

Streszczenie w języku polskim

Niniejsza praca doktorska koncentruje się na badaniach nowych związków perymidynowych jako części układu perinonowego w procesie elektrotleniania oraz określenie następczych reakcji addycji/sprzęgania. Dobór badanych związków miał na celu zweryfikowanie możliwości tworzenia polimerów na drodze sprzęgania, a w szczególności do tworzenia układów drabinkowych. Zastosowano następujące monomery dwufunkcyjne: posiadających jeden bądź dwa rodzaje terminalnych grup reaktywnych tj. wyłącznie pierścienie perymidyny bądź perymidyny oraz karbazolu/tiofenu. W ramach pracy przeprowadzono optymalizację procesów elektrodepozycji pochodnych perymidynowych osadzających się na różnych podłożach w wyniku elektrotleniania. Realizację celów badań zaplanowano w oparciu o wykorzystanie technik elektrochemicznych, spektroskopowych, spektroelektrochemicznych (UV-Vis-NIR, IR, EPR, AFM) oraz obliczeń kwantowo-chemicznych metodą DFT.

W wyniku przeprowadzonych badań wykazano zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych między jednostkami perymidynowymi w badanych układach perinonowych na skutek procesu elektrotleniania. Na reaktywność związków perymidynowych mogą wpływać także oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworze prekursora, które mogą promować bądź hamować procesy elektrodowe (przypuszczalnie istotna odpowiednia geometria orientacji substratu względem podłoża elektrody) np. inna efektywność elektrodepozycji z roztworów izomerów ftaloperinonu pochodnej 4,4'-izopropylidenodifenylowej. Na wydajność procesu addycji wpływają także konkurencyjne procesy związane z wytwarzaniem stabilnych, naładowanych π -dimerów (po generacji rodnikokationu bądź dirodnikokationu monomeru) np. jak w przypadku karbazolo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyno-14-onu. Proces ten można ograniczyć poprzez odpowiednie zaplanowanie struktury monomeru.

Połączenia drabinkowe perymidyna-perimidyna uzyskano w produktach niskocząsteczkowych np. dimerach, gdzie zwiększone oddziaływania warstwowe umożliwiły następcze utlenianie jednostek bisperimidynowych związanych wstępnie wiązaniem pojedynczym – jak w przypadku pochodnych ftaloperinonu oraz fenantrolinodionu. Jednak preferowanym miejscem łączenia była zawsze pozycja C1, co skutkowało wytworzeniem wiązania stabilizowanego wiązaniami wodorowymi z udziałem atomu tlenu grupy karbonylowej, zaś układ taki formalnie jest naładowany i wykazuje charakterystyczny proces redoks $+0,1/-0,05$ V (względem $Fc|Fc^+$). Elektrotlenianie perymidynowej pochodnej fenantrolinodionu dało produkt z zerwanym π -sprzężeniem z powodu obecności stabilnych sprotonowanych centrów redoks. Bariera potencjału między procesami utleniania i redukcji dzieli bardzo niewielką wartość tj. mniej niż 0,5 eV. Stwierdzono też, że produkt elektrotleniania perymidynowej pochodnej fenantrolinodionu daje produkt zastosowany z sukcesem jako stały kontakt w czujnikach z membraną jonoselektywną. Jednostka perymidyny może stanowić nową interesującą klasę dla systemów grup bocznych polimeru, modyfikujących właściwości klasycznych liniowych polimerów π -skoniugowanych i wpływających na planarność łańcucha oraz na organizację makroskopową całego układu (np. pochodna tiofenokarbazolo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyno-14-onu). Wykazano także, że obecność grup karbonylowych w segmentach perinonowych gwarantuje obecność odwracalnych stanów zredukowanych zaś ujemne polarony są silnie zdelokalizowane. Wykazano także, że modyfikacja rdzenia monomeru perylenowego umożliwiła jego rozpuszczenie i przeprowadzenie elektrotleniania z roztworu, gdzie wykazano elektro sprzęganie dla pochodnej perymidyny w układzie bis-amidynowym. Tutaj, z uwagi na mniejsze oddziaływania warstwowe oraz wodorowe, formowanie połączeń drabinkowych nie zachodziło wydajnie i dominowały połączenia przez jedno odprotonowane wiązanie bis-perimidynowe. Porowatość produktu jest większa na skutek obecności dodatkowych podstawników alkilofenoksylowych w rdzeniu perylenu, zaś procesy p- i n- ładowania są bardziej rozdzielone potencjałowo, lecz wykazują wysoką odwracalność.

Przedstawione badania charakteryzują nową klasę materiałów przewodzących, opisują metody umożliwiające ich otrzymanie oraz naświetlają możliwie kierunki zastosowań. Otrzymane wyniki stanowią istotny krok w kierunku rozwoju organicznych materiałów przewodzących o kontrolowanych parametrach elektrochemicznych. Dalsze prace mogą skupić się na optymalizacji parametrów syntezy oraz na badaniach długoterminowej stabilności elektrochemicznej i funkcjonalnej uzyskanych materiałów w zastosowaniach technologicznych.

Słowa kluczowe: Perymidyna, Elektrochemia związków organicznych, Polimery przewodzące