

**POLITECHNIKA ŚLĄSKA
WYDZIAŁ CHEMICZNY
KATEDRA FIZYKOCHEMII I TECHNOLOGII POLIMERÓW**

mgr inż. Patryk Janasik

ROZPRAWA DOKTORSKA

**Elektrochemiczne, spektroskopowe
i obliczeniowe badania wybranych
związków zawierających jednostkę
perymidyny**

Promotor pracy: prof. dr hab. inż. Mieczysław Łapkowski

Promotorka pomocnicza pracy: dr hab. inż. Małgorzata Czichy, prof. PŚ

GLIWICE 2025

Spis treści

Wykaz publikacji stanowiących pracę doktorską	3
Wykaz zastosowanych skrótów	4
Streszczenie w języku polskim	5
Streszczenie w języku angielskim	7
1. Wstęp	9
1.1. Organiczne półprzewodniki i przewodniki	9
1.2. 1 <i>H</i> -perymidyna oraz perymidyna w układzie perinonowym – krótki przegląd właściwość chemicznych	12
2. Cel i zakres pracy	19
3. Omówienie wyników	20
3.1. Związki A - badania elektrootleniania jednostki perymidyny w karbazolo[4,5]izochino [2,1- <i>a</i>]perimidyno-14-onie oraz jego pochodnych	20
3.2. Związki B – badania elektrootleniania jednostki perymidyny w mieszaninie izomerów oraz rozdzielonych izomerów ftaloperinonu 4,4'- izopropylidenodifenylo pochodnej	23
3.3. Związki C: badania elektrootleniania jednostki perymidyny w pochodnych ftaloperinonów oraz fenantrolinodionu	27
3.4. Związki C - elektrootlenianie jednostek perymidyny w układzie fenantrolinodionu – jako metoda wytwarzania efektywnych stałych kontaktów do elektrod jonoselektywnych	30
3.5. Związki D: elektrootlenianie perymidyny w układzie peryleno-bis-amidynowym ...	32
3. Podsumowanie i wnioski	35
4. Bibliografia	37
Dorobek naukowy	41
Oświadczenia oraz kopie publikacji wraz z materiałami dodatkowymi	46

Wykaz publikacji stanowiących pracę doktorską

- [1] Czichy Małgorzata, **Janasik Patryk**, Wagner P., Officer D. L., Łapkowski Mieczysław: Electrochemical and spectroelectrochemical studies on the reactivity of perimidine-carbazole-thiophene monomers towards the formation of multidimensional macromolecules versus stable π -dimeric states, *Materials*, MDPIAG, vol. 14, no. 9, **2021**, 2167, pp. 1-16. MNiSW₂₀₂₁ = 140; IF₂₀₂₁ = 3,8.
- [2] Czichy Małgorzata, **Janasik Patryk**, Motyka Radosław, Zassowski Paweł, Grabiec E., Wolińska-Grabczyk A., Łapkowski Mieczysław: Influence of isomeric phthaloperinone monomers on the formation of π -dimers and σ -bonded segments in electrochemically-crosslinked products, *Electrochimica Acta*, Pergamon, vol. 370, **2021**, 137669, pp. 1-15. MNiSW₂₀₂₁ = 100; IF₂₀₂₁ = 7,3.
- [3] **Janasik Patryk**, Chulkin Pavel, Czichy Małgorzata, Łapkowski Mieczysław: Investigating perimidine precursors for the synthesis of new multiredox polymers, *Scientific Reports*, Nature Publishing Group, vol. 14, **2024**, 21027, pp. 1-17. MNiSW₂₀₂₄ = 140; IF₂₀₂₄ = 3,8.
- [4] Morawska Klaudia, Czichy Małgorzata, **Janasik Patryk**, Łapkowski Mieczysław, Wardak Cecylia: Novel usage of perinone polymer as solid contact in ion-selective electrodes, *Sensors and Actuators B - Chemical*, Elsevier S.A., vol. 422, **2025**, 136662, pp. 1-13. MNiSW₂₀₂₅ = 200; IF₂₀₂₅ = 8,0.
- [5] **Janasik Patryk**, Motyka Radosław, Chulkin Pavel, Czichy Małgorzata, Janasik Dawid, Vella Joseph, Tollemache Cherie, Travas-Sejdic Jadranka, Łapkowski Mieczysław: Electropolymerization and characterization of a new ambipolar perimidine polymer with a perylene core, *Electrochimica Acta*, Pergamon, vol. 487, **2024**, 144115, pp. 1-14. MNiSW₂₀₂₄ = 100; IF₂₀₂₄ = 5,5.

Łączny IF=28,4; łącznie 580 pkt MNiSW

Wykaz zastosowanych skrótów

$^1\text{H NMR}$	-	Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego wodoru
ACN	-	Acetonitryl
AFM	-	Ang. <i>Atomic Force Microscopy</i>
BBL	-	Poli(17-okso-7,10-benz[de]imidazo[4',5':5,6]-benzimidazo[2,1-a]izochinolino-3,4:10,11-tetraylo-10-karbonyl
Bu_4NBF_4	-	Tetrafluoroboran tetrabutylamonu
CV	-	Cykliczna woltamperometria
DCM	-	Dichlorometan
DFT	-	ang. <i>Density Functional Theory</i>
DMSO	-	Dimetylosulfotlenek
EPR	-	Ang. <i>Electron Paramagnetic Resonance</i>
$\text{Fc} \mid \text{Fc}^+$	-	Para redoks utleniania ferrocenu
GC		Węgiel szklisty
ICT	-	Ang. <i>Intramolecular Charge Transfer</i>
IR	-	Ang. <i>Infrared</i>
HOMO	-	Ang. <i>Highest Occupied Molecular Orbital</i>
LUMO	-	Ang. <i>Lowest Unoccupied Molecular Orbital</i>
P3HT	-	Poly(3-heksylotiofen-2,5-diyl)
PANI	-	Polianilina
PBIs	-	Polibenzimidazole
PEDOT	-	Poli(3,4-etylenodioksytiofen)
PPy	-	Polipirol
PS	-	Polistyren
PTh	-	Politiofen
ROMP	-	Ang. <i>Ring Opening Metathesis Polymerization</i>
UV	-	Ang. <i>Ultraviolet radiation</i>
UV-Vis-NIR	-	Ang. <i>Ultraviolet, Visible, Near-Infrared</i>

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 umożliwiały następcze utlenianie jednostek bis-perimidynowych 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 $Fc|Fc^+$)

Elektrooutlenianie 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 elektrooutleniania 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 elektrooutleniania z roztworu, gdzie wykazano elektroprzewodzenie dla pochodnej perymidyny w układzie bisamidynowym. 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 możliwe 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

Streszczenie w języku angielskim

This doctoral dissertation focuses on the study of new perimidine compounds as part of a perinone system in the electrooxidation process and the determination of subsequent addition/coupling reactions. The selection of the studied compounds aimed to verify the possibility of polymer formation through coupling, specifically the formation of ladder-like structures. The following bifunctional monomers were used: those possessing one or two types of terminal reactive groups, i.e., exclusively perimidine rings or perimidine along with carbazole/thiophene.

As part of the research, the optimization of electrodeposition processes for perimidine derivatives depositing on various substrates via electrooxidation was conducted. The research objectives were planned based on the use of electrochemical, spectroscopic, spectroelectrochemical (UV-Vis-NIR, IR, EPR, AFM) techniques, and quantum-chemical calculations using the DFT method.

The conducted studies demonstrated the ability to form covalent bonds between perimidine units in the examined perinone systems as a result of the electrooxidation process. The reactivity of perimidine compounds may also be influenced by intermolecular interactions in the precursor solution, which can either promote or hinder electrode processes (likely due to the specific orientation geometry of the substrate relative to the electrode surface). For example, different electrodeposition efficiencies were observed for solutions of phthaloperinone isomers derived from 4,4'-isopropylidenediphenyl. The efficiency of the addition process is also affected by competing processes associated with the formation of stable charged π -dimers (after the generation of monomeric radical cations or diradical cations), such as in the case of carbazolo[4,5]isoquino[2,1-*a*]perimidin-14-one. These processes can be limited through appropriate monomer structural design.

Ladder-like perimidine-perimidine linkages were obtained in low-molecular-weight products such as dimers, where enhanced interlayer interactions enabled the subsequent oxidation of bis-perimidine units initially connected by a single bond—such as in the case of phthaloperinone and phenanthrolinedione derivatives. However, the preferred bonding site was always the C1 position, leading to bond formation stabilized by hydrogen bonds involving the oxygen atom of the carbonyl group. This system is formally charged and exhibits a characteristic redox process at +0.1/-0.05 V (relative to Fc | Fc⁺). Electrooxidation of the perimidine derivative of phenanthrolinedione resulted in a product with disrupted

π -conjugation due to the presence of stable protonated redox centers. The potential barrier between oxidation and reduction processes was found to be very low, at less than 0.5 eV.

It was also found that the electrooxidation product of the perimidine derivative of phenanthroline-dione was successfully applied as a solid contact in ion-selective membrane sensors. The perimidine unit may represent a new and interesting class of side groups for polymer systems, modifying the properties of classical linear π -conjugated polymers and influencing the chain planarity and macroscopic organization of the entire system (e.g., the thiophenocarbazole[4,5]isoquino[2,1-*a*]perimidin-14-one derivative).

Additionally, it was shown that the presence of carbonyl groups in perinone segments ensures the existence of reversible reduced states, while negative polarons are highly delocalized. It was also demonstrated that modification of the perylene monomer core enabled its dissolution and electrooxidation in solution, where electrocoupling was observed for the perimidine derivative in a bis-amidine system. In this case, due to weaker interlayer and hydrogen bonding interactions, ladder-like connections did not form efficiently, and coupling was dominated by a single deprotonated bis-perimidine bond. The product exhibited greater porosity due to the presence of additional phenoxy substituents in the perylene core, and the p- and n-doping processes were more potential-separated but demonstrated high reversibility.

The presented studies characterize a new class of conductive materials, describe methods for their synthesis, and highlight potential application directions. The obtained results represent a significant step toward the development of organic conductive materials with controlled electrochemical properties. Further work may focus on optimizing synthesis parameters and investigating the long-term electrochemical and functional stability of the obtained materials for technological applications.

Keywords: Perimidine, Electrochemistry of organic compounds, Conductive polymer

1. Wstęp

1.1. Organiczne półprzewodniki i przewodniki

Organiczne półprzewodniki i przewodniki to materiały, które wykazują zdolność do przewodzenia prądu elektrycznego^{6,7}. Możemy tutaj wyróżnić zarówno polimery⁸ jak i tak zwane materiały niskocząsteczkowe⁹. Przewodzenie prądu elektrycznego w materiałach organicznych wynika ze struktury, uporządkowania międzycząsteczkowego oraz warunków zewnętrznych, co gwarantuje występowanie określonego rodzaju przewodnictwa, bądź sumy różnych efektów wynikających z obecności określonych nośników ładunku (delokalizacja elektronów π , obecność dziur bądź nadmiarowych elektronów w zdomieszkowanych odpowiednio utlenionych bądź zredukowanych materiałach, przewodnictwo redoks, przewodnictwo jonowe, generacja ekscytonów itd.)^{8,10-13}. Materiały organiczne posiadają oczywiście swoje ograniczenia w porównaniu do konwencjonalnych półprzewodników i przewodników takich jak krzem czy metale np. niższą mobilność elektronów, co może ograniczać ich zastosowanie w niektórych technologiach^{14,15}. Jednocześnie stanowią interesującą alternatywę, ponieważ są lżejsze, bardziej elastyczne, odporne na korozję¹⁶⁻¹⁸. Procesy ich wytwarzania/przetwarzania/osadzania mogą być bardziej ekonomiczne np. techniki drukowania^{14,19-21}. Struktura monomerów może być modyfikowana pod kątem określonych właściwości elektrycznych^{22,23}. Właściwości elektryczne są zaś powiązane z właściwościami optycznymi, mechanicznymi, termicznymi, co ma przełożenie na szerokie zastosowanie w różnych dziedzinach, takich jak elektronika organiczna^{21,24}, czujniki^{25,26}, ogniwa słoneczne²⁷ czy wyświetlacze²⁸. W przypadku materiałów półprzewodnikowych bardziej istotna staje się możliwość wykorzystania odwracalnych zmian właściwości elektrycznych pod wpływem temperatury, ciśnienia, pola elektrycznego, magnetycznego, elektromagnetycznego, adsorpcji czy zmian chemicznych^{29,30}. Obecnie można wskazać wiele polimerów przewodzących dostępnych handlowo w postaci proszków, naniesionych warstw czy też kompozytów dedykowanych głównie do wytwarzania czujników, kondensatorów czy powłok antystatycznych, jak np. polianilina (PANI), polipirol (PPy), lub polistyren (PS)/grafen/nanorurki węglowe).

Wśród organicznych materiałów przewodzących dużą grupę stanowią tak zwane związki π -sprężone. Do nich zaliczamy na pewno pierwsze najbardziej znane polimery

π -sprężone takie jak poliacetylen³¹, polipirol³², politiofen (PTh)²⁰. Jednak ich znane od dawna walory użytkowe jako materiału przewodzącego wynikały głównie z faktu ich zdomieszkowania. Inną, zdecydowanie mniej liczną grupę stanowią samoistne półprzewodniki wykazujące przewodnictwo elektronowe w stanie neutralnym, wynikające wyłącznie ze znacznej delokalizacji elektronów π ²³. Stan ten można uzyskać poprzez znaczne pokrywanie się boczne orbitali p_z atomów łańcucha polimerowego (regioregularne układy, wysoka współplanarność pierścieni jednostek merycznych, systemy typu *ladder* czyli drabinkowe np. poli(benzoimidazobenzofenantrolina) – BBL)^{10,33} lub/i pokrywanie czołowe orbitali p_z na skutek oddziaływań międzycząsteczkowych (wysokokrystaliczne lamele w poli(3-heksylotiofen-2,5-diyłu) – P3TH)³⁴. Należy też pamiętać, że zwiększenie krystaliczności polimeru przekłada się często na trudności związane z przetwórstwem (gorsza rozpuszczalność) oraz czyni ten materiał bardziej podatnym na odkształcenia pod wpływem sił mechanicznych³⁵. Z drugiej strony π -sprężone polimery krystaliczne mogą charakteryzować się znaczą odpornością chemiczną, termiczną, wysoką twardością czy odpornością na zarysowania. Przewidując wzmiankowane własności materiału, warto zwrócić uwagę na dobór metod syntezy, które umożliwią osadzenie takiego polimeru na docelowym dla danej aplikacji podłożu.

Otrzymywanie liniowych polimerów π -sprężonych odbywa się poprzez polimeryzację oksydacyjną³⁶ oraz z wykorzystaniem katalizatorów kompleksów palladu (reakcja Suzuki, Heck, Stille, Sonogashira)³⁷. W przypadku cyklicznych monomerów zawierających wiązania podwójne stosuje się często polimeryzację metatezy z otwarciem pierścienia (ROMP)³⁸. Polimery π -sprężone drabinkowe otrzymuje się: w procesie polikondensacji z monomerów dwufunkcyjnych np. polibenzimidazole (PBIs); na drodze cyklizacji wzdłuż łańcucha polimerowego po wstępnej polimeryzacji liniowej; a także poprzez sprzęganie z użyciem katalizatorów^{39,40}. Polimery π -sprężone można także otrzymywać na drodze elektrochemicznej, w elektrolizie, gdzie monomery są utleniane na elektrodzie, prowadząc do powstania polimeru bezpośrednio na podłożu elektrody^{41,42}. W niektórych przypadkach wpływ pola elektrycznego i materiału elektrody jest nie tyle istotny co kluczowy (efekt elektrokatalizacyjny), gwarantując odpowiednie zorientowanie się i przereagowanie substratów⁴³. Z tego powodu niektóre polimery można otrzymać wyłącznie na drodze elektropolimeryzacji np. niektóre pochodne porfiryne^{43,44}. Wzmiankuje się także następcze procesy elektrotleniania w strukturze polimerów takich jak PANI⁴⁵ czy polikarbazol⁴⁶. Prowadzi to do cyklizacji w ramach sąsiadujących jednostek, a także procesów

sieciowania, które mogą mieć dość regularny charakter zwłaszcza w obszarze monowarstwy, gdy ujawnia się bardziej wpływ struktury i oddziaływań międzycząsteczkowych z podłożem.

