimerów i ich zastosowaniem jako aktywnych materiałów w elektronice. W ramach stażu wykonywałam również projekty dla firm “Photon etc.” oraz “Nanogrande”. W roku 2016 rozpoczęłam pracę na stanowisku adiunkta na Wydziale Chemii Uniwersytetu im. Adama Mickiewicza w Poznaniu, gdzie kontynuuję syntezę, charakterystykę i możliwości aplikacyjne małych cząsteczek organicznymi oraz polimerów w elektronice. Tematykę tą dodatkowo rozszerzyłam o badania elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne kompleksów jonów metali przejściowych.

Byłam promotorem pomocniczym rozprawy doktorskiej pt. „Projektowanie, synteza i właściwości fizykochemiczne nowych oligopirydynowych kompleksów jonów metali *d*- i *f*-elektronowych” dr Damiana Marcinkowskiego oraz opiniodawcą pracy pt. „Liquid crystalline

polymers for smart applications” dr Krzysztofa Bogdanowicza na Uniwersytecie Rovira i Virgili w Tarragonie. Recenzowałam także aplikacje na stypendium doktoranckie w ramach programu Marie-Curie COFUND na Uniwersytecie Rovira i Virgili w Tarragonie oraz artykuł w czasopiśmie *Photochemical & Photobiological Sciences*.

Monika Wójcik - Charek