



2009

Investigations of electrochemical and spectroelectrochemical properties (UV-Vis, EPR) of thiophene trimer derivatives substituted with phenylvinyl groups.

Pawel W. Wagner

University of Wollongong, pawel@uow.edu.au

Agnieszka Stolarczyk

Mariola Bartoszek

Mieczyslaw Lapkowski

Silesian university of Technology

David L. Officer

University of Wollongong, davido@uow.edu.au

See next page for additional authors

Recommended Citation

Wagner, Pawel W.; Stolarczyk, Agnieszka; Bartoszek, Mariola; Lapkowski, Mieczyslaw; Officer, David L.; Gordon, Keith C.; Jadamiec, M; and Sulkowski, Wieslaw W.: Investigations of electrochemical and spectroelectrochemical properties (UV-Vis, EPR) of thiophene trimer derivatives substituted with phenylvinyl groups. 2009, 209-215.

<http://ro.uow.edu.au/scipapers/238>

Investigations of electrochemical and spectroelectrochemical properties (UV-Vis, EPR) of thiophene trimer derivatives substituted with phenylvinyl groups.

Abstract

The results of investigations concerning electrochem. properties of two thiophene trimers derivs. substituted with phenylvinyl groups {3'[(E)-2-phenylethenyl]-2,2':5',2"-thiophene (monomer A) and 4,4"-didecyloxy-3'[(E)-2-phenylethenyl]-2,2':5',2"-thiophene (monomer B)} and the products of their oxidn. were discussed. Electropolyms. of A and B monomers were carried out with use of cyclic voltammetry and electrochem. measurements were coupled in-situ with spectroscopic methods (UV-Vis, EPR). It was found that A monomer oxidized to oligomers sol. in dichloromethane while monomer B showed ability to form stable conductive polymer layers showing low-energy forbidden band (1.6 eV).

Keywords

trimer, thiophene, epr, groups, vis, phenylvinyl, uv, properties, spectroelectrochemical, electrochemical, investigations, substituted, derivatives

Disciplines

Life Sciences | Physical Sciences and Mathematics | Social and Behavioral Sciences

Authors

Pawel W. Wagner, Agnieszka Stolarczyk, Mariola Bartoszek, Mieczyslaw Lapkowski, David L. Officer, Keith C. Gordon, M Jadamiec, and Wieslaw W. Sulkowski

MIECZYŚLAW ŁAPKOWSKI^{1),2)}, MAŁGORZATA JADAMIEC^{1)*)}, DAVID L. OFFICER³⁾,
PAWEŁ WAGNER³⁾, AGNIESZKA STOLARCZYK¹⁾, KEITH C. GORDON⁴⁾,
WIESŁAW W. SUŁKOWSKI⁵⁾, MARIOLA BARTOSZEK⁵⁾

Badania właściwości elektrochemicznych i spektroechemicznych (UV-Vis, EPR) pochodnych trimeru tiofenu podstawionych grupą fenyłowinyłową^{**)}

Streszczenie — Omówiono wyniki badań dotyczących właściwości elektrochemicznych dwóch przedstawicieli tertiofenów podstawionych grupą fenyłowinyłową {3'[(E)-2-fenyletenyl]-2,2':5',2"-tiofenu (monomer A) i 4,4"-didecyloxy-3'-[(E)-2-fenyletenyl]-2,2':5',2"-tiofenu (monomer B)} oraz produktów ich utleniania. Elektropolimeryzację monomerów A oraz B prowadzono z wykorzystaniem cyklicznej woltamperometrii, przy czym wykonano pomiary elektrochemiczne sprzężone *in situ* z metodami spektroskopowymi (UV-Vis i EPR). Stwierdzono, że monomer A utlenia się do oligomerów rozpuszczalnych w dichlorometanie, natomiast monomer B wykazuje zdolność do tworzenia trwałych i przewodzących warstw charakteryzujących się małą energią pasma wzbronionego (1,6 eV).

Słowa kluczowe: polimery przewodzące, tertiofen, grupa fenyłowinyłowa, elektropolimeryzacja, elektrochemiczne i spektroechemiczne właściwości.