Termin „materiał π -sprzężony” niekoniecznie jest dodatkowo definiowany i rozgraniczany do pojęcia „polimeru” lub „materiału niskocząsteczkowego”, ponieważ często nie jest to rozgraniczenie jednoznaczne. Czynniki definiującymi polimery i związki niskocząsteczkowe, szczególnie w kontekście organicznych półprzewodników, są bowiem - ich rodzaj, właściwości fizyczne oraz metody syntezy^{47,48}. Polimery mają zwykle wysoką masę cząsteczkową (zazwyczaj powyżej 10 000 Da), co może być spełnione wyłącznie w przypadku wybranych metod syntezy (polimeryzacji koordynacyjnej) i określonego prekursora⁴⁹. Z kolei dla związków niskocząsteczkowych przyjmuje się na ogół masę cząsteczkową poniżej 1000 Da. Jednak warto zauważyć, że można w niektórych przypadkach przyjąć wartość powyżej 1000 Da jako kryterium przyjęcia pojęcia „polimer” w przypadku materiałów π -sprzężonych wykazujących takie cechy jak: brak rozpuszczalności, lepsza adhezja do podłoża, zdolność do tworzenia filmów, np. warunek taki spełnia już politiofen zawierający 12 jednostek merycznych⁵⁰⁻⁵².

Projektowanie monomeru jest kluczowe dla zapewnienia docelowych właściwości materiału π -sprzężonego. Do procesów elektropolimeryzacji najczęściej stosowane są monomery heterocykliczne^{44,53,54}. Na początku procesu dochodzi do utworzenia reaktywnych form monomeru (najczęściej rodnika/rodnikokationu)⁴⁴. Warto dodać, że w procesie elektrochemicznym można precyzyjnie zadawać wartość potencjału koniecznego do uzyskania konkretnego stopnia utlenienia (jest to ważne szczególnie w przypadku bardziej złożonych monomerów)⁵⁵. Z uwagi na wysokie stężenie w otoczeniu elektrody reaktywnych form monomeru, dominuje reakcja addycji między rodnikokationami (a nie między rodnikokationami i cząsteczkami neutralnymi monomeru). W związku z tym po addycji tworzy się zazwyczaj wysoce niestabilny σ -dimer (dikation), który po odprotonowaniu (zwykle do tego wystarczy rozładowanie elektrody) przekształca się w neutralny π -dimer, który może ulegać na elektrodzie procesom utleniania do σ -tetrameru a następnie π -tetrameru itd⁵⁶. Jeżeli proces sprzęgania może zachodzić przez więcej pozycji monomeru albo przez dostępne pozycje polimeru, może dochodzić do procesów, sieciowania, cyklizacji i tworzenia struktur częściowo drabinkowych^{46,57,58}.

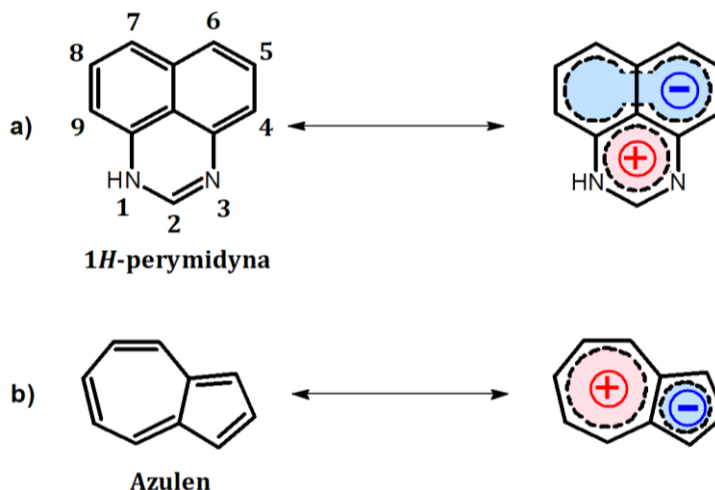
Warto nadmienić, że w ostatniej 15 latach w literaturze niewiele miejsca poświęcono badaniom nad reaktywnością i mechanizmem polimeryzacji nowych materiałów

π -sprzężonych bazujących na zupełnie nowych jednostkach konstrukcyjnych. Przyczyną tego zjawiska może być skupienie uwagi naukowców na już znanych układach elektropolimeryzujących oraz rozwijania technologii z nimi związanymi.

W następnym rozdziale przedstawiony zostanie stan wiedzy dotyczący 1*H*-perymidyny (nafto[1,8-*de*]pirymidyny) i jej pochodnych, który to związek choć znany od końca XIX w., do tej pory nie był badany szczegółowo w kierunku możliwości uzyskiwania materiałów polimerowych.

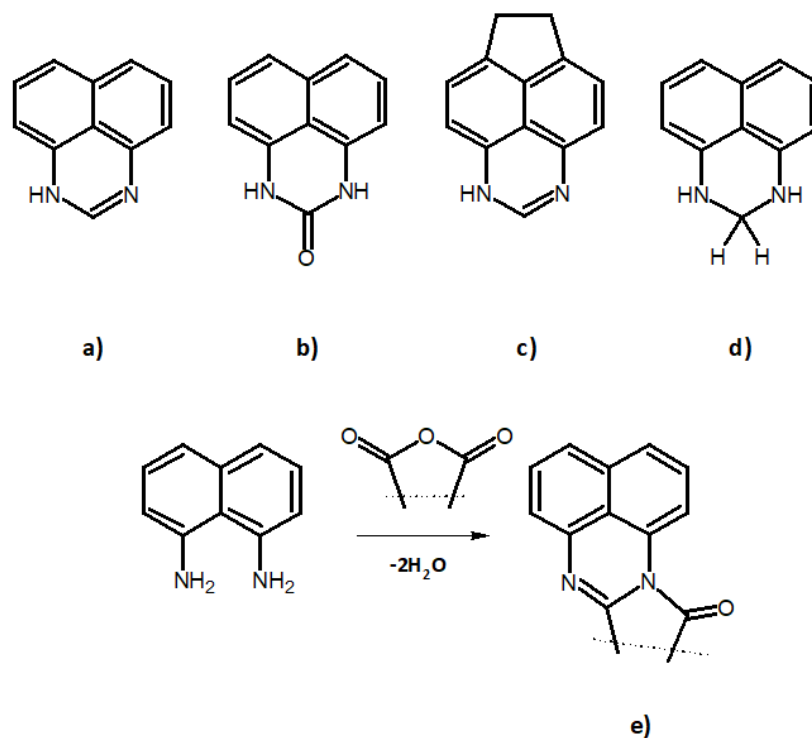
1.2. 1*H*-perymidyna oraz perymidyna w układzie perinonowym – krótki przegląd właściwości chemicznych

Perimidyny to związki heterocykliczne znane już od 1874 roku. Właściwości aromatyczne oraz ich reaktywność nie zostały do końca rozpoznane z uwagi na ich niejednoznaczne π -amfoteryczne właściwości. Do grupy π -amfoterycznych układów heteroaromatycznych zaliczają się także azole np. imidazol, pirazol, benzimidazol itp. Jednak w praktyce każdy azol jest bardziej skłonny do nadmiaru π -elektronowego np. pirazol lub niedoboru π -elektronowego (np. benzoimidazol)^{59,60}. Stabilizacja rezonansowa 1*H*-perymidyny jest niższa niż stabilizacja cząsteczek izomerycznych np. naftoimidazoli. Z 14 elektronów jeden nie jest peryferyjny, co prowadzi do zmniejszenia aromatyczności takiego układu. W pierścieniu heterocyklicznym występuje formalny nadmiar π -elektronów (siedem zamiast sześciu Hückela), co powoduje jego skłonność do oddawania nadmiarowego elektronu do układu naftalenowego (rysunek 1)⁶¹.



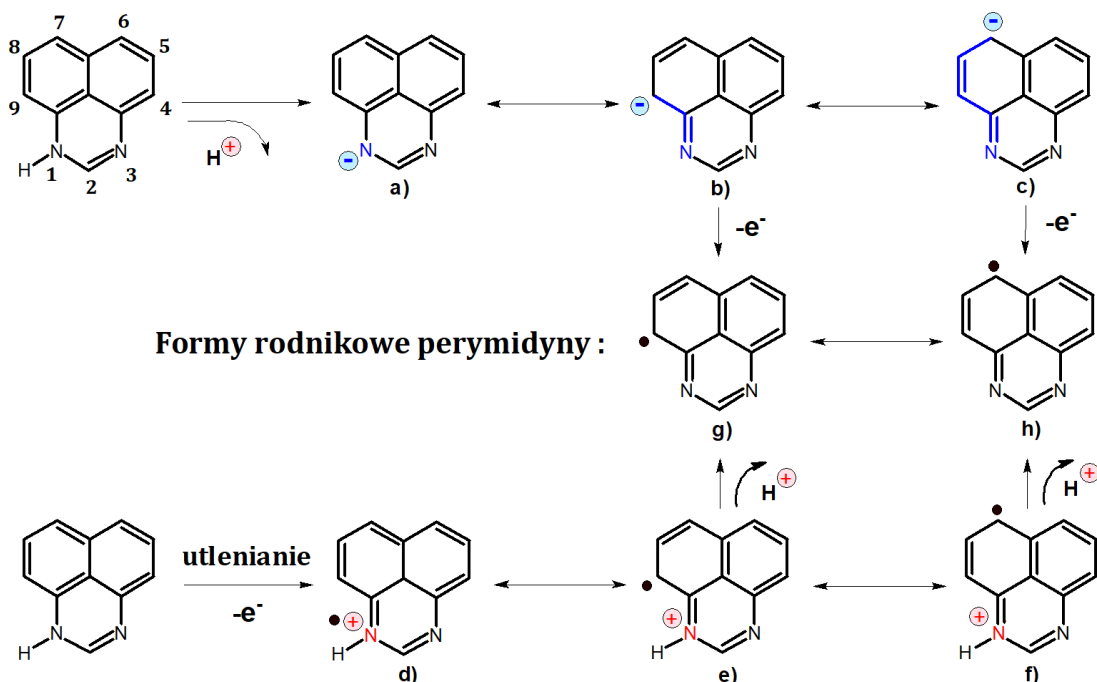
Rysunek 1. Rozkład ładunku w cząsteczce 1H-perymidyny (a) oraz azulenu (b)⁶¹.

Zjawisko to można porównać znanego także przypadku azulenu – aromatycznego węglowodoru niebenzenoidowego, który posiada 10 elektronów π pierścienia pięcio- i siedmioczłonowego. Warto zauważyć, że choć jego izomer tj. naftalen, jest bezbarwny, azulen wyróżnia się intensywną, ciemnoniebieską barwą⁶². Efekt ten wynika z wewnątrzcząsteczkowego transferu ładunku (ICT, ang. *Intramolecular Charge Transfer*), spowodowanego obecnością spolaryzowanej struktury rezonansowej⁶³. Analogiczna polaryzacja występuje również w 1H-perymidynie, co nadaje jej charakterystyczny jasnozielony odcień⁶⁴. W związku z powyższym, perymidyny wykazują równie wysoką aktywność zarówno wobec odczynników elektrofilowych, jak i nukleofilowych, a także łatwo ulegają utlenieniu i redukcji. Wydaje się, że 1H-perymidyna jest jedynym prawdziwie π -amfoterycznym układem, chociaż właściwości te mogą być regulowane modyfikacjami strukturalnymi (rysunek 2).



Rysunek 2. 1*H*-perimidyna (a), 1*H*-perimidyna-2(3*H*)-on (b), 6,7-dihydro-1*H*-cyclopenta[*gh*]perimidyna (c), 2,3-dihydro-1*H*-perimidyna (d)⁶⁵. Otrzymywanie jednostki perimidyny jako części układu perinonowego na skutek reakcji 1,8-diaminonaftalenu z bezwodnikami (e).

Na podstawie obliczeń dotyczących konfiguracji π -elektronowej cząsteczki 1*H*-perimidyny, przeprowadzonych w ramach teorii orbitali molekularnych Hückla⁶⁵, badacze określili, że pozycje 4, 9 oraz 6, 7 wykazują największą aktywność w reakcjach podstawienia elektrofilowego. Miejsca oznaczone jako 6, 7 cechują się zarówno najniższą energią lokalizacji kationowej, jak i najwyższą gęstością elektronową, podczas gdy na atomach w pozycjach 4, 9 występuje najwyższy efektywny ładunek ujemny. W konsekwencji, kierunek ataku elektrofilowego zależy od etapu limitującego reakcję – jeśli jest nim tworzenie kompleksu pośredniego, odczynnik preferencyjnie atakuje pozycje 4, 9, natomiast gdy etapem kontrolującym jest rozpad kompleksu, dochodzi do reakcji w pozycjach 6, 7.



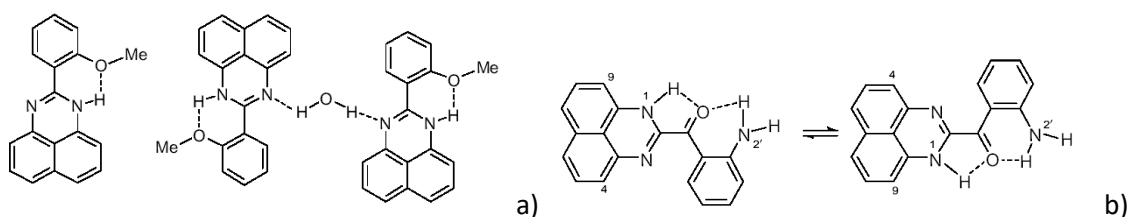
Rysunek 3. Struktury rezonansowe N-anionu oraz N-kationu perymidyny^{61,65}.

Jedną z kluczowych właściwości perymidyny oraz jej pochodnych zawierających ugrupowanie amidynowe z wolną grupą =NH jest wyjątkowa skłonność N-anionów do utleniania. Wyniki obliczeń wskazują, że najwyższy obsadzony orbital molekularny (HOMO) anionu perymidynowego ma charakter antywiązący, co zwiększa udział struktur (b) i (c) w rezonansowej hybrydzie N-anionu (rysunek 3b i 3c)⁶¹.

1*H*-perymidyny ma bardzo niski potencjał jonizacji, a więc wystawiona na działanie tlenu w środowisku kwaśnym może szybko ulegać utlenianiu do 1*H*-perymidyna-2(3*H*)-onu (utlenienie i sprotonowanie). W obecności utleniacza proces utleniania 1*H*-perymidyny rozpoczyna się od powstania rodników, co wiąże się z usunięciem pojedynczego elektronu z orbitalu HOMO. Następnie rodniki wchodzi w reakcję z tlenem lub innymi rodnikami, podobnie jak w mechanizmie utleniającego sprzęgania fenolu⁶⁶. Pierwszym etapem jest deprotonacja, a powstające rodniki podlegają dalszym przemianom analogicznym do tych obserwowanych przy utlenianiu N-anionów (Rys. 3, *utlenianie*)⁶¹. W przypadku utleniania 2-podstawionych 1*H*-perymidyn oraz 2,3-dihydro-1*H*-perymidyn można otrzymywać szereg perymidynonów⁶⁷. Zrozumienie mechanizmów reaktywności perymidyn odgrywa kluczową rolę także w badaniach nad elektrochemicznym utlenianiem tych związków oraz definiując procesy redoks produktów ich reakcji.

W literaturze można znaleźć doniesienia, że oprócz procesów utleniania i redukcji badano także takie reakcje jak: substytucja do atomu azotu, reakcja perymidyn oraz ich soli z nukleofilami, substytucja elektrofilowa m.in. alkirowanie, acylacja, formylacja, halogenowanie^{65,68-70}. Przykładowo w reakcji z nukleofilami możemy też otrzymać *peri*-skondensowane systemy jak w przypadku związku na przykładzie rysunku 2c⁶⁸. Tym sposobem można modyfikować pochodne w pozycjach kluczowych pod względem zwiększania gęstości spinowej rodników, co jest istotne przy badaniu mechanizmów reakcji.

W literaturze spotykamy się także z charakterystyką właściwości fizyko-chemicznych perymidyn m.in. wyznaczano ich energie jonizacji, momenty dipolowe, właściwości optyczne, własności koordynacyjne, charakteryzowano zjawisko tautomeryzacji, odwracalność procesów cyklizacji czy definiowano budowę krystaliczną związaną z występowaniem wiązań wodorowych (rysunek 4)^{65,70-72}.

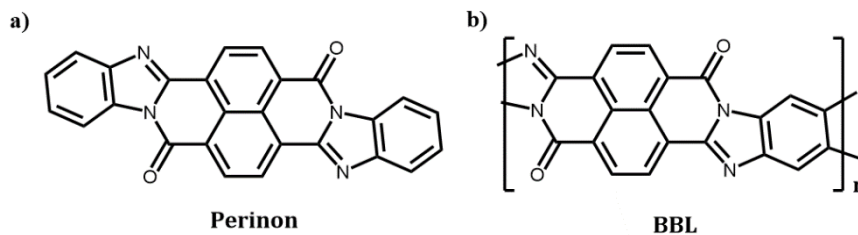


Rysunek 4. Wiązania wodorowe wewnątrz- oraz międzycząsteczkowe i planaryzacja układu na przykładzie 2-(2-metoksyfenylo)perymidyny (a)^{71,72} oraz (2-aminobenzoilo)perymidyny (b)⁷³.

