

Abstrakt rozprawy doktorskiej

“Thiophene polymers with tailored break of π -conjugated bond featuring tuneable electrochromic properties”

Paulos Asefa Fufa (M. Sc.)

Niniejsza rozprawa doktorska dotyczy projektowania, syntezy oraz kompleksowej analizy elektrochemicznej i spektroskopowej polimerów tiofenu zawierających celowo wprowadzone przerwy w sprzężeniu π w postaci mostków o hybrydyzacji sp^3 . Celem pracy było ustalenie zależności struktura–właściwości oraz zrozumienie, w jaki sposób kontrolowane przerywanie sprzężenia π wpływa na procesy redoks, lokalizację ładunku oraz właściwości elektrochromowe badanych układów.

Zsyntetyzowano trzy systematyczne serie związków: (i) pochodne kwaterotiofenu mostkowane grupą metylenową o różnym stopniu podstawienia alkilowego, (ii) oligotiofeny o zróżnicowanej długości segmentu sprzężonego, połączone mostkiem metylenowym oraz (iii) układy kwaterotiofenowe rozdzielone mostkami metylenowym, etylenowym i propylenowym. Dodatkowo otrzymano wybrane związki modelowe, które umożliwiły pogłębioną interpretację mechanizmów utleniania oraz analizę zależności struktura–właściwości. Struktury wszystkich zsyntetyzowanych monomerów potwierdzono za pomocą spektroskopii 1H i ^{13}C NMR.

Widma UV–Vis monomerów poddano analizie w celu oceny skuteczności przerywania sprzężenia π w stanie podstawowym oraz określenia stopnia komunikacji elektronowej pomiędzy segmentami tiofenowymi. Właściwości elektrochemiczne badano metodą woltamperometrii cyklicznej, analizując pierwszy etap utleniania oraz reakcje następcze zależne od budowy cząsteczki. Pomiar spektroelektrochemiczny UV–Vis–NIR przeprowadzono dla elektrochemicznie wytworzonych warstw polimerowych wszystkich trzech serii badanych związków w celu monitorowania zmian stanów elektronowych podczas procesów domieszkowania i odwracalnego oddomieszkowania. Dla jednego ze związków wykonano dodatkowo pomiary EPR w warunkach spektroelektrochemicznych, co pozwoliło bezpośrednio potwierdzić powstawanie rodnikowych, paramagnetycznych centrów ładunku.

Uzyskane wyniki wskazują, że proces utleniania przebiega etapowo, poprzez kolejne reakcje jednoelektronowe, a jego charakter silnie zależy od stopnia podstawienia mostka, długości segmentu sprzężonego oraz długości łącznika alkilenowego. Analiza spektroelektrochemiczna potwierdza powstawanie zlokalizowanych nośników ładunku typu polaronowego, przy ograniczonej delokalizacji wzdłuż całego układu wskutek obecności przerywających sprzężenie mostków sp^3 . Wydłużanie łącznika prowadzi do zmniejszenia sprzężenia elektronowego między segmentami tiofenowymi oraz wpływa na odwracalność procesów redoks i charakter odpowiedzi optycznej. Zaobserwowane zmiany widmowe podczas kontrolowanego utleniania bezpośrednio korelują z właściwościami elektrochromowymi badanych materiałów, wskazując, że architektura mostka stanowi narzędzie molekularne do modulowania barwy oraz stabilności stanów utlenionych.

Przeprowadzone badania pozwoliły na sformułowanie spójnego mechanistycznego modelu łączącego budowę molekularną, ścieżki utleniania, lokalizację ładunku oraz właściwości elektrochromowe w układach tiofenowych z przerwaniem sprzężenia π . Wyniki pracy stanowią wkład w rozwój projektowania półprzewodników organicznych o regulowanych właściwościach redoks i potencjalnym zastosowaniu w urządzeniach elektrochromowych oraz elastycznej elektronice.