INVESTIGATIONS OF ELECTROCHEMICAL AND SPECTROELECTROCHEMICAL PROPERTIES (UV-Vis, EPR) OF THIOPHENE TRIMER DERIVATIVES SUBSTITUTED WITH PHENYLVINYL GROUPS

Summary — The results of investigations concerning electrochemical properties of two thiophene trimers derivatives substituted with phenylvinyl groups {3'[(E)-2-phenylethenyl]-2,2':5',2"-thiophene (monomer A) and 4,4"-didecyloxy-3'[(E)-2-phenylethenyl]-2,2':5',2"-thiophene (monomer B)} and the products of their oxidation were discussed. Electropolymerizations of A and B monomers were carried out with use of cyclic voltammetry and electrochemical measurements were coupled *in-situ* with spectroscopic methods (UV-Vis, EPR). It was found that A monomer oxidized to oligomers soluble in dichloromethane (Fig. 1—4 and 7) while monomer B showed ability to form stable conductive polymer layers showing low energy forbidden band (1.6 eV) (Fig. 1, 5, 6 and 8, 9).

Key words: conductive polymers, thiophene trimer, phenylvinyl group, electropolymerization, electrochemical and spectroelectrochemical properties.

Polimery przewodzące znalazły wiele zastosowań, m.in. jako inhibitory korozji, ekrany elektromagnetyczne, warstwy antystatyczne na emulsiach fotograficznych oraz w układach elektronicznych [1—6].

Sz szczególnie interesującą grupę stanowią polimery przewodzące zawierające w swojej strukturze grupy chromoforowe (ICPs — *Inherently Conducting Polymers*) ze względu na możliwość ich wykorzystania, np. w czujnikach chemicznych i fotoogniwach [4, 5]. W dziedzinie optoelektroniki duże nadzieje wiązano początkowo z poli(*p*-fenylenowinylenem) (PPV). Wykazywał on korzystne właściwości jako materiał wchodzący w skład fotoogniw, niestety niezbyt dobra charakterystyka przetwórcza okazała się poważną wadą. W projektowaniu nowych ICPs użyto więc pochodnych PPV [7, 8], mianowicie grupę fenyłowinyłową obecną w poli(*p*-fenyłowinylenie) wprowadzono do łańcucha bardziej stabilnego polimeru [9, 10].

Przedmiotem naszych badań są tertiofeny oraz tertiofenowinyleny — pochodne podstawione grupą fenyłowinyłową. Wykonywane pomiary mają na celu dostarczenie informacji o przebiegu procesu utleniania monomeru a także elektrochemicznych właściwościach uzys-

¹⁾ Politechnika Śląska, Wydział Chemiczny, Katedra Fizykochemii i Technologii Polimerów, ul. Strzody 9, 44-100 Gliwice.

²⁾ Centrum Materiałów Polimerowych i Węglowych PAN, ul. Sowińskiego 5, 44-121 Gliwice.

³⁾ Intelligent Polymer Research Institute and ARC Centre of Excellence for Electromaterials Science, University of Wollongong, Northfields Avenue, Wollongong NSW 2522, Australia.

⁴⁾ University of Otago, Department of Chemistry, Mac Diarmid Institute for Advanced Materials and Nanotechnology, Dunedin, PO Box 56, New Zealand.

⁵⁾ Uniwersytet Śląski, Wydział Matematyki, Fizyki i Chemii, Instytut Chemii, ul. Szkolna 9, 40-006 Katowice.

^{*)} Autor do korespondencji; e-mail: Malgorzata.Jadamiec@polsl.pl

^{**)} Artykuł stanowi treść wystąpienia w ramach 50 Jubileuszowego Zjazdu Polskiego Towarzystwa Chemicznego, Toruń, 9—12 września 2007 r.

kanego materiału polimerowego [10–13]. Pożądany materiał polimerowy powinien wykazywać, m.in. małą przerwę energetyczną między pasmem walencyjnym i pasmem przewodnictwa (E_g) [14], stabilność podczas wielokrotnego domieszkiwania i oddomieszkiwania oraz dobre właściwości przetwórcze.