Do spotykanych w literaturze pochodnych można zaliczyć trzy główne kategorie związków perymidynowych: pochodne N-alkilowe oraz wiele 2-podstawionych (m.in. 2-aminoperymidyny, 2-azydoperymidyny, kwasy karboksylowe) oraz perymidynony⁶⁵. Z uwagi na rozpoznane ścieżki modyfikacji, związki te stanowią doskonały punkt wyjścia do wielu zastosowań - od biotechnologii, gdzie pełnią funkcję inhibitorów enzymów⁷⁴, przez chemię przemysłową (np. w produkcji barwników i katalizatorów)^{60,75}, aż po farmakologię, gdzie odgrywają kluczową rolę w opracowywaniu leków przeciwgrzybiczych, przeciwnowotworowych i antybiotyków^{68,76}. Pozostaje jednak wiele wyzwań np. poszukiwanie i badanie stabilności karbenów, badanie procesów kompleksowych i poszukiwanie katalizatorów opierających się o ligandy piryimidynowe dla reakcji sprzęgania krzyżowego, aktywacji C-H i metatezy, zrozumienie interakcji perymidyn w układach jedno- i wieloskładnikowych⁷⁰. Do ciekawych kierunków badawczych należy też stosowanie

perymidyn jako „gąbek protonowych”⁷⁷, otrzymywanie superzasad (jak np. $\alpha,7$ -bis(dimetyloamino)-perymidyna)⁷⁸ oraz poszukiwanie nowych materiałów dla przemysłu farbiarskiego, farmakologii, (bio)analityki czy do układów elektronicznych⁷⁰.

Synteza perymidyn opiera się głównie na reakcji 1,8-diaminonaftalenu z czynnikami prowadzącymi do cyklizacji np. kwasami karboksylowymi, aldehydami, estrami, iminoestrami lub halogenkami acylowymi^{65,68,70}. Z kolei w reakcji z bezwodnikami kwasowymi otrzymujemy pochodne perinonowe, które stanowią także główny obiekt badań niniejszej pracy doktorskiej⁷⁹. Związki perinonowe zawierają ugrupowanie perinonowe czyli połączenie wiązania amidynowego i amidowego, jako skutek kondensacji aromatycznej diaminy i aromatycznego dibezwodnika^{80,81}. W wyniku tej reakcji otrzymujemy jednak najczęściej związki niskocząsteczkowe np. barwniki takie jak Red 194 jako izomer *cis*⁸². Wciąż jest mało doniesień literaturowych w zakresie stosowania innych amin. Tymczasem zastosowanie odpowiedniej diaminy umożliwi wprowadzenie poprzez wiązanie amidynowe innych pierścieni, które mogą być reaktywne w procesie utleniania w odróżnieniu od benzoimidazolu⁷⁹. Oczywiście można prowadzić też polikondensację dibezwodników z tetraaminami. Do takich związków zaliczamy polimery drabinkowe π -sprężone częściowo bądź całkowicie w wyniku kondensacji np. benzeno-1,2,4,5-tetraminy i kwasu naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksylowego do BBL^{83,84}. Tego typu związki, ze względu na ich planarną strukturę, wykazują zwiększoną tendencję do oddziaływań międzycząsteczkowych, co sprzyja ich uporządkowanemu pakowaniu w fazie skondensowanej^{85,86}. Zdolność do formowania stosów molekularnych jest kluczowa w kontekście przewodnictwa elektronowego, co czyni te związki atrakcyjnymi kandydatami do zastosowań w organicznych materiałach przewodzących^{87,88}. Jednak synteza tego polimeru nie należy do najprostszych z uwagi na niestabilność tetraaminy, zaś sam BBL, z uwagi też na opisywane wyżej właściwości, jest słabo rozpuszczalny i przetwarzany. Mimo tego BBL od wielu lat pozostaje jednym z kluczowych materiałów badanych w kontekście półprzewodników typu n ^{83,89,90}.



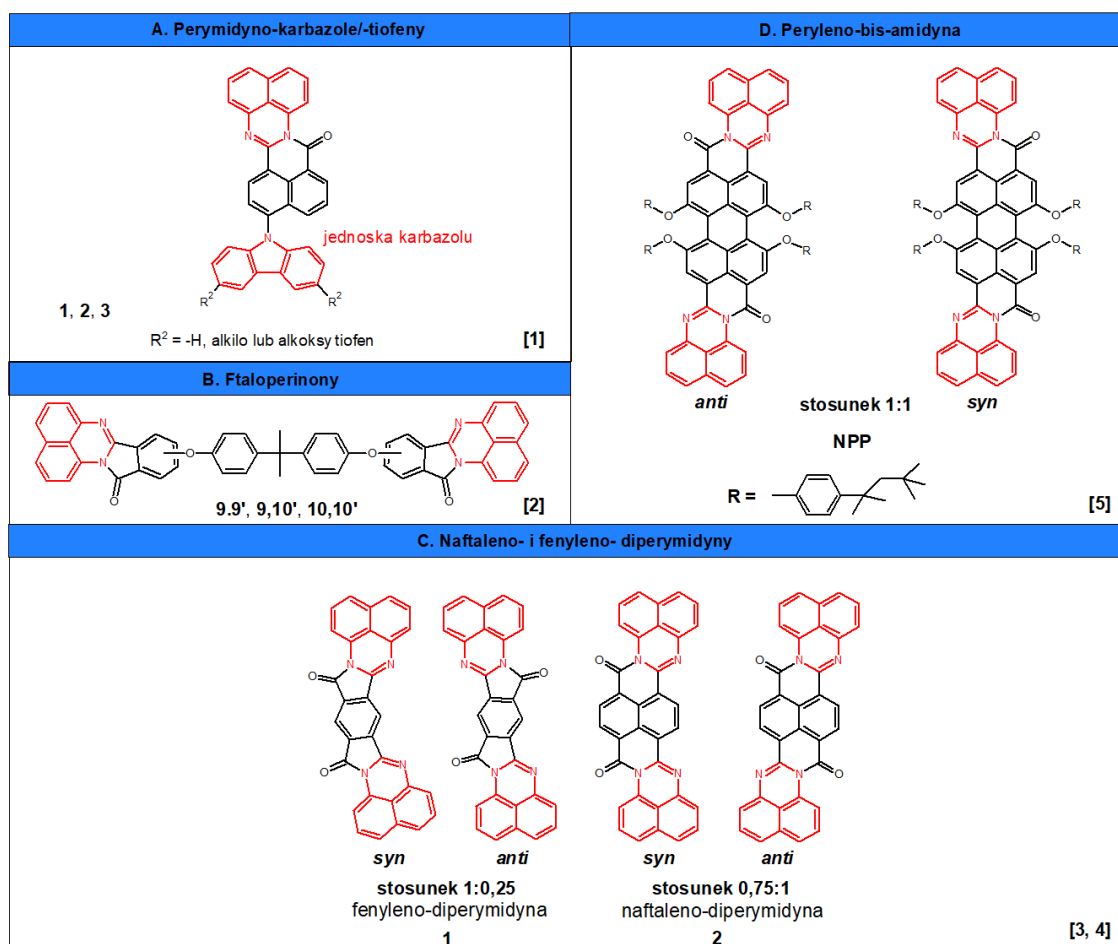
Rysunek 5. Struktury chemiczne perinonu np. Red 194 (a) oraz polimeru BBL (b).

Dotychczasowe badania nad niskocząsteczkowymi perinonami koncentrowały się głównie na ich zastosowaniach w barwiarstwie oraz optoelektronice^{91,92}. Pierwsze doniesienia na temat związków perinonowych z jednostką perymidynową poświęcone były opisom metod kondensacji, wydajności reakcji, podstawowej charakterystyce materiału^{60,93-95}. Nie koncentrowano się na ich reaktywności i możliwości wykorzystania ich jako monomerów. Przełom nastąpił podczas badania elektrotleniania serii perinonów utworzonych z segmentu perymidyny oraz acenafto[1,2-*c*]pirolu. Odpowiednia funkcjonalizacja zarówno perymidyny w pozycjach 6 oraz 7 jak i α -pozycji pirolu umożliwiła wielokierunkowe sprzęganie obejmujące zarówno ugrupowania pirolu jak i perymidyny⁹⁶. Wyniki te były istotnym odkryciem, ponieważ wcześniejsze badania elektrochemiczne przeprowadzone przez Mamady^{93,94} sugerowały jedynie możliwość reakcji fragmentów perymidynowych podczas elektrochemicznego utleniania perinonów, jednak bez jednoznacznych dowodów na powstawanie trwałych warstw polimerowych. Elektropolimeryzacja hybryd perymidyny oraz acenafto[1,2-*c*]pirolu stała się punktem wyjścia do opracowania nowej klasy przewodzących polimerów, które strukturalnie mogą nawiązywać do dobrze znanego polimeru BBL.

W związku z tym, możliwość elektropolimeryzacji perinonów zawierających jednostkę perymidyny otwiera nowe perspektywy dla syntezy i rozwoju organicznych materiałów przewodzących o potencjalnie lepszych właściwościach przetwarzalności i stabilności elektrochemicznej. Dalsze badania nad tymi układami mogą prowadzić do opracowania nowych klas materiałów o wysokiej przewodności elektronowej, które znajdą zastosowanie w nowoczesnych urządzeniach elektronicznych i optoelektronicznych.

2. Cel i zakres pracy

Celem niniejszej pracy jest badanie nowych związków perymidynowych jako części układu perinonowego w procesie elektrootleniania oraz zdefiniowanie następczych reakcji addycji/sprzęgania. Dobór związków miał na celu zweryfikowanie możliwości tworzenia polimerów na drodze sprzęgania, a w szczególności do tworzenia układów drabinkowych. W tym celu zaprojektowano serię dwufunkcyjnych monomerów, posiadających jeden bądź dwa rodzaje terminalnych grup reaktywnych tj. wyłącznie pierścienie perymidyny (Schemat 1 – Seria A, C, D) bądź perymidyny oraz karbazolu/tiofenu (Schemat 1 - Seria B). Dodatkowym celem była optymalizacja procesu elektropolimeryzacji tych związków oraz opracowanie skutecznych metod ich syntezy oraz określenie warunków prowadzenia procesu w sposób kontrolowany i powtarzalny. Realizację celów zaplanowano w oparciu o wykorzystanie technik elektrochemicznych, spektroskopowych, spektroelektrochemicznych oraz obliczeniowych DFT.



Schemat 1. Struktury związków badanych w pracy doktorskiej¹⁻⁵.

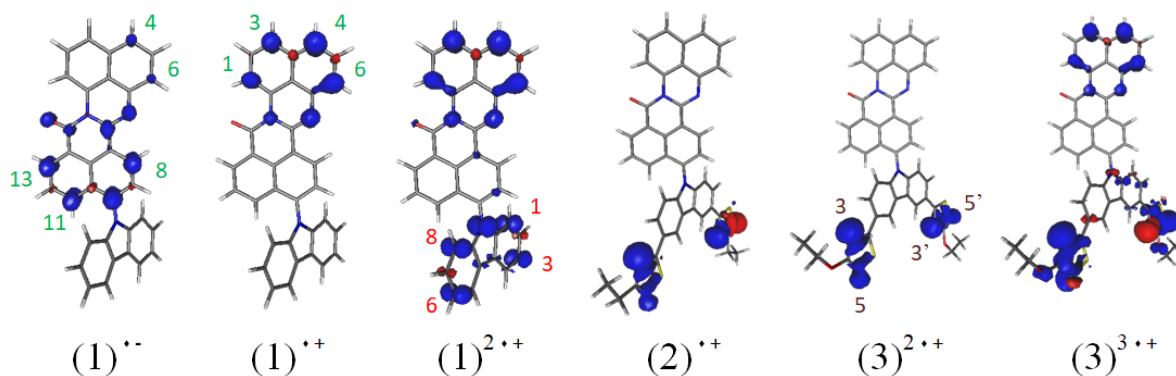
3. Omówienie wyników

3.1. Związki A - badania elektrotleniania jednostki perymidyny w karbazolo[4,5]izochino [2,1-*a*]perimidyno-14-onie oraz jego pochodnych

W ślad za doniesieniami publikacji⁹⁶ została zaproponowana **związki A** opisane w publikacji [1]. Zaproponowano do elektropolimeryzacji monomery dwufunkcyjne z segmentami reaktywnymi **perimidyna-karbazol** (1) oraz **perimidyna-tiofen** (2, 3) oznaczone wspólnie jako **związki A**:

- 10-*N*-karbazolo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyno-14-on (1),
- 10-*N*-[3,6 di(heksylotiofeno)]karbazolo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyno-14-on (2),
- 10-*N*-[3,6-di(decyloksytyiofeno)]karbazolo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyno-14-on (3).

Przeprowadzona wstępnie optymalizacja geometrii wyżej wskazanych struktur wykazała obecność orbitalu HOMO zlokalizowanego wyłącznie na jednostce perymidynowej w przypadku pochodnej 1, zaś w pozostałych przypadkach - na obydwu pierścieniach tiofenowych. Kolejnym etapem badań było zbadanie możliwości ich polimeryzacji.



Rysunek 6. Gęstość spinu zlokalizowana na pozycjach jednostki karbazolu (czerwony), tiofenów (brązowy) i jednostki 14H-benzo[4,5]izochino[2,1-*a*]perimidyn-14-onu (zielony) dla wybranych stanów utlenionych i zredukowanych związków 1 – 3; obliczono przy użyciu funkcji B3LYP/6-31G(d)/CPCM(DCM).

Przeprowadzone badania elektrochemiczne, spektroelektrochemiczne oraz obliczenia kwantowo-chemiczne wykazały, że utlenianie kontrolowane potencjałem umożliwia selektywną polaryzację określonych podjednostki. Stwierdzono sprzężenie wyłącznie

poprzez jednostkę perymidynową w przypadku kationorodnika $(\mathbf{1})^{\bullet+}$ oraz wyłącznie poprzez jednostki tiofenowe w przypadku $(\mathbf{2})^{\bullet+}$ oraz $(\mathbf{3})^{\bullet+}$; zaś w przypadku dirodników $(\mathbf{1})^{2\bullet+}$, $(\mathbf{3})^{3\bullet+}$ możliwość propagacji dwukierunkowej – przez pierścienie tiofenu oraz jednostkę perymidynową (rysunek 6). Badania UV-Vis spektroelektrochemiczne podczas generacji $(\mathbf{1})^{\bullet+}$ ujawniły wysoką tendencję do ich parowania – wzrost i poszerzenie pasm przy 287 oraz 339 nm (interakcje π - π między pierścieniami karbazolowymi oraz nowe pasma przy 487 i 586 nm charakterystyczne dla dikationu). Zmiany te mogą wskazywać też na wystąpienie reakcji dysproporcjonowania $2x(\mathbf{1})^{\bullet+} = \mathbf{1} + (\mathbf{1})^{\bullet+}$, jednak ze względu na brak regeneracji do $\mathbf{1}$ wydaje się, że najbardziej prawdopodobną ścieżką jest formowanie π -dimerów z $(\mathbf{1})^{\bullet+}$ oraz $(\mathbf{1})^{2\bullet+}$, odpowiednio: π - $(\mathbf{1})_2^{2+}$ (478 nm) oraz π - $(\mathbf{1})_2^{4+}$ (586 nm). Wydaje się, że właściwe z tego powodu tworzenie produktu stałego $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -I, szczególnie z $(\mathbf{1})^{\bullet+}$, jest nieefektywne – ze względu na przesunięcie równowagi w kierunku procesu π -dimeryzacji. Przeprowadzenie analogicznego eksperymentu z ograniczeniem za drugi pik utleniania $\mathbf{1}$ ujawnia możliwość przekształcenia dimeru π - $(\mathbf{1})_2^{2+}$ w σ - $(\mathbf{1})_2^{2+}$ związany przez jednostki karbazolu do $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -II. Następnie określono przyczynę transformacji $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -II do $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -III i niestabilności tego ostatniego produktu. Przy polaryzacji utleniającej $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -II zaobserwowano wzrost pasma przy 890 nm, co wskazuje na obecność stanów kationorodnikowych i może uskutecznić następcze sprzężenie przez obydwa dostępne segmenty perymidynowe. Docelowo zaś konkurencyjnie biegnąca propagacja z udziałem jednostek karbazolowych i perymidynowych powoduje tworzenie usieciowanego produktu $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -III o przerwanej π -delokalizacji, pogorszonym przewodnictwie, co ostatecznie może przyczynić się do degradacji $\mathbf{p}(\mathbf{1})$ -II.

Elektroutlenianie związku $\mathbf{2}$ ujawnia trzy nieodwracalne piki utleniania. Intensywność drugiego piku jest niższa od pozostałych i może raczej wskazywać na utlenienie produktu otrzymanego w zakresie pierwszego piku. Wizualizacja orbitali HOMO i HOMO-1 wskazuje w obydwu przypadkach na ich lokalizację na pierścieniach tiofenowych, mimo to nie zaobserwowano procesu polimeryzacji. Prawdopodobnie wydzielany w zakresie pierwszego piku σ -dimer wykazuje wysoką stabilność na skutek zawady przestrzennej grup heksylowych, skierowanych w kierunku wolnych pozycji α , potwierdziły to także obliczenia kwantowo-chemiczne. Utlenianie przy wyższym potencjale nie zapewniło także efektywnego sprzężenia z udziałem jednostek perymidynowych.

Ostatnim monomerem z serii **związków A** był monomer **3**. Po osiągnięciu pierwszego piksu utleniania zaobserwowano wzrost absorbancji przy 684 i 826 nm, i obecność niereaktywnych stanów di(kationorodnikowych) $(\mathbf{3})^{2+\bullet}$. Polimeryzacja zachodzi dopiero powyżej 0,7 V, gdy utleniano także obydwie pierścienie alkoksytiofenowe, ale także karbazol w separującym ich segmencie do $(\mathbf{3})^{3+\bullet}$. Dopiero wówczas była możliwa rekombinacja kationorodnika zlokalizowanego na jednym z tiofenów oraz karbazolu (do dikationu), zaś pozostała terminalna grupa tiofenowa jest wciąż kationorodnikiem dając $(\mathbf{3})^{(2+\bullet)}$. Wydaje się więc, że sprzęganie $(\mathbf{3})^{(2+\bullet)} + (\mathbf{3})^{(2+\bullet)} \rightarrow (\mathbf{3})_2^{6+}$ oraz deprotonacja $(\mathbf{3})_2^{6+} \rightarrow (\mathbf{3})_2^{4+} + 2\text{H}^+$ jest bardziej efektywna po osiągnięciu drugiego piksu utleniania. Tak otrzymany polimer **p(3)** charakteryzował się stabilnością podczas wielokrotnej polaryzacji utleniającej oraz szerokością przerwy energetycznej wynoszącą ok. 1,3 eV. Spektroelektrochemia UV-Vis ujawniła także obecność pasm przy 1000 nm od stanów bipolaronowych formowanych w szkielecie tiofen-karbazol-tiofen, zaś pasma przy 520 i 826 nm wskazywały na izolowane stany kationorodnika perymidyny w podstawnikach bocznych. Z uwagi na silne interakcje dalekiego zasięgu podstawników bocznych, polimer ten posiada dwa niezależne szlaki przenoszenia ładunku – poprzez łańcuch główny oraz poprzez π - π *stacking* segmentów izochino[2,1-*a*]perymidynonowych w podstawnikach bocznych.

Reasumując, istotnym ograniczeniem procesu polimeryzacji była znaczna różnica potencjałów pomiędzy kolejnymi stopniami utlenienia monomeru, co często uniemożliwiło jednoczesną polaryzację całej cząsteczki i równomierne faworyzowanie obu kierunków sprzęgania. Z drugiej strony nie zawsze zbliżone faworyzowanie różnych kierunków sprzęgania skutkowało otrzymaniem polimeru o dobrze rozwiniętej π -koniugacji (nieregularne sieciowanie). Wydaje się także, że uzyskanie polimeru liniowego z perymidynowymi podstawnikami bocznymi jest również dobrym rozwiązaniem, z uwagi na dobre uporządkowanie takiego systemu.

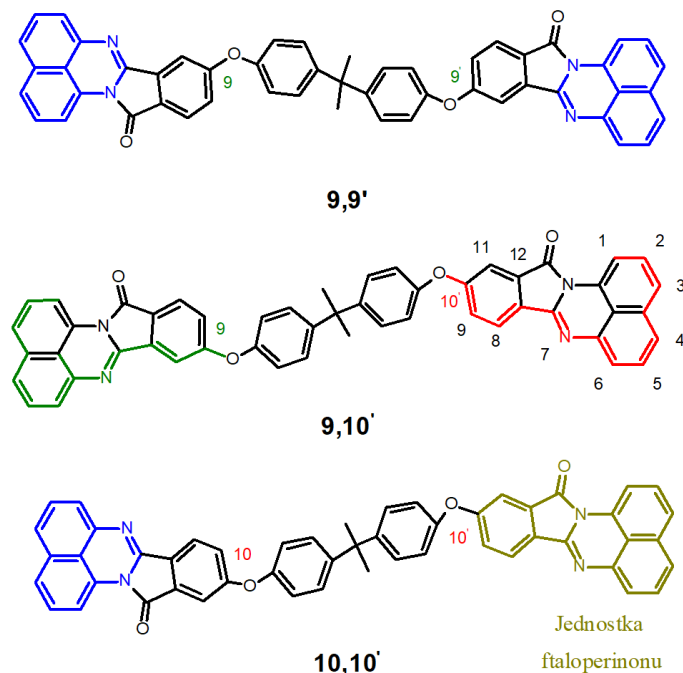
W dalszej kolejności badano monomery dwufunkcyjne zawierające ten sam rodzaj grupy reaktywnej tj. perymidynowej.

3.2. Związki B – badania elektrotleniania jednostki perymidyny w mieszaninie izomerów oraz rozdzielonych izomerów ftaloperinonu 4,4'-izopropylidenodifenylo pochodnej

Motywacją do podjęcia badań była praca opisana w publikacji poświęconej syntezie i badaniom perinonów trzymany z 1,8-diaminonaftalenu oraz następujących bezwodników: 4,4'-(heksafluoroizopropylideno)difalowego, 4,4'-oksydifalowego oraz 4,4'-(4,4'-izopropylidenodifenoksy)difalowego. Wstępnie stwierdzono, że proces elektropolimeryzacji przebiegał tylko w roztworach zawierają określony rodzaj izomeru. Niestety, nie wszystkie ftaloperinony udało się rozdzielić – był to ftaloperinon pochodnej 4,4'-izopropylidenodifenylowej opisany szerzej w publikacji⁹⁷, a jego izomery zostały oznaczone jako **związki B**. Należy także wrócić uwagę, że omawiane później serie pochodnych perinonowych to mieszaniny izomerów (symetrycznych i niesymetrycznych) i nie udawało się ich rozdzielić, co będzie też przedmiotem dalszej dyskusji. Tym bardziej badania opisane w [2] wydają się istotne, gdyż jak stwierdzono, także różne izomery konstytucyjne mogą różnić się efektywnością elektropolimeryzacji.

Stały przewodzący polimer otrzymano dopiero w roztworach zawierających poszczególne izomer omawianego ftaloperinonu tj. z roztworu izomeru **9,9'**; **9,10'** lub **10,10'** (rysunek 7). Izomery te wydzielono metodą chromatograficzną. Sygnały widm ¹H-NMR ze względu na podobieństwa strukturalne nie pozwalały na jednoznaczne ich przyporządkowanie. Pomocna okazała się tutaj możliwość sprotonowania iminowych atomów azotu za pomocą silnego kwasu, którego dodatek zmieniał „otoczenie chemiczne” atomu wodoru przyłączonego do węgla C-8 w ugrupowaniach 12*H*-izoindolo[2,1-*a*]perimidyno-12-onu poszczególnych izomerów, co umożliwiło potwierdzenie rodzaju izomeru.

Tak istotną różnicę w efektywności elektropolimeryzacji mieszaniny izomerów na tle poszczególnych izomerów należało poddać szerszej analizie, której wyniki przedstawiono także w pracy [2]. Otrzymanie w mieszaninie izomerów niskocząsteczkowych produktów (głównie dimerów) sugerowało jednostopniową addycję kationorodników monomerów - reakcję tylko poprzez jedną z dwóch możliwych jednostek perimidynowych. Należało zatem zweryfikować lokalizację orbitalu HOMO w monomerach, a także w produktach przejściowych (dimerach).

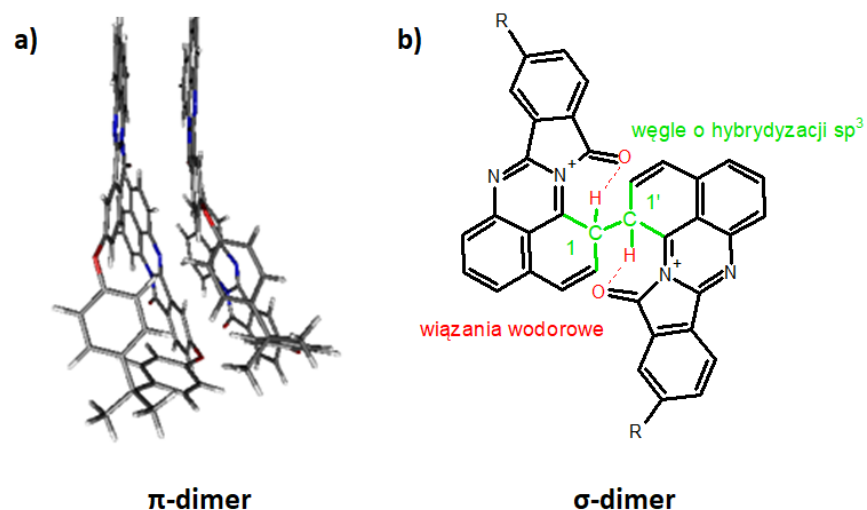


Rysunek 7. Struktury badanych związków **serii B** – izomery konstytucyjne: **9,9'**; **9,10'** oraz **10,10'**.

Obliczenia DFT/TDDFT wykorzystano do wyznaczenia energii oraz wizualizacji granicznych orbitali molekularnych izomerów i w każdym przypadku wykazano obecność dwóch energetycznie równoważnych poziomów HOMO i HOMO-1 zlokalizowanych na obydwu końcowych jednostkach perymidynowych.

Należało zatem spodziewać się, że przy potencjale pierwszego piksu utlenienia generowany jest od razu di(kationorodnik) (polaryzacja obydwu segmentów perymidynowych). Podczas elektROUTLENIANIA rejestrowano pasma przy 458, 565 nm (**9,9'**); 460, 572 nm (**9,10'**) oraz 547, 590 nm (**10,10'**), które w zestawieniu z symulowanymi widmami UV-Vis, wygenerowanymi dla utlenionych prekursorów oraz różnych stanów utlenionego dimeru, wskazywały na obecności w układzie reakcyjnym stanów dikationowych. Obliczenia kwantowo-chemiczne wskazały na możliwość tworzenia się π -dimerów szczególnie w przypadku izomeru **9,9'** (rysunek 8a). Zaobserwowano znaczną intensywność wzbudzenia w roztworze izomeru **9,9'**, w których bardziej dominowały efekty agregacji i oddziaływań π - π . Pomiary elektrochemiczne ujawniły obecność największych prądów niefaradajowskich właśnie podczas polaryzacji elektrody w roztworze **9,9'**, co mogło wskazywać na zwiększone prądy ładowania z uwagi na silne efekty adsorpcyjne pomiędzy

tym izomerem a materiałem elektrody. Elektropolimeryzacja zachodziła efektywniej w roztworach izomerów **9,10**, **10,10'**, szczególnie w rozpuszczalnikach sprzyjających nieplanarnej konformacji danych izomerów **9,10**, **10,10'**; charakteryzujących się słabszymi oddziaływaniami warstwowymi i słabszymi wiązaniami wodorowymi zarówno pomiędzy prekursorami oraz w produktach przejściowych. Reasumując można stwierdzić, że elektropolimeryzacja za pośrednictwem segmentu perimidynowego była możliwa i zachodziła do jednostki bis-perimidynowej poprzez pozycje 1, 3, 4, 6 w roztworach izomerów **9,10** oraz **10,10'**.

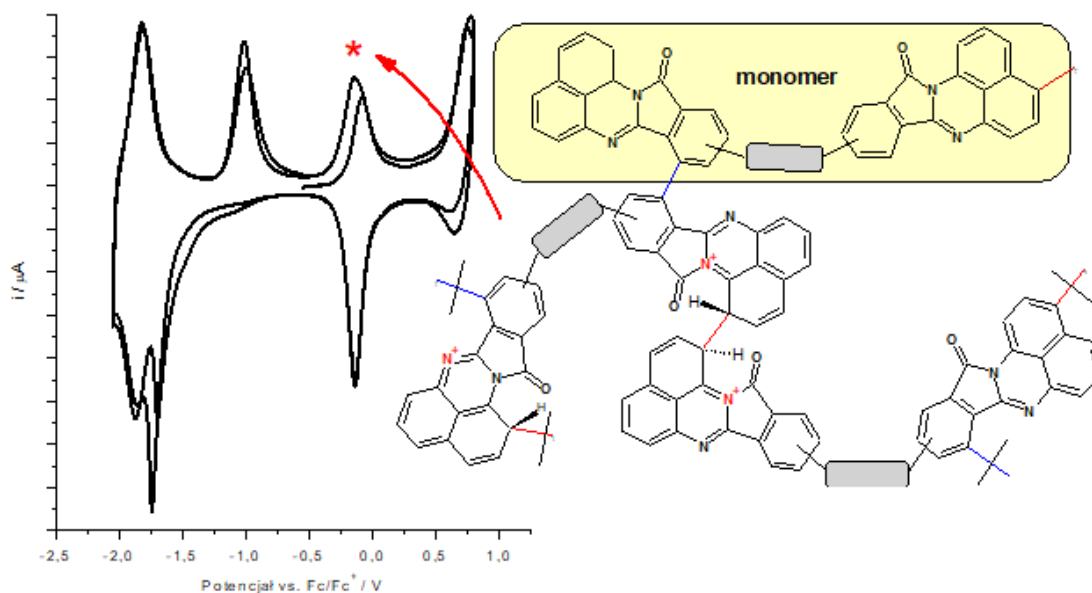


Rysunek 8. Geometria strukturalna ω B97X-D3/6-31G(d,p) przeprowadzona dla dimerów z uwzględnieniem fragmentu 12H-izoindolo[2,1-*a*]perimidyno-12-onu dla neutralnego π -dimeru (izomer **9,9'**) oraz σ -dimeru związanego przez wiązanie 1,1', stabilizacja przez wewnątrzcząsteczkowe wiązania wodorowe.

Jednym z ważnych wniosków badań było wykazanie obecności nowego wiązania kowalencyjnego w układzie bis-perimidynowym. Następnie przeprowadzono próbę sprzęgania wewnątrzcząsteczkowego do wytworzenia struktury drabinkowej poprzez odprotonowanie i ponowne elektroutlenianie zdeponowanego na elektrodzie polimeru. Zastosowanie przemiatacia potencjałem sięgającym wartości $-1,5$ V wystarczyło do zdeprotonowania produktu **p9,10'** w roztworze elektrolitu w DCM, zaś w przypadku **p10,10'** należało przeprowadzić redukcję w rozpuszczalniku polarnym (DMSO, ACN). Obydwa odprotonowane polimery charakteryzowały się jednak potencjałem utleniania zbliżonym do odpowiedniego prekursora, co wskazywało także na znaczną rotację segmentów perimidynowych w ramach danej jednostki bis-perimidynowej. Mimo tego, w następnym

kroku przeprowadzono wielokrotne utleniające przemiatanie w zakresie utleniania jednostki bis-perymidynowej. Nie zaobserwowano różnic na voltamogramach, więc następcze utlenianie jednostek bis-perimidynowych do struktury drabinkowej okazało się nieskuteczne. Zapewne znaczna sztywność łańcucha polimeru uniemożliwia koplarnie ułożenie pierścieni perymidynowych w ramach wspólnego segmentu bis-perymidynowego.

Do najważniejszych wniosków wynikających z badań nad **związkami B** należy zaliczyć: wykazanie istoty oddziaływań międzycząsteczkowych w mieszaninie reakcyjnej i jak przekłada się to zjawisko na wydajność elektropolimeryzacji; wytworzenia w produktach utleniania charakterystycznego sprotonowanego związku w układzie bis-perimidynowym stabilizowanym wiązaniem wodorowym z udziałem atomów tlenu; powiązanie obecności sprotonowanego wiązania z określonym układem redoks na voltamperogramach (ok.+0,05|-0,1 V vs. Fc|Fc⁺) (rysunek 9); wykazanie możliwość odprotonowania przy zadaniu niskiego potencjału oraz nieskuteczności następczego utleniania w formowaniu się struktur drabinkowych w przypadku uzyskania w pierwszym etapie cząsteczek, które nie będą zdolne do reorganizacji w makroskali.

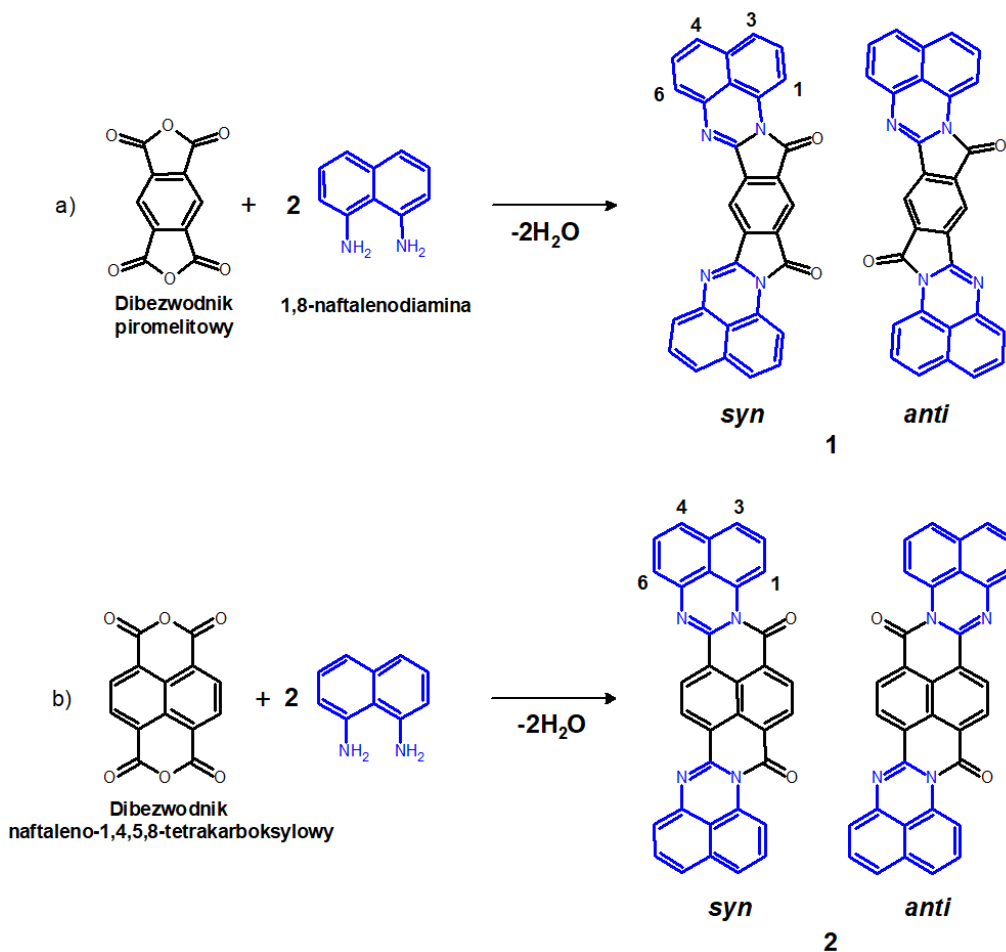


Rysunek 9. Przebiegi CV dla **p10,10'** w roztworze elektrolitu Bu₄NBF₄/DCM; struktury produktów elektropolimeryzacji jednostek ftaloperinonu 4,4'-izopropylidenodifenylo pochodnej.

3.3. Związki C: badania elektrootleniania jednostki perymidyny w pochodnych ftaloperinonów oraz fenantrolinodionu

Kolejna seria związków oznaczona jako **związki C** została otrzymana w reakcji z 1,8-diaminonaftalenem oraz odpowiednio bezwodnikiem piromelitowym oraz dibezwodnikiem naftaleno-1,4,5,8-tetrakarboksylowym dając odpowiednio układ reakcyjny oznaczony jako **1** i **2** tj.;

- *anti* perimidyno[1',2':1,5]pirolo[3,4-*m*]ftaloperino-9,19-dionu + *syn* 17H,19H-perimidyno-[1',2':1,2]pirolo[3,4-*m*]ftaloperino-17,19-dionu (**1**)
- *anti* benzo[*lmn*]diperimidyno[2,1-b:2',1'-*i*][3,8]fenantrolino-10,21-dionu + *syn* benzo-[*lmn*]diperimidyno[2,1-b:1',2'-*j*][3,8]fenantrolino-18,21-dionu (**2**).

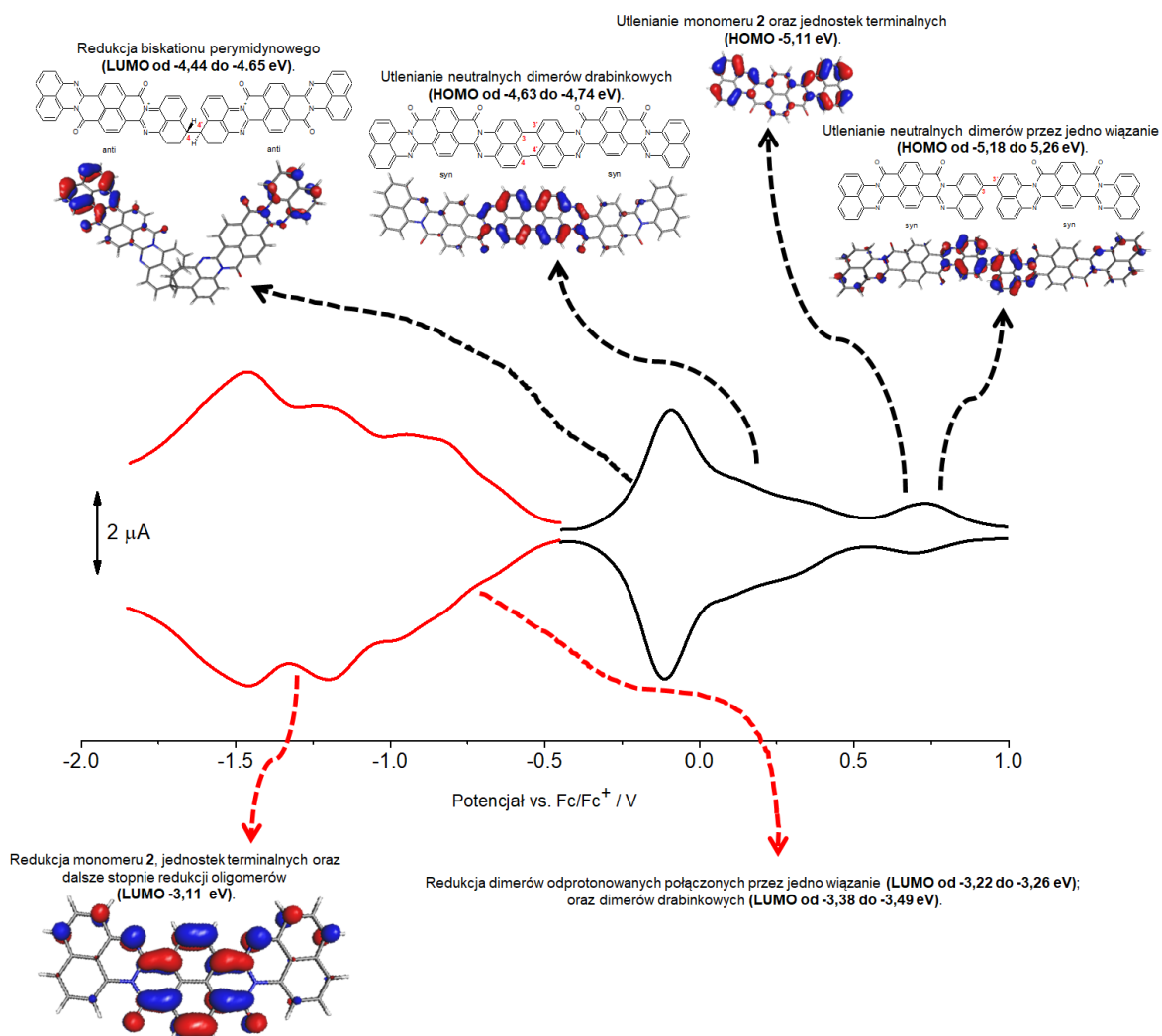


Rysunek 10. Synteza oraz struktury chemiczne **związków C**.

Związki C zostały zsyntetyzowane w celu zbadania silniej skondensowanych układów perinonowych jako potencjalnych monomerów. Istotnym aspektem jest również stosunkowo prosta metoda ich syntezy przedstawiona w publikacji [3]. Jednakże rozpuszczalność związków **1** oraz **2** (rysunek 10) w standardowych rozpuszczalnikach organicznych była ograniczona. Mimo to, po zastosowaniu ultradźwiękowej solubilizacji, rozpuszczalność w DCM okazała się wystarczająca do przeprowadzenia pomiarów elektrochemicznych. Metodą ^1H NMR, używając dodatku deuterowanego kwasu trifluoroctowego, udało się zbadać stosunek danych izomerów *syn* do *anti* i wyniósł on 0,25:1 dla związku **1** oraz 0.75:1 dla związku **2**.

W wyniku porównania procesów elektrotleniania **1** oraz **2** wykazano w obydwu przypadkach obecność elektroaktywnych produktów, przy czym jedynie produkt utleniania **2** wykazywał względną stabilność. Prawdopodobnie zarówno **p(1)**, jak i **p(2)** to głównie niskocząsteczkowe produkty sprzęgania (dimery, tetrametry), jednak w przypadku **p(2)** możemy jedynie mówić o uzyskaniu nierozpuszczonego produktu o dobrej adhezji do elektrody. W związku z tym produkt ten poddano dalszym badaniom spektroskopowym (IR), spektroelektrochemicznym (UV-Vis, EPR) oraz przeprowadzono obliczenia kwantowo-chemiczne. Dla izomerów **2** przeprowadzono szczegółowe obliczenia teoretyczne dotyczące lokalizacji oraz wartości energii orbitali HOMO i LUMO produktów mogących powstać w wyniku addycji/sprzęgania jednostek perymidyny. Analizowano wszystkie możliwe kombinacje dla pozycji 1, 3, 4 i 6, uwzględniając trzy typy dimerów: sprotonowane połączenie przez bis-perymidynę (szczególnie poprzez pozycje 1), struktury półdrabinkowe bis-perymidyny oraz struktury drabinkowe bis-perymidyny (poprzez pozycje 3 i 4). Na podstawie tych obliczeń oraz analizy elektrochemicznej otrzymanego produktu zaproponowano mechanizm elektropolimeryzacji związków zawierających jednostkę perymidyny oraz określono reakcje zachodzące podczas elektrotleniania w mieszaninie izomerów **2**. Na rysunku 11 skorelowano położenie określonych par redoks produktu **p(2)** z energiami orbitalu HOMO określonych dimerów. Produkt **p(2)** jest prawdopodobnie mieszaniną nierozpuszczalnych dimerów, jednak proces elektrochemicznego wytwarzania umożliwia nanoszenie **p(2)** w sposób powtarzalny pod kątem właściwości elektrochemicznych (pojemność ładowania oraz zbliżony stosunek intensywności określonych par redoks). Obecność połączeń drabinkowych wydaje się w tym przypadku łatwiejsza do zrealizowania poprzez następcze utlenianie, właśnie z uwagi na obecność jako

produktu związków niskocząsteczkowych, które podczas polaryzacji mogą ulegać odpowiedniej orientacji na elektrodzie.



Rysunek 11. Różnicowa pulsowa voltamperometria dla **p(2)** oraz przedstawienie graficzne produktów uczestniczących w reakcjach elektrodowych podczas polaryzacji.

Proponowany mechanizm utleniania i redukcji **p(2)** został potwierdzony także metodami spektroelektrochemicznymi, obejmującymi techniki UV-Vis-NIR, IR oraz EPR. Wykazano, że sprotonowane wiązanie przez segment bis-perymidyny ulega konwersji przez stan rodnikokationowy do dikationu, zaś trwale sprotonowanie układu powoduje, że stan rodnikokationowy w procesie redukcji przechodzi w dirodnik (parujący się zapewne międzycząsteczkowo). Natomiast odprotonowane segmenty bis-perymidynowe o strukturze półdrabinkowej i drabinkowej przechodzą odwracalne procesy utleniania, odpowiednio ze

stanu obojętnego do dikationu lub di(rodnikokationu). Z kolei karbonylowe grupy w układzie ftaloperinonu lub fenantrolinodionu podlegają procesom redukcji przez anion rodnikowy do form di(anionorodnikowych). Dodatkowo potencjał redukcji dla danego stopnia może się też różnić w zależności od tego, czy mamy do czynienia z symetrycznym czy asymetrycznym segmentem ftaloperinonu lub fenantrolinodionu. Czyni to produkt **p(2)** unikatowym z uwagi na bardzo szeroki zakres potencjału (ponad 3 V) w którym obserwujemy stan permanentnego naładowania. Nie jest to klasyczny polimer π -sprzężny, gdyż sprzężenie jest przerwane obecnością sprotonowanych centrów redoks. Nie możemy więc mówić o klasycznym podejściu w wyznaczaniu przerwy wzbronionej z pomiarów elektrochemicznych. Niemniej jednak należy zauważyć, że bariera potencjału między procesami utleniania i redukcji dzieli bardzo niewielką wartość tj. mniej niż 0,5 eV.

Reasumując, na podstawie przytoczonych wyników wykazano, że struktura typu donor-akceptor oraz specyficzne interakcje międzycząsteczkowe w produkcie **p(2)** warunkują jego właściwości przewodzące oraz złożoną aktywność redoks. Chociaż obecność wiązań protonowanych zaburza koniugację układu π w strukturze produktu, równocześnie stwierdzono istnienie stanu dirodnikowego, który sprzyja zarówno interakcjom międzycząsteczkowym, jak i tworzeniu kanałów koniugacji π w segmentach bisperimidynowych. Ponadto wykazano, że stan dirodnikowy pełni rolę pośrednią pomiędzy stanem utlenionym a zredukowanym jednostki protonowanego polimeru. Dalsze badania koncentrowały się na ukierunkowaniu możliwych ścieżek aplikacyjnych oraz modyfikacji aromatycznego rdzenia w celu zwiększenia rozpuszczalności monomerów perylenowych.

3.4. Związki C - elektROUTLENIANIE JEDNOSTEK PERYMIDYNY W UKŁADZIE FENANTROLINODIONU - JAKO METODA WYTWARZANIA EFEKTYWNYCH STAŁYCH KONTAKTÓW DO ELEKTROD JONOSELEKTYWNYCH

Z uwagi na uzyskane właściwości opisane w 3.3. postanowiono wykorzystać materiał **p(2)** jako stałą warstwę buforową do wytwarzania elektrod jonoselektywnych, a wyniki z tych pomiarów zostały przedstawione w publikacji [4]. Polimery π -sprzężone wykorzystywane są na ogół jako warstwa buforowa między właściwym przewodnikiem, a membraną jonoselektywną. W przeprowadzanych badaniach należało dobrać warunki

osadzania polimeru **p(2)** na węgiel szklisty (GC), a następnie powlekano **p(2)** walinomycyną. Tak przygotowane elektrody były testowane w środowisku wodnym z jonami potasu.

Wykorzystano tu również metodę potencjodynamicznego osadzania, umożliwiającą nanoszenie warstwy **p(2)**. Osadzanie na elektrodzie z GC zapewniało także otrzymanie **p(2)** o typowej dla tego polimeru charakterystyce redoks. Po naniesieniu polimeru przeprowadzono badania powierzchni z wykorzystaniem mikroskopii optycznej oraz profilometrii optycznej. Analiza uzyskanych wyników pozwoliła na określenie grubości osadzonej warstwy polimerowej, przy czym stwierdzono liniową zależność pomiędzy grubością powłoki a liczbą wykonanych cykli elektropolimeryzacji. Warstwa jednak była znacznie chropowata szczególnie w pierwszym etapie nanoszenia, co było związane z niejednakową nukleacją substratu i produktu na podłożu GC. Weryfikowano także jak określona grubość **p(2)** wpływa na czułość sensora i docelowo wyselekcjonowano najlepsze sensory z warstwą **p(2)** naniesioną w 10 cyklach osadzania.

Końcowy potencjał osadzania **p(2)** był także istotny ponieważ gwarantował uzyskanie konkretnych stanów redoks w polimerze. Było to ważne, ponieważ docelowo czujnik miał pracować jako elektroda niepolaryzowalna, a więc należało mieć kontrolę nad stanem naładowania **p(2)**. Potencjał zatrzymywano przy (-0,4 V vs. Fc|Fc+), co gwarantowało uzyskanie umiarkowanego zdomieszkowania przez obecność stanów kationorodnikowych w połączeniach protonowanych bis-peryminy (częściowe przewodnictwo jonowe i dobre powinowactwo do membrany jonoselektywnej). Obecność w materiale **p(2)** także połączeń częściowo drabinkowych oraz drabinkowych było zaś odpowiedzialne za wysoce hydrofobowy charakter, bardzo dobrą adhezję do węgla szklistego, odporność na zarysowania oraz przewodnictwo o charakterze elektronowym. Materiał **p(2)** łączy więc w sobie zarówno cechy przewodnika jonowego oraz elektronowego, co wydaje się być bardzo przydatne w stosowaniu jako membrany buforowe w opasanych aplikacjach. Proces osadzania **p(2)** można także prowadzić w kontrolowany sposób z wykorzystaniem metod elektrochemicznych także na elektrodach węglowych.

Eksperymenty dotyczące części analitycznej zostały wykonane w zespole Profesor Cecylii Wardak z Uniwersytetu Marii Curie-Skłodowskiej w Lublinie. Modyfikacja elektrod GC/ walinomycyną. przy użyciu materiału **p(2)** przyczyniła się do poprawy parametrów GC/p2 walinomycyną., zwłaszcza w odniesieniu do stabilności elektrochemicznej w środowisku wodnym oraz odwracalności potencjału w porównaniu do GC/walinomycyną.

Reasumując, stabilny potencjał elektrody jonoselektywnej z pewnością zależy od wielu czynników: warunków środowiskowych, składników i konstrukcji elektrody, kalibracji, a także stabilności strukturalnej materiałów, w tym membrany. W tym ostatnim przypadku można wskazać dodatkową funkcję polimeru jako „bufora reakcji redoks”, który w przypadku czujników potencjodynamicznych sam poddając się kilkustopniowym procesom redoks, zabezpiecza materiał membrany przed możliwością jego degeneracją. Z kolei w przypadku użycia GC/p2/walinomycyną do analizy potencjostatycznej wydaje się być osiągnięta w takim układzie stała równowagi Donnana. Równowagę tę osiąga się, gdy jony przepływają przez membranę elektrody, co prowadzi do równowagi stężeń jonów po obu stronach membrany. Nie będzie to jednak możliwe, jeśli na skutek nieszczelności na styku metal/membrana (bez kontaktu stałego) np. wykryte jony zostają uwięzione (mogą stopniowo migrować podczas kolejnych oznaczeń). Zastosowanie jednak częściowo naładowanego polimeru zawierającego jony własne wydaje się eliminować również to niebezpieczeństwo, zapewniając uzyskanie równowagi w wielu oznaczeniach.

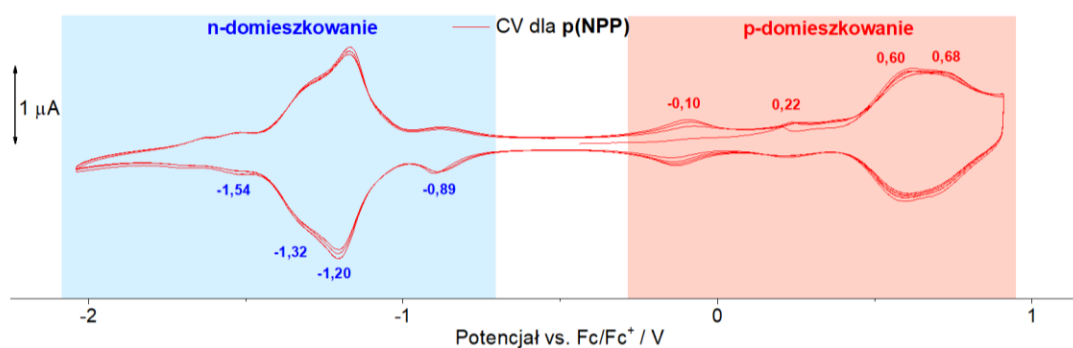
3.5. Związki D: elektrotlenianie perymidyny w układzie peryleno-bis-amidynowym

Mieszanina reakcyjna **związków D** została zaprojektowana w celu zwiększenie rozpuszczalności monomeru peryleno-bis-amidynowego, co było też istotne z punktu widzenia szczegółowej analizy strukturalnej także docelowego produktu elektrotleniania. Wstępnie otrzymana perymidyna z 1,8-naftalenodiaminą oraz dibezwodnika peryleno-3,4,9,10-tetrakarboksylowego skutkowało otrzymaniem nierozpuszczalnego związku. **Związki D** zawierające alkoksypodstawniki w rdzeniu perylenowym stanowią mieszaninę izomerów:

anti: 6,7,19,20-tetrametyloperimidyno[2''',1'''':1'',2'']izochinolino[6'',5'',4'':10',5',6']antra[2',1',9':4,5,6]izochinolino[2,1-*a*]perimidyno-9,22-dionu oraz *syn*: 7,8,20,21-tetrametyloperimidyno[1''',2''':2'',3'']izochinolino[6'',5'',4'':10',5',6']antra[2',1',9':4,5,6]-izochinolino[2,1-*a*]perimidyno-5,10-dionu.

Synteza prekursorów polegała na reakcji kondensacji 5,6,12,13-tetrakis(4-(1,1,3,3-tetrametylobutylo)fenoksy)antra[2,1,9-def:6,5,10-d'e'f']diizochromeno-1,3,8,10-tetraonu z

1,8-naftalenodiaminą, a dokładna synteza została opisana w publikacji [5]. Charakterystyka perymidyny w układzie peryleno-bis-amidynowym została oznaczona jako **NPP** oraz opisana w publikacji cyklu [5]. W wyniku przeprowadzonej elektropolimeryzacji związku **NPP**, będącego mieszaniną izomerów *syn*- i *anti*- w stosunku 1:1, otrzymano materiał polimerowy **p(NPP)**. Wprowadzenie fenoksyłowych podstawników znacząco poprawiło rozpuszczalność **NPP** w porównaniu do jego niepodstawionego odpowiednika. Jednakże obecność tych grup wpłynęła również na efektywność tworzenia wiązań kowalencyjnych między jednostkami perimidynowymi, ograniczając ich swobodę konformacyjną z powodu efektów sterycznych. W konsekwencji struktura polimeru **p(NPP)** składała się głównie z jednostek bis-perimidynowych (układ redoks powyżej 0,6 V) co zostało zilustrowane na rysunku 12.

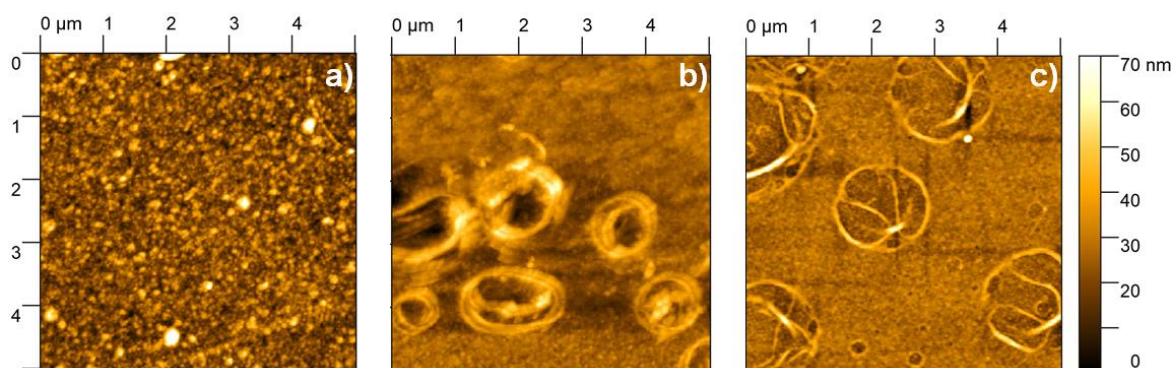


Rysunek 12. Woltamperogram-naprzemiennego utleniania i redukcji **p(NPP)** w szerokim zakresie potencjałów ⁵.

W celu dogłębnej analizy mechanizmu elektrochemicznego powstawania warstwy polimerowej zastosowano połączenie metod spektroelektrochemicznych oraz obliczeń kwantowo-chemicznych. Ścieżki redukcji wykazywały zgodność z zachowaniem mieszaniny izomerów, podczas gdy procesy utleniania obejmowały przejścia kationorodników oraz segmentów dikationowych perimidyny. Kluczowe znaczenie w badaniach miała spektroelektrochemia EPR, która pozwoliła na detekcję charakterystykę form rodnikowych w szerokim zakresie potencjałów p- i n-ładowania. Struktura prekursora i produktu została scharakteryzowana przy użyciu spektroskopii IR oraz Ramana.

Mikroskopia AFM *in-situ* w procesie elektrodopozycji **p(NPP)** formowała się w sposób jednolity, zaś podczas domieszkowania **p(NPP)** obserwowano powstawanie porów w strukturze materiału (rysunek 13). Co istotne, materiał w stanie n-domieszkowanym wykazywał większe pory w porównaniu do formy p-domieszkowanej, co może być związane z wielkością odpowiednich jonów jak i skutku pułapkowania ładunku,

gdy na początku procesu redukcji materiał opuszczają spułapkowane aniony a jednocześnie następuje wnikanie kationów, co może rzutować na morfologię i kształt porów. Podobne wnioski wyciągnięto na podstawie analizy impedancji elektrochemicznej, która dostarczyła cennych informacji na temat transportu ładunku i rezystancji wewnętrznej warstwy polimerowej, stwierdzając stabilność elektrochemiczną otrzymanego materiału. Wykazano, że **p(NPP)** jest podatny na degradację dopiero przy wysokich potencjałach utleniania i znacząco zwiększa swoją przewodność podczas polaryzacji katodowej.



Rysunek 13. Obrazy AFM 5x5 μm dla **p(NPP)** osadzonego na powierzchni platyny przy -0,5 V (a), początek n-domieszkowania (-1,2 V) (b), p-zdomieszkowany (0,7 V) (c).

Otrzymane wyniki wskazują na potencjalne zastosowania materiału **p(NPP)** w obszarach wymagających kontrolowanego ładowania oraz stabilności materiału szczególnie w warunkach redukujących (np. jako materiał akumulujący okładki kondensatora elektrochemicznego).

3. Podsumowanie i wnioski

- I. Wykazano zdolność do tworzenia wiązań kowalencyjnych między jednostkami perymidynowymi w badanych układach perinonowych na skutek procesu elektrotleniania. Proces addycji zachodzi poprzez pozycje 1, 3, 4, 6 [1, 2, 3, 5].
- II. Preferowanym miejscem łączenia wydaje się być pozycja C1, co skutkuje wytworzeniem wiązania 1,1' stabilizowanego wiązaniami wodorowymi z udziałem atomu tlenu grupy karbonylowej, zaś układ taki formalnie jest naładowany (dikation) i wykazuje charakterystyczny proces redoks widoczny na woltamperogramach przy wartościach ok. +0,1/-0,05 V (względem $Fc|Fc^+$) z transformacją dikation/rodnikokation. Następnie system ten ulega redukcji do dirodnika rekombinującego się międzycząsteczkowo [2, 3].
- III. Połączenia drabinkowe są możliwe gdy w produktach przejściowych dominują związki niskocząsteczkowe np. dimery i zwiększone oddziaływania warstwowe, wówczas w procesie potencjodynamicznym można przeprowadzić następcze utlenianie połączeń bis-perymidynowych do połączeń drabinkowych przez pozycje 3 i 4, jak udało się przeprowadzić z prekursorów ftaloperinonów oraz fenantrolinodionu [3].
- IV. Elektrotlenianie perymidynowej pochodnej fenantrolinodionu daje produkt wykazujący stan praktycznie permanentnego naładowania w bardzo szerokim zakresie potencjału (ponad 3 V). Nie jest to klasyczny polimer π -sprzężny, gdyż sprzężenie jest przełamane obecnością sprotonowanych centrów redoks (pułapkujących ładunek). Bariera potencjału między procesami utleniania i redukcji to wartość mniejsza niż 0,5 eV [3].
- V. Produkt elektrotleniania perymidynowej pochodnej fenantrolinodionu daje produkt dobrze sprawdzający się jako stały kontakt w czujnikach z membraną jonoselektywną; w przypadku czujników potencjodynamicznych materiał perinonowy, mogący przyjmować więcej stanów redoks, zabezpiecza materiał membrany przed możliwością jego degradacji; z kolei w analizie potencjostatycznej taki stały kontakt zapewnia równowagę stężeń jonów po obu stronach membrany poprzez obecność jonów własnych polimeru, co sprzyja uzyskaniu powtarzalności w wielu oznaczeniach [4].
- VI. Na reaktywność związków perymidynowych w układach perinonowych mogą wpływać także oddziaływania międzycząsteczkowe w roztworze prekursora, które mogą promować bądź hamować procesy elektrodowe (przypuszczalnie istotna odpowiednia geometria orientacji substratu względem podłoża elektrody) [1, 2].

- VII. Na wydajność procesów addycji rodników monomerów perymidynowych wpływają także konkurencyjne procesy związane z wytwarzaniem stabilnych naładowanych π -dimerów (po generacji rodnikokationów bądź di(rodnikokationów) monomeru). Procesy te można ograniczyć poprzez odpowiednie zaplanowanie struktury monomeru [1].
- VIII. Jednostka perymidyny może stanowić nową interesującą klasę systemów grup bocznych polimeru, modyfikując właściwości klasycznych liniowych polimerów π -skoniugowanych i wpływać na planarność łańcucha głównego oraz na organizację makroskopową takiego układu [1].
- IX. Obecność grup karbonylowych w segmentach perinonowych gwarantuje obecność odwracalnych stanów zredukowanych tj. rodnikoanionu oraz di(rodnikoanionu); ujemne polarony są silnie zdelokalizowane, występują duże gęstości prądów ładowania podczas redukcji, zaś poszerzenie i rozdzielenie pików redukcji jest także związane z różnicami w potencjałach ładowania między symetrycznymi czy asymetrycznymi segmentami np. ftaloperinonu czy fenantrolinodionu [3].
- X. Modyfikacja rdzenia monomeru perylenowego umożliwiła jego rozpuszczenie i przeprowadzenie elektrootleniania z roztworu, gdzie także obserwowano elektrosprzęganie perymidyny. Z uwagi na mniejsze oddziaływania warstwowe oraz wodorowe nie dochodzi tak chętnie do wytwarzania połączeń drabinkowych i dominują połączenia przez jedno odprotonowane wiązanie bis-perymidyny. Porowatość produktu jest większa na skutek obecności podstawników fenoksylowych, zaś procesy p- i n-ładowania są bardziej rozdzielone potencjałowo i wykazują także wysoką odwracalność, co czyni ten monomer lepszym prekursorem np. dla materiałów kondensatorów elektrochemicznych [5].

4. Bibliografia

1. Czichy, M., Janasik, P., Wagner, P., Officer, D. L. & Lapkowski, M. Electrochemical and Spectroelectrochemical Studies on the Reactivity of Perimidine–Carbazole–Thiophene Monomers towards the Formation of Multidimensional Macromolecules versus Stable π -Dimeric States. *Materials (Basel)*. **14**, 2167 (2021).
2. Czichy, M. *et al.* Influence of isomeric phthaloperinone monomers on the formation of π -dimers and σ -bonded segments in electrochemically-crosslinked products. *Electrochim. Acta* **370**, 137669 (2021).
3. Janasik, P., Chulkin, P., Czichy, M. & Lapkowski, M. Investigating perimidine precursors for the synthesis of new multiredox polymers. *Sci. Rep.* **14**, 21027 (2024).
4. Morawska, K., Czichy, M., Janasik, P., Lapkowski, M. & Wardak, C. Novel usage of perinone polymer as solid contact in ion-selective electrodes. *Sensors Actuators B Chem.* **422**, 136662 (2025).
5. Janasik, P. *et al.* Electropolymerization and characterization of a new ambipolar perimidine polymer with a perylene core. *Electrochim. Acta* **487**, 144115 (2024).
6. Reynolds, J. R., Baker, C. K., Jolly, C. A., Poropatic, P. A. & Ruiz, J. P. Electrically Conductive Polymers. in *Conductive Polymers and Plastics* 1–40 (Springer US, 1989). doi:10.1007/978-1-4613-0851-5_1.
7. Shirakawa, H., McDiarmid, A. & Heeger, A. Focus Article: Twenty-five years of conducting polymers. *Chem. Commun.* 1–4 (2003) doi:10.1039/b210718j.
8. Le, T.-H., Kim, Y. & Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers (Basel)*. **9**, 150 (2017).
9. Mas-Torrent, M. & Rovira, C. Novel small molecules for organic field-effect transistors: towards processability and high performance. *Chem. Soc. Rev.* **37**, 827 (2008).
10. Kang, S. D. & Snyder, G. J. Charge-transport model for conducting polymers. *Nat. Mater.* **16**, 252–257 (2017).
11. Awuzie, C. I. Conducting Polymers. *Mater. Today Proc.* **4**, 5721–5726 (2017).
12. Sercheli, M. S. *et al.* Polarons, Bipolarons, and Crystallization in Conducting Polymers: An ESR Study. *Phys. status solidi* **220**, 631–634 (2000).
13. Heeger, A. J., Kivelson, S., Schrieffer, J. R. & Su, W.-P. Solitons in conducting polymers. *Rev. Mod. Phys.* **60**, 781–850 (1988).
14. Le, T.-H., Kim, Y. & Yoon, H. Electrical and Electrochemical Properties of Conducting Polymers. *Polymers (Basel)*. **9**, 150 (2017).
15. Guo, X. & Facchetti, A. The journey of conducting polymers from discovery to application. *Nat. Mater.* **19**, 922–928 (2020).
16. Grancarić, A. M. *et al.* Conductive polymers for smart textile applications. *J. Ind. Text.* **48**, 612–642 (2018).
17. Alemour, B., Badran, O. & Hassan, M. R. A Review of Using Conductive Composite Materials in Solving Lightning Strike and Ice Accumulation Problems in Aviation. *J. Aerosp. Technol. Manag.* (2019) doi:10.5028/jatm.v11.1022.
18. Ince, J. C. *et al.* Overview of emerging hybrid and composite materials for space applications. *Adv. Compos. Hybrid Mater.* **6**, 130 (2023).
19. Bhadra, S., Khastgir, D., Singha, N. K. & Lee, J. H. Progress in preparation, processing and applications of polyaniline. *Prog. Polym. Sci.* **34**, 783–810 (2009).
20. Kayser, L. V. & Lipomi, D. J. Stretchable Conductive Polymers and Composites Based on PEDOT and PEDOT:PSS. *Adv. Mater.* **31**, (2019).
21. Gsänger, M., Bialas, D., Huang, L., Stolte, M. & Würthner, F. Organic Semiconductors based on Dyes and Color Pigments. *Adv. Mater.* **28**, 3615–3645 (2016).
22. Holliday, S., Li, Y. & Luscombe, C. K. Recent advances in high performance donor-acceptor polymers for organic photovoltaics. *Prog. Polym. Sci.* **70**, 34–51 (2017).
23. Naarmann, H. Polymers, Electrically Conducting. in *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2000). doi:10.1002/14356007.a21_429.
24. Yamashita, Y. Organic semiconductors for organic field-effect transistors. *Sci. Technol. Adv. Mater.* **10**, 024313 (2009).
25. Barsan, M. M., Ghica, M. E. & Brett, C. M. A. Electrochemical sensors and biosensors based on redox polymer/carbon nanotube modified electrodes: A review. *Anal. Chim. Acta* **881**, 1–23 (2015).
26. Ramanavičius, A., Ramanavičienė, A. & Malinauskas, A. Electrochemical sensors based on conducting polymer—polypyrrole. *Electrochim. Acta* **51**, 6025–6037 (2006).
27. Kippelen, B. & Brédas, J.-L. Organic photovoltaics. *Energy Environ. Sci.* **2**, 251 (2009).
28. Salehi, A., Fu, X., Shin, D. & So, F. Recent Advances in OLED Optical Design. *Adv. Funct. Mater.* **29**, (2019).
29. Coropceanu, V. *et al.* Charge Transport in Organic Semiconductors. *Chem. Rev.* **107**, 926–952 (2007).
30. Gao, X. & Hu, Y. Development of n-type organic semiconductors for thin film transistors: a viewpoint of molecular design. *J. Mater. Chem. C* **2**, 3099–3117 (2014).

31. Chiang, C. K. *et al.* Electrical Conductivity in Doped Polyacetylene. *Phys. Rev. Lett.* **39**, 1098–1101 (1977).
32. Wang, L.-X., Li, X.-G. & Yang, Y.-L. Preparation, properties and applications of polypyrroles. *React. Funct. Polym.* **47**, 125–139 (2001).
33. Zheng, T., Badrun, F., Brown, I. ., Leopold, D. . & Sandreczki, T. . Correlation of electron spin concentration and conductivity in the ladder polymer BBL as a function of electrochemical potential. *Synth. Met.* **107**, 39–45 (1999).
34. Lim, J. A., Liu, F., Ferdous, S., Muthukumar, M. & Briseno, A. L. Polymer semiconductor crystals. *Mater. Today* **13**, 14–24 (2010).
35. Quijada, C. Special Issue: Conductive Polymers: Materials and Applications. *Materials (Basel)*. **13**, 2344 (2020).
36. Waltman, R. J. & Bargon, J. Electrically conducting polymers: a review of the electropolymerization reaction, of the effects of chemical structure on polymer film properties, and of applications towards technology. *Can. J. Chem.* **64**, 76–95 (1986).
37. Marrocchi, A., Facchetti, A., Lanari, D., Petrucci, C. & Vaccaro, L. Current methodologies for a sustainable approach to π -conjugated organic semiconductors. *Energy Environ. Sci.* **9**, 763–786 (2016).
38. Leitgeb, A., Wappel, J. & Slugovc, C. The ROMP toolbox upgraded. *Polymer (Guildf)*. **51**, 2927–2946 (2010).
39. Aili, D., Yang, J., Jankova, K., Henkensmeier, D. & Li, Q. From polybenzimidazoles to polybenzimidazoliums and polybenzimidazolides. *J. Mater. Chem. A* **8**, 12854–12886 (2020).
40. Teo, Y. C., Lai, H. W. H. & Xia, Y. Synthesis of Ladder Polymers: Developments, Challenges, and Opportunities. *Chem. – A Eur. J.* **23**, 14101–14112 (2017).
41. Salimian, R. & Nardin, C. Conjugated Polymers for Aptasensing Applications. *Biomacromolecules* **24**, 3411–3437 (2023).
42. Lin, K., Chen, S., Lu, B. & Xu, J. Hybrid π -conjugated polymers from dibenzo pentacyclic centers: precursor design, electrosynthesis and electrochromics. *Sci. China Chem.* **60**, 38–53 (2017).
43. Friebe, C., Hager, M. D., Winter, A. & Schubert, U. S. Metal-containing Polymers via Electropolymerization. *Adv. Mater.* **24**, 332–345 (2012).
44. *Electropolymerization*. (Wiley, 2010). doi:10.1002/9783527630592.
45. Geniès, E. M., Boyle, A., Lapkowski, M. & Tsintavis, C. Polyaniline: A historical survey. *Synth. Met.* **36**, 139–182 (1990).
46. Karon, K. & Lapkowski, M. Carbazole electrochemistry: a short review. *J. Solid State Electrochem.* **19**, 2601–2610 (2015).
47. Allard, N. & Leclerc, M. 6. Conjugated polymers for organic electronics. in *Functional Materials* 121–138 (DE GRUYTER, 2014). doi:10.1515/9783110307825.121.
48. Inzelt, G. *Conducting Polymers*. (Springer Berlin Heidelberg, 2012). doi:10.1007/978-3-642-27621-7.
49. Pron, A. & Rannou, P. Processible conjugated polymers: from organic semiconductors to organic metals and superconductors. *Prog. Polym. Sci.* **27**, 135–190 (2002).
50. McCullough, R. D. The Chemistry of Conducting Polythiophenes. *Adv. Mater.* **10**, 93–116 (1998).
51. Scherlis, D. A. & Marzari, N. π -Stacking in Thiophene Oligomers as the Driving Force for Electroactive Materials and Devices. *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 3207–3212 (2005).
52. Perepichka, I. F., Perepichka, D. F. & Meng, H. Thiophene-Based Materials for Electroluminescent Applications. in *Handbook of Thiophene-Based Materials* 695–756 (Wiley, 2009). doi:10.1002/9780470745533.ch19.
53. Pati, P. B. Benzazole (B, N, O, S, Se and Te) based D-A-D type oligomers: Switch from electropolymerization to structural aspect. *Org. Electron.* **38**, 97–106 (2016).
54. Al Hinaai, M. M. Electropolymerized organic thin films: synthesis, characterization, and application. in *Electrochemistry* 338–371 (The Royal Society of Chemistry, 2023). doi:10.1039/BK9781839169366-00338.
55. Rajapakse, R. M. G. *et al.* Implementing the donor–acceptor approach in electronically conducting copolymers via electropolymerization. *RSC Adv.* **12**, 12089–12115 (2022).
56. Sabouraud, G., Sadki, S. & Brodie, N. The mechanisms of pyrrole electropolymerization. *Chem. Soc. Rev.* **29**, 283–293 (2000).
57. Tucceri, R., Arnal, P. & Scian, A. Electrosynthesis and Spectroscopic Characterization of Poly(o - Aminophenol) Film Electrodes. *ISRN Polym. Sci.* **2012**, 1–26 (2012).
58. Teo, Y. C., Lai, H. W. H. & Xia, Y. Synthesis of Ladder Polymers: Developments, Challenges, and Opportunities. *Chem. – A Eur. J.* **23**, 14101–14112 (2017).
59. Balaban, A. T., Oniciu, D. C. & Katritzky, A. R. Aromaticity as a Cornerstone of Heterocyclic Chemistry. *Chem. Rev.* **104**, 2777–2812 (2004).
60. Flaxbart, D. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry II: A Review of the Literature 1982–1995*. 12 Volume Set Editors-in-chief: Alan R. Katritzky, Charles W. Rees, and Eric, F. V. Scriven. Elsevier (Pergamon): Oxford. 1997. 11 856 pp. \$6345.00. ISBN 0-08-042072-9. *J. Am. Chem. Soc.* **119**, 9086–9086 (1997).
61. Minkin, V. I., Zhdanov, Y. A., Sadekov, I. D., Raevskii, O. A. & Garnovskii, A. D. Structure and properties of

- perimidine and its derivatives. *Chem. Heterocycl. Compd.* **3**, 855–860 (1970).
62. Plattner, P. A. & St. Pfau, A. Zur Kenntnis der flüchtigen Pflanzenstoffe V. Über die Darstellung des Grundkörpers der Azulen-Reihe. *Helv. Chim. Acta* **20** 224–232 (1937).
 63. Shoji, T. & Ito, S. The Preparation and Properties of Heteroarylazulenes and Hetero-Fused Azulenes. in 1–54 (2018). doi:10.1016/bs.aihch.2018.02.002.
 64. Ozeryanskii, V. A., Filatova, E. A., Sorokin, V. I., & Pozharskii, A. F. Study of interconversions of 2,3-dihydroperimidines and 1,8-bis(dialkylamino)naphthalenes. Convenient synthesis of 1,2,2,3-tetramethyl-2,3-dihydroperimidine and a monoisopropyl analog of the “proton sponge”. *Russ. Chem. Bull.* **50** 846–853 (2001).
 65. Pozharskii, A. F. & Dal’nikovskaya, V. V. Perimidines. *Russ. Chem. Rev.* **50**, 816–835 (1981).
 66. Wallis, P. J., Booth, K. J., Patti, A. F. & Scott, J. L. Oxidative coupling revisited: solvent-free, heterogeneous and in water. *Green Chem.* **8**, 333 (2006).
 67. Klimov, E. S., Karsanov, I. V., Shpakov, A. V., Sabanov, V. K. & Okhlobystin, O. Y. Anion-radical complexes with perimidine redox ligands. *Chem. Heterocycl. Compd.* **23**, 1369–1369 (1987).
 68. Harry, N. A., Ujwaldev, S. M., Anejea, T. & Anilkumar, G. A Comprehensive Overview of Perimidines: Synthesis, Chemical Transformations, and Applications. *Curr. Org. Chem.* **25**, 248–271 (2021).
 69. Farghaly, T. A., Al-Hussain, S. A., Muhammad, Z. A., Abdallah, M. A. & Zaki, M. E. A. Synthesis and Reactions of Perimidines and Their Fused Systems. *Curr. Org. Chem.* **24**, 1669–1716 (2020).
 70. Pozharskii, A. F., Gulevskaya, A. V., Claramunt, R. M., Alkorta, I. & Elguero, J. Perimidines: a unique π -amphoteric heteroaromatic system. *Russ. Chem. Rev.* **89**, 1204–1260 (2020).
 71. Foces-Foces, C. *et al.* Crystal structures of 2-(2-methoxyphenyl) perimidine and its hemihydrate. *J. Crystallogr. Spectrosc. Res.* **23**, 305–312 (1993).
 72. Borovlev, I. V., Pozharskii, A. F., Filatova, E. A. & Demidov, O. P. Heterocyclic analogs of pleiadene 76. Synthesis and tautomeric conversions of mono- and disubstituted perimidines with electron-withdrawing substituents in the naphthalene fragment. *Chem. Heterocycl. Compd.* **46**, 307–315 (2010).
 73. Akita, M., Seto, H., Aoyama, R., Kimura, J. & Kobayashi, K. Novel Rearrangements in the Reactions Directed Toward Preparation of Spiro-N,N-ketals: Reactions of Naphthalene-1,8-diamine with Ninhydrin and Isatin. *Molecules* **17**, 13879–13890 (2012).
 74. Zhang, J., Yang, P. L. & Gray, N. S. Targeting cancer with small molecule kinase inhibitors. *Nat. Rev. Cancer* **9**, 28–39 (2009).
 75. Bazinet, P., Yap, G. P. A. & Richeson, D. S. Constructing a Stable Carbene with a Novel Topology and Electronic Framework. *J. Am. Chem. Soc.* **125**, 13314–13315 (2003).
 76. Bu, X., Deady, L. W., Finlay, G. J., Baguley, B. C. & Denny, W. A. Synthesis and Cytotoxic Activity of 7-Oxo-7 H -dibenz[f , i j]isoquinoline and 7-Oxo-7 H -benzo[e]perimidine Derivatives. *J. Med. Chem.* **44**, 2004–2014 (2001).
 77. Pozharskii, A. F., Kurasov, L. A., Kuz’Menko, V. V., & Popova, L. L. PERINAPHTHYLENEDIAMINES. II. GENERAL METHOD FOR THE SYNTHESIS OF TETRA-, TRI-, AND DI-N-SUBSTITUTED 1, 8-NAPHTHYLENEDIAMINES. *Chem. Informationsd.* **12**, (1981).
 78. Staab, H. A., Kirsch, A., Barth, T., Krieger, C. & Neugebauer, F. A. Isomeric Tetrakis(dimethylamino)naphthalenes: Syntheses, Structure-Dependence of Basicities, Crystal Structures, and Physical Properties. *European J. Org. Chem.* **2000**, 1617–1622 (2000).
 79. Łapkowski, M. Perinone—New Life of an Old Molecule. *Materials (Basel)*. **14**, 6880 (2021).
 80. Aoyama, S., Catti, L. & Yoshizawa, M. Facile Processing of Unsubstituted π -Conjugated Aromatic Polymers through Water-solubilization Using Aromatic Micelles. *Angew. Chemie* **135**, (2023).
 81. Perrin, L. & Hudhomme, P. Synthesis, Electrochemical and Optical Absorption Properties of New Perylene-3,4:9,10-bis(dicarboximide) and Perylene-3,4:9,10-bis(benzimidazole) Derivatives. *European J. Org. Chem.* **2011**, 5427–5440 (2011).
 82. Tapmeyer, L., Bolte, M., Chierotti, M. R. & Schmidt, M. U. Structure of the intermediates in the industrial separation of perinone isomers. *Dye. Pigment.* **181**, 108442 (2020).
 83. Yang, C.-Y. *et al.* A high-conductivity n-type polymeric ink for printed electronics. *Nat. Commun.* **12**, 2354 (2021).
 84. Narayan, K. S., Taylor, B. E., Spry, R. J. & Ferguson, J. B. Photoconductivity of the ladder polymer BBL. *J. Lumin.* **60–61**, 482–484 (1994).
 85. Wells, K. A. *et al.* Understanding the influence of geometric and electronic structure on the excited state dynamical and photoredox properties of perinone chromophores. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **23**, 24200–24210 (2021).
 86. Mizuguchi, J. Crystal Structure and Electronic Characterization of trans - and cis -Perinone Pigments. *J. Phys. Chem. B* **108**, 8926–8930 (2004).
 87. Suraru, S. & Würthner, F. Strategies for the Synthesis of Functional Naphthalene Diimides. *Angew. Chemie Int. Ed.* **53**, 7428–7448 (2014).
 88. Ryu, G.-S., Chen, Z., Usta, H., Noh, Y.-Y. & Facchetti, A. Naphthalene diimide-based polymeric

- semiconductors. Effect of chlorine incorporation and n-channel transistors operating in water. *MRS Commun.* **6**, 47–60 (2016).
89. Fazzi, D. & Negri, F. Addressing the Elusive Polaronic Nature of Multiple Redox States in a π -Conjugated Ladder-Type Polymer. *Adv. Electron. Mater.* **7**, (2021).
 90. Shin, S.-H. *et al.* Forming layered conjugated porous BBL structures. *Polym. Chem.* **10**, 4185–4193 (2019).
 91. Patent JP 2012172070 A 20120910 (2012)370.
 92. Patent US 20120157586 A1 20120621 (2012) 371.
 93. Mamada, M., Pérez-Bolívar, C. & Anzenbacher, P. Green Synthesis of Polycyclic Benzimidazole Derivatives and Organic Semiconductors. *Org. Lett.* **13**, 4882–4885 (2011).
 94. Mamada, M. *et al.* Benzimidazole Derivatives: Synthesis, Physical Properties, and n-Type Semiconducting Properties. *Chem. - A Eur. J.* **20**, 11835–11846 (2014).
 95. Ried, W. & Isenbruk, G. Reaktionen mit Cyclobutendionen, XXV. Über die Umsetzung von 2-Hydroxy-1-phenyl-cyclobuten-(1)-dion-(3.4) mit aromatischen Diaminen. *Chem. Ber.* **105**, 337–352 (1972).
 96. Czichy, M. *et al.* Electrochemical Polymerization of Pyrrole–Perimidine Hybrids: Low-Band-Gap Materials with High n-Doping Activity. *J. Phys. Chem. C* **124**, 14350–14362 (2020).
 97. Czichy, M. *et al.* Effects of solution-phase ordering on the spectroscopic properties and electrooxidative reactivity of isomeric mixtures and isolated isomers of synthesized amidine derivatives. *Dye. Pigment.* **178**, 108309 (2020).
 98. Czichy, M. *et al.* Influence of isomeric phthaloperinone monomers on the formation of π -dimers and σ -bonded segments in electrochemically-crosslinked products. *Electrochim. Acta* 137669 (2021) doi:10.1016/j.electacta.2020.137669.

Dorobek naukowy

I. Artykuły naukowe opublikowane w czasopiśmie naukowym, które w roku opublikowania artykułu w ostatecznej formie było ujęte w ministerialnym wykazie czasopism naukowych i recenzowanych materiałów z konferencji międzynarodowych

1. Morawska K., Czichy M., **Janasik P.**, Łapkowski M., Wardak C.: *Novel usage of perinone polymer as solid contact in ion-selective electrodes*, Sensors and Actuators B - Chemical, Elsevier S.A., vol. 422, **2025**, 136662, pp. 1-13, MNiSW = 200, IF(8).
2. Głoz K., Fabian M., **Janasik P.**, Kołodziej W., Stolarczyk A., Jarosz T.: *The failure of molecular imprinting in conducting polymers: a case study of imprinting picric acid on polycarbazole*, Sensors, Multidisciplinary Digital Publishing Institute, vol. 24, no. 2, **2024**, 424, pp. 1-20, MNiSW = 100, IF(3.4).
3. **Janasik P.**, Motyka R., Chulkin P., Czichy M., Janasik D., Vella J., Tollemache C., Travas-Sejdic J., Łapkowski M.: *Electropolymerization and characterization of a new ambipolar perimidine polymer with a perylene core*, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 487, **2024**, 144115, pp. 1-14, MNiSW = 100, IF(5.5)
4. **Janasik P.**, Chulkin P., Czichy M., Łapkowski M.: *Investigating perimidine precursors for the synthesis of new multiredox polymers*, Scientific Reports, Nature Publishing Group, vol. 14, **2024**, 21027, pp. 1-17, MNiSW = 140, IF(3.8).
5. Marley F., Asare J., Sekyi-Arthur D., Lukas T., Appiah A., Charway D., Agyei-Tuffour B., Boadi R., **Janasik P.**, Adamiak M.: *First-Principles Approach to Finite Element Simulation of Flexible Photovoltaics*, Energies, MDPI, vol. 17, no. 16, **2024**, 4064, pp. 1-14, MNiSW = 140, IF(3).
6. Keruckas J., **Janasik P.**, Keruckienė R., Chulkin P., Czichy M., Łapkowski M., Volyniuk D., Durgaryan R., Kim B., Boschloo G.: *N,N-Bis(9-methyl-3-carbazolyl)-4-anisidine as an electroactive material for use in perovskite solar cells*, ACS Applied Energy Materials, American Chemical Society, vol. 6, no. 11, **2023**, pp. 5720-5728, MNiSW = 20, IF(5.5).
7. Li G., Hu Y., Li M., Tang Y., Zhang Z., Musiienko A., Cao Q., Akhundova F., Li J., Prashanthan K., Yang F., **Janasik P.**, Appiah A., Trofimov S., Livakas N., Zuo S., Wu L., Wang L., Yang Y., Agyei-Tuffour B., MacQueen R., Naydenov B., Unold T., Unger E., Aktas E., Eigler S., Abate A.: *Managing excess lead iodide with functionalized oxo-graphene nanosheets for stable perovskite solar cells*, Angewandte Chemie-International Edition, Wiley - V C H Verlag GmbH & Co. KGaA, vol. 62, no. 39, **2023**, e202307395, pp. 1-10, MNiSW = 200, IF(16.1).
8. Wu L., Li G., Prashanthan K., Musiienko A., Li J., Gries T., Zhang H., Köbler H., **Janasik P.**, Appiah A., Paramasivam G., Sun T., Li M., Marongiu D., Saba M., Abate A.: *Stabilisation of inorganic perovskite solar cells with a 2D Dion-Jacobson passivating layer*, Advanced Materials, Wiley-VCH Verlag GmbH, vol. 35, no. 42, **2023**, 2304150, pp. 1-7, MNiSW = 200 points, IF(27.4).

9. Efimov I., Miftyakhova A., Matveeva M., Zhilyaev D., Chulkin P., **Janasik P.**, Talarico G., Voskressensky L.: *Synthesis and photophysical properties of 1,7-aryol BODIPYs: an experimental and theoretical study*, New Journal of Chemistry, RSC Publications, vol. 46, no. 40, **2022**, pp. 19291-19300, MNiSW = 70, IF(3.3).
10. Matveeva M., Zhilyaev D., Miftyakhova A., Chulkin P., **Janasik P.**, Voskressensky L., Talarico G., Efimov I.: *Synthesis and photophysical properties of novel oxadiazole substituted BODIPY fluorophores*, New Journal of Chemistry, RSC Publications, vol. 46, no. 12, **2022**, pp. 5725-5729, MNiSW = 70, IF(3.3).
11. Czichy M., **Janasik P.**, Wagner P., Officer D., Łapkowski M.: *Electrochemical and spectroelectrochemical studies on the reactivity of perimidine-carbazole-thiophene monomers towards the formation of multidimensional macromolecules versus stable π -dimeric states*, Materials, MDPIAG, vol. 14, no. 9, **2021**, 2167, pp. 1-16, MNiSW = 140, IF(3.7).
12. Czichy M., Colombo A., Wagner P., **Janasik P.**, Dragonetti C., Raja R., Officer D., Wang L.: *Exohedral functionalization of fullerene by substituents controlling of molecular organization for spontaneous C60 dimerization in liquid crystal solutions and in a bulk controlled by a potential*, Polymers, vol. 13, no. 16, **2021**, 2816, pp. 1-18, MNiSW = 100, IF(5).
13. Czichy M., **Janasik P.**, Motyka R., Zassowski P., Grabiec E., Wolińska-Grabczyk A., Łapkowski M.: *Influence of isomeric phthaloperinone monomers on the formation of π -dimers and σ -bonded segments in electrochemically-crosslinked products*, Electrochimica Acta, Pergamon, vol. 370, **2021**, 137669, pp. 1-15, MNiSW = 100, IF(7.3).
14. Sadowski B., Kaliszewska M., Poronik Y., Czichy M., **Janasik P.**, Banasiewicz M., Mierzwa D., Gadomski W., Lohrey T., Łapkowski M.: *Potent strategy towards strongly emissive nitroaromatics through a weakly electron-deficient core*, Chemical Science, vol. 12, no. 48, **2021**, pp. 14039-14049, MNiSW = 200, IF(10).
15. Tasiór M., Kowalczyk P., Przybył M., Czichy M., **Janasik P.**, Bousquet M., Łapkowski M., Rammo M., Rebane A., Jacquemin D.: *Going beyond the borders: pyrrolo[3,2-*b*]pyrroles with deep red emission*, Chemical Science, vol. 12, no. 48, **2021**, pp. 15935-15946, MNiSW = 200, IF(10).
16. Czichy M., Motyka R., Zassowski P., Grabiec E., **Janasik P.**, Brzęczek-Szafran A., Łaba K., Wolińska-Grabczyk A., Łapkowski M.: *Effects of solution-phase ordering on the spectroscopic properties and electrooxidative reactivity of isomeric mixtures and isolated isomers of synthesized amidine derivatives*, Dyes and Pigments, Pergamon, vol. 178, **2020**, 108309, pp. 1-9, MNiSW = 100, IF(4.9).
17. Czichy M., Zhylitskaya H., Zassowski P., Navakouski M., Chulkin P., **Janasik P.**, Łapkowski M., Stępień M.: *Electrochemical polymerization of pyrrole-perimidine hybrids: low-band-gap materials with high *n*-doping activity*, The Journal of Physical Chemistry Part C: Nanomaterials, Interfaces and Hard Matter, American Chemical Society, vol. 124, no. 26, **2020**, pp. 14350-14362, MNiSW = 140, IF(4.1).

Łączny IF=124,3; łącznie 2240 pkt MNiSW

II. Zgłoszenia patentowe

1. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. *Nowy polimer perinonowy i sposób otrzymywania polimeru perinonowego w procesie polimeryzacji potencjodynamicznej*. P.441369 (WIPO ST 10/C PL441369), 2022.
2. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. *Nowy polimer perinonowy i sposób otrzymywania polimeru perinonowego w procesie polimeryzacji potencjostatycznej*. P.441370 (WIPO ST 10/C PL441370), 2022.
3. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. *Nowy polimer perinonowy oraz sposób otrzymywania polimeru perinonowego w procesie polimeryzacji potencjodynamicznej*. P.441371 (WIPO ST 10/C PL441371), 2022.
4. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. *Nowy polimer perinonowy oraz sposób otrzymywania polimeru perinonowego w procesie polimeryzacji potencjostatycznej*. P.441372 (WIPO ST 10/C PL441372), 2022.
5. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. *Nowy polimer perinonowy z rdzeniem perylenowym oraz sposób otrzymywania polimeru perinonowego z rdzeniem perylenowym w procesie polimeryzacji elektrochemicznej*. UP P.44628, 2023.
6. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. zgłoszenie do EPO EP22460050.
7. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. zgłoszenie do EPO EP22460051.
8. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. zgłoszenie do EPO EP22460052.
9. Łapkowski M., **Janasik P.**, Czichy M. zgłoszenie do EPO EP22460053.

III. Wystąpienia konferencyjne

1. **Janasik P.**, Czichy M., Janasik D., Łapkowski M. *Badanie elektrochemicznego sprzęgania jednostki perymidyny*. 66. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Poznań, 15-20.09.2024. (Poster + wystąpienie ustne)
2. **Janasik P.**, Czichy M., Chulkin P., Lapkowski M. *Perimidine compounds as novel organic semiconductors*. 75th Annual Meeting of the International Society of Electrochemistry (ISE), Kanada, Montreal 17-24.08.2024. (Poster)
3. **Janasik P.**, Czichy M., Chulkin P., Lapkowski M. *Perimidine-based electropolymerizable compounds as a new class of organic semiconductors*. 26th International Conference on Science and Technology of Synthetic Electronic Materials (ICSM), Drezno, Niemcy, 22-29.06.2024. (Wystąpienie ustne)
4. **Janasik P.**, Czichy M., Lapkowski M. *Electropolymerisation of perimidine-aromatic compounds resulting in obtaining materials with low electrochemical bandgap*. Electrochemistry 2022, Berlin, Niemcy, 27-30.09.2022. (Poster)
5. **Janasik P.**, Czichy M., Lapkowski M. *Electrochemical and spectroelectrochemical properties of 10h-pyrrolo[1,2-a]perimidin-10-one*. OPEN READINGS 22 65th Scientific Conference for Students of Physics and Natural Sciences, Wilno, Litwa, 15-18.03.2022.
6. **Janasik P.**, Czichy M., Łapkowski M. *Wykorzystanie obliczeń kwantowo-chemicznych do interpretacji analizy elektrochemicznej perymidyn*. 64. Zjazd Naukowy PTChem, Lublin, 11-16.09.2022. (Poster)

7. **Janasik P.**, Motyka R., Miśków J., Czichy M., Łapkowski M. *Badania elektrochemiczne barwników perinonowych zawierających jednostkę perymidyny*. 63. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Łódź, 13-17.09.2021. (Poster)
8. **Janasik P.**, Motyka R., Miskow J., Czichy M., Łapkowski M. *Electrochemical study of compounds containing perimidine unit fused with benzene or naphthalene*. Sympozjum Młodych Naukowców Wydziału Fizyki UW, Warszawa, 30.08 - 03.09.2021. (Poster)
9. **Janasik P.** *Wykorzystanie metod obliczeniowych do interpretacji wyników analizy elektrochemicznej związków organicznych*. II Pomorskie Studenckie Sympozjum Chemiczne, Gdańsk, 20-21.03.2021. (Poster)
10. **Janasik P.**, Sadowski B., Gryko D. T., Łapkowski M., Czichy M. *Electrooxidation study of cross-conjugated dyes containing diphenylamines attached to dipyrrole-naphthyridine-dione core*. Science Beyond Disciplines : 8th edition of the Conference for Young Scientists, Chorzow, 19-20.09.2019. (Poster)
11. **Janasik P.**, Wagner P., Łapkowski M., Czichy M. *Właściwości elektrochemiczne monomerów zawierających jednostkę 14H-benzo[4,5]izochino[2,1- α]perimidyn-14-onu*. 62. Zjazd Naukowy Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Warszawa, 2-6.09.2019. (Poster)
12. **Janasik P.**, Wagner P., Łapkowski M., Czichy M. *Oxidative coupling of monomers containing perimidine and carbazole or dithiophenocarbazole unit*. II-SYSTEM FIGURATION EUROPEAN-JAPANESE WORKSHOP 2019 (II-EJ 2019), Zabrze, 12-15.11.2019. (Poster)

IV. Udział w projektach

1. **Wykonawca w ramach OPUS-21** (UMO-2021/41/B/ST5/03221, 2022-2025).
Tytuł projektu: *Towards a zero energy gap and superconducting conjugated multidimensional polymers*.
2. **Realizacja dwóch projektów finansowanych z subwencji na utrzymanie i rozwój potencjału badawczego młodych naukowców w Katedrze Fizykochemii i Technologii Polimerów powiązanych z tematyką doktoratu:**
 - Tytuł projektu: *Otrzymywanie organicznych warstw przewodzących przez elektropolimeryzację monomerów zawierających jednostkę perymidyny*.
Okres realizacji: 05.2021 do 01.2022
Numer: 04/040/BKM21/0161 (BKM-529/RCH4/2021)
 - Tytuł projektu: *Synteza i elektropolimeryzacja związków aromatycznych posiadających jednostkę 1H-Benzo[d,e]chinazolinową oraz boczne jednostki tiofenowe*.
Okres realizacji: 05.2022 do 01.2023
Numer: 04/040/BKM21/0161 (BKM-529/RCH4/2021).

V. Staże naukowe oraz pobyty szkoleniowe

1. **16.04.2023 - 17.07.2023** – Staż naukowy odbyty w School of Chemical Sciences, University of Auckland, Auckland, Nowa Zelandia – w zespole Prof. Jadranki Travas-Sejdic – doskonalenie technik związanych z charakterystyką elektro(bio)sensorów, pomiary *in-situ* spektroelektrochemiczne AFM (MFP-3D Origin AFM z uchwytem na próbkę kuwety elektrochemicznej (Asylum Research), spektroskopia Ramana (konfokalny spektroskop Ramana Labram HR Evolution, Horiba); opracowanie publikacji nr 3 (w ramach projektu Organic Charge Transfer Applications OCTA, Horizon 2020 no 778158).
2. **05.10.2023 - 07.10.2023** – Udział w szkoleniu oraz nawiązanie współpracy z zespołem dr hab. Cecylii Wardak, Prof. UMCS w Katedrze Chemii Analitycznej Instytutu Nauk Chemicznych Wydziału Chemicznego UMCS w Lublinie – produkcja elektrod jonoselektywnych oraz ich analiza metodami elektrochemicznymi; opracowanie publikacji nr 4 (w ramach projektu OPUS-21 UMO-2021/41/B/ST5/03221).

Oświadczenia oraz kopie publikacji wraz z materiałami dodatkowymi