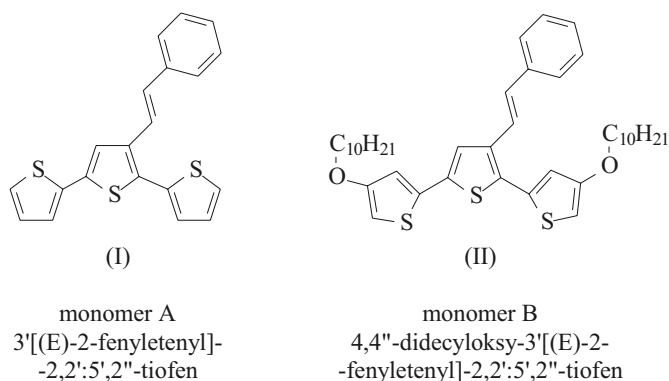
W polimerze, w którym jednostkami merycznymi są pierścienie aromatyczne, np. w politiofenie, mogą występować silne zaburzenia rotacji tych jednostek a w następstwie wzrost defektów α - β w łańcuchu polimerowym. Zjawisko to można ograniczyć w wyniku zastosowania do polimeryzacji monomerów już zawierających w swojej cząsteczce połączenia α - α , tak jak w przypadku analizowanych przez nas związków, w których jednostkę budującą stanowi trimer tiofenu [wzór (I), (II)] [15].

Elementem wpływającym również na wielkość pasma wzbronionego pochodzącego od π -sprzężonego łańcucha polimerowego są, odpowiedzialne za organizację makrocząstek, oddziaływania między poszczególnymi merami i podstawnikami. Wprowadzenie do układu silnie elektroakceptorowej grupy zwiększa udział struktury rezonansowej, co powoduje redukcję (zweżenie) pasma wzbronionego [16].

CZEŚĆ DOŚWIADCZALNA

Materiały

Badaniom poddano monomery: A — 3'[(E)-2-fenyletenyl]-2,2':5',2"-tiofen [wzór (I)] i B — 4,4'-didecyloksy-3'[(E)-2-fenyletenyl]-2,2':5',2"-tiofen [wzór (II)] oraz



produkty ich woltametrycznego utleniania. Opis syntezy i charakterystykę badanych tertiofenów A i B zamieszczono w publikacjach [17, 18].

Metodyka badań

Pomiary elektrochemiczne i spektroelektrochemiczne prowadzono w 1,0 mM roztworach indywidualnych monomerów w obecności soli elektrolitu podstawowego (0,1 M Bu_4NBF_4 , Janssen Chimica, 99 %) w acetonitrylu (POCh, zawartość wody $\geq 0,02$ %) bądź w dichlorometanie (POCh, zawartość wody $\leq 0,01$ %). Elektropolimery-

zacje monomeru B przeprowadzono wyłącznie w dichlorometanie ze względu na jego nierozpuszczalność w acetonitrylu.

Wszystkie badania elektrochemiczne oraz spektroelektrochemiczne UV-Vis wykonano w Zakładzie Chemii Fizycznej Katedry Fizykochemii i Technologii Polimerów Politechniki Śląskiej w Gliwicach, z wyjątkiem pomiarów przy użyciu aparatu Perkin-Elmer, które przeprowadzono w Department of Chemistry, University of Otago, Dunedin, New Zealand. Badania spektroelektrochemiczne EPR zrealizowano na Wydziale Chemii Uniwersytetu Śląskiego w Katowicach.

— **Pomiary elektrochemiczne** wykonano z zastosowaniem techniki cyklicznej woltamperometrii. Wykorzystywano następujący układ trójelektrodowy: druty platynowe o powierzchni $13,3 \text{ mm}^2$ (elektroda pracująca) i $150,5 \text{ mm}^2$ (elektroda pomocnicza) oraz drut srebrny (elektroda odniesienia, dokładny potencjał tej elektrody mierzono względem potencjału standardowego pary redoks cząsteczki ferrocenu).

Do oznaczeń użyto potencjostatu: Autolab model PGSTAT20, a szybkość przemiatania potencjałem wynosiła $0,05 \text{ V/s}$.

— **Pomiary spektroelektrochemiczne UV-Vis** przeprowadzano w kuwecie szklanej zaopatrzonej w elektrodę odniesienia i elektrodę pomocniczą, tak jak w przypadku badań elektrochemicznych. Elektrodę pracującą stanowiła natomiast płytka szklana powleczona z jednej strony tlenkiem cyny domieszkowanym indem (ITO — *Indium Tin Oxide*).

Widma rejestrowano dwoma spektrofotometrami różniącymi się zakresami pomiarowymi, mianowicie: aparatem Cintra 5 połączonym z potencjostatem OMNI 90 (180—1100 nm) oraz Perkin-Elmer, Lambda 9, UV-Vis/NIR sprzężonym z Princeton Applied research AG&G Compadny Model 174, polarographic analyzer (180—2000 nm).

— **Pomiary spektroelektrochemiczne EPR** wykonywano przy użyciu spektrometru EPR typu B-ER-418S firmy Bruker z jednym pasmem pomiarowym X o częstotliwości promieniowania 9653 GHz w warunkach modulacji pola magnetycznego wynoszącej 100 kHz .

Sprzężenie badań spektralnych z elektrochemicznymi uzyskano dzięki zastosowaniu potencjostatu OMNI 90 firmy Cypress Systems oraz rejestratora analogowego. Do oznaczeń posłużył identyczny zestaw elektrod, jak w przypadku badań elektrochemicznych. Naczynko pomiarowe wykonano z rurki szklanej, wyciągniętej i zatopionej na jednym końcu. Odpowiednie położenie elektrod oraz umieszczenie naczynka pomiarowego w rezonatorze umożliwiło pomiar w punkcie o najbardziej jednorodnym i prostopadłym polu magnetycznym.

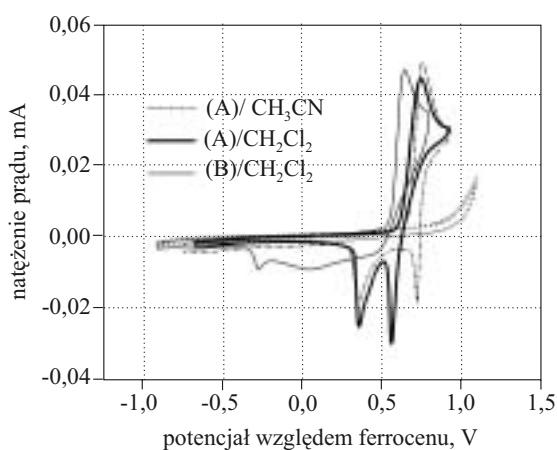
WYNIKI I ICH OMÓWIENIE

Monomery A oraz B utleniają się dwuetapowo i nieodwracalnie. Uzyskanie pierwszego stopnia utleniania

każdej z tych cząsteczek jest warunkiem wystarczającym, aby otrzymany kationorodnik uległ reakcjom następczym z wytworzeniem produktów wielocząsteczkowych. Monomery poddano zatem polimeryzacji elektrochemicznej polaryzując elektrodę potencjałem zapewniającym osiągnięcie ich pierwszego stopnia utlenienia. Prowadzenie procesu w warunkach potencjodynamicznych pozwalało na obserwowanie postępu reakcji i kontrolowanie grubości otrzymanej błonki polimerowej na drodze rejestracji potencjału prądu płynącego przez powierzchnię elektrody.

Oznaczenia elektrochemiczne

Na rysunku 1 przedstawiono krzywe woltametryczne (CV) zarejestrowane w roztworach monomerów A i B. Wartości potencjałów pierwszego pików utlenienia cząsteczki A w dichlorometanie lub w acetonitrylu są zbliżone i wynoszą odpowiednio 0,74 i 0,75 V, w cyklu



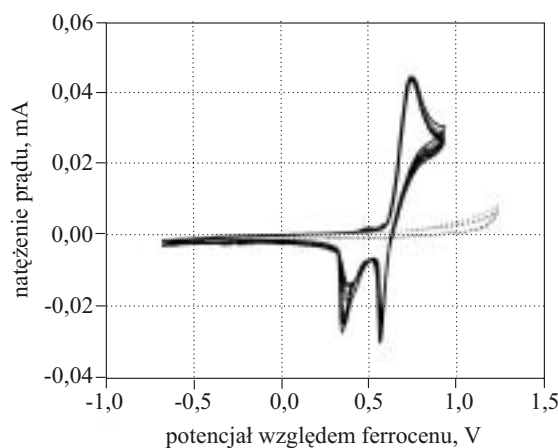
Rys. 1. Przebieg CV podczas pierwszego cyklu utleniania monomerów A i B w dichlorometanie oraz acetonitrylu w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4 (●●●●)

Fig. 1. Cyclic voltammogram (CV) of the first cycle of oxidation of A and B monomers in dichloromethane and acetonitrile in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4 (●●●●)

powrotnym można natomiast zauważyć różnice. Proces utleniania przeprowadzony w acetonitrylu jest częściowo odwracalny, o czym świadczy obecność pików redukcji kationorodnika $[A]^+\bullet$ przy 0,72 V. Gdy reakcja przebiega w dichlorometanie, to widoczny jest tylko pik redukcji związany z deprotonowaniem dimeru (0,56 V) związane z redukcją produktów oligomeryzacji o większym ciężarze cząsteczkowym. W obu rozpuszczalnikach, w cyklu powrotnym, obserwujemy ponadto pik (0,35 V). Prawdopodobnie, jest to efekt odmiennych szybkości następczych reakcji chemicznych zachodzących w rozpatrywanych rozpuszczalnikach. Kationorodnik monomeru wolniej reaguje w acetonitrylu, dlatego też obserwujemy jak częściowo ulega odwracalnej reakcji elektrodowej.

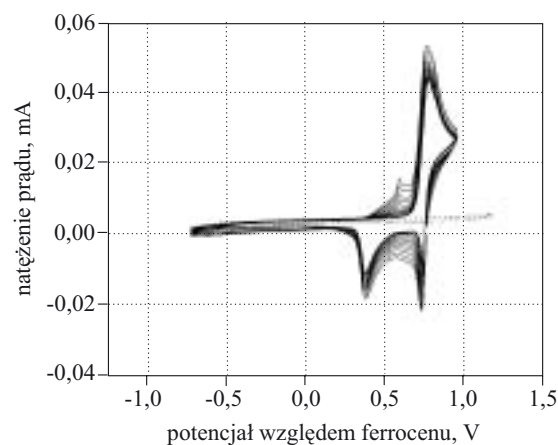
Część kationorodników nierozkładająca się na elektrodzie staje się swoistym inicjatorem procesu oligomeryzacji. Brak pików redukcji cząsteczek dimeru może świadczyć o tym, że ulegają one rekombinacji zanim zostaną zredukowane na elektrodzie, jest również wyraźnym przejawem obniżonej reaktywności kationorodnika $[A]^+\bullet$ w tym środowisku. Zatem dobór rozpuszczalnika w procesie elektrotleniania ma duży wpływ na ostateczną postać produktu.

W przypadku monomeru B potencjał pierwszego pików utleniania jest niższy od potencjału monomeru A i wynosi 0,64. Wprowadzenie zatem podstawników alkoksylowych w pozycji β wpływa na obniżenie energii potrzebnej do wytworzenia kationorodnika. Proces utleniania cząsteczki B jest nieodwracalny, co powoduje, że w cyklu powrotnym obserwujemy wyłącznie pików związane z redukcją produktów oligomeryzacji i polimeryzacji (-0,34—0,46 V).



Rys. 2. Przebieg CV podczas elektrotleniania monomeru A (—) w dichlorometanie w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4 (●●●●)

Fig. 2. CV course of electrooxidation of monomer A (—) in dichloromethane in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4 (●●●●)



Rys. 3. Przebieg CV podczas elektrotleniania monomeru A (—) w acetonitrylu w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4 (●●●●)

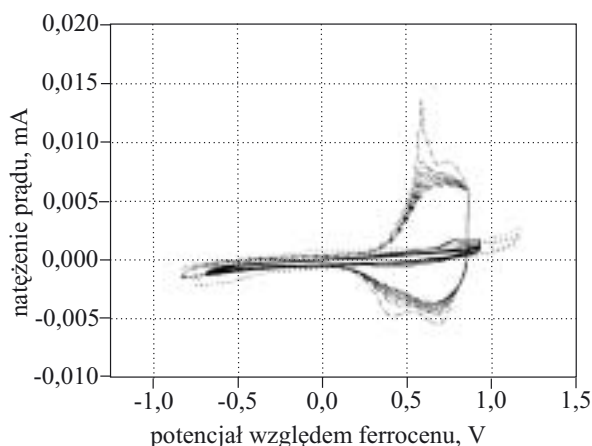
Fig. 3. CV course of electrooxidation of monomer A (—) in acetonitrile in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4 (●●●●)

Na rysunkach 2 i 3 przedstawiono krzywe dziesięciu cykli utleniania cząsteczki monomeru A w dichlorometanie (rys. 2) i w acetonitrylu (rys. 3). Krzywe voltamperometryczne na rys. 2, w kolejnych cyklach praktycznie biorąc nie różnią się, co świadczy o tym, że elektroda nie jest blokowana przez produkty, które mogłyby utrudniać przepływ ładunku, ale też nie jest pokryta przewodzącą błoną polimerową. We wcześniejszych rozważaniach wskazano już, że monomer A utlenia się do oligomerów; powierzchnia elektrody jest odtwarzalna w kolejnych cyklach utleniania, zatem produkty reakcji muszą odpływać od elektrody. Potwierdza to również obserwacja stopniowej zmiany koloru roztworu z żółtego na pomarańczowy.

W przypadku elektrouhleniania cząsteczki monomeru A w acetonitrylu zauważono niewielki wzrost natężenia prądu z jednym dość dobrze zdefiniowanym pikem przy potencjale 0,56 V (por. rys. 3).

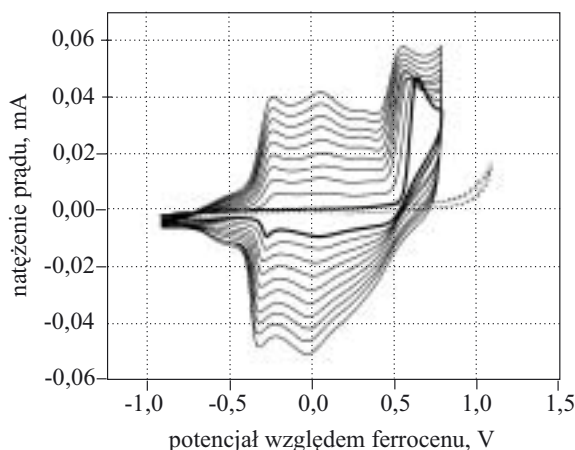
Otrzymaną w ten sposób warstwę polimerową poddano badaniu stabilności podczas wielokrotnego domieszkowania (rys. 4). W tym celu zanurzano elektrodę z nieprzepłukaną błoną w roztworze elektrolitu podstawowego, bez udziału monomeru A. Podczas utleniania w acetonitrylu obserwowano niewielki, lecz systematyczny spadek natężenia prądu. Widać ponadto, że pik frakcji polimeru utleniającej się przy potencjale 0,56 V jest obecny tylko podczas dwóch pierwszych cykli domieszkowania, co może wskazywać na jego wypłukiwanie z matrycy polimeru.

Warstwę polimeru, która pozostała na elektrodzie umieszczano następnie w roztworze elektrolitu podstawowego w dichlorometanie. Już podczas pierwszych cykli utleniania okazało się, że całość matrycy polimerowej uległa rozpuszczeniu, co widać na voltamogramie, gdzie wartość prądu płynącego przez elektrodę jest wy-



Rys. 4. Przebieg CV podczas wielokrotnego domieszkowania i oddomieszkowania oligo(A) w roztworze Bu_4NBF_4 (•••••), w acetonitrylu (•—•), dichlorometanie (—), w nieobecności monomeru

Fig. 4. CV course during multiple doping and dedoping of oligo(A), in monomer free solutions of Bu_4NBF_4 (•••••), in acetonitrile (•—•) or dichloromethane (—)



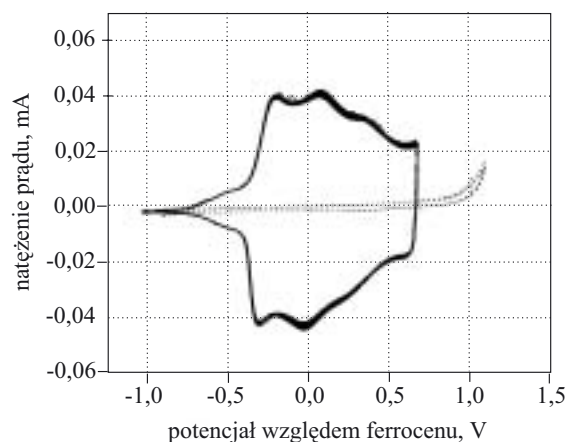
Rys. 5. Przebieg CV podczas elektropolimeryzacji monomeru B (—) w dichlorometanie w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4

Fig. 5. CV course of electropolymerization of monomer B (—) in dichloromethane in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4 (•••••)

łącznie efektem przenoszenia ładunku przez roztwór elektrolitu (por. rys. 4).

W przypadku elektropolimeryzacji monomeru B w dichlorometanie (rys. 5), obserwujemy stały wzrost prądu wraz z postępem procesu polimeryzacji oraz narastanie przewodzącej warstwy polimeru na elektrodzie w zakresie potencjału $-0,72$ – $0,45$ V. Ponadto można wyodrębnić dość wyraźne piki utleniania błonki przy $-0,25$, $0,05$ oraz $0,32$ V zlewające się w szerokie tło charakterystyczne w voltamperometrii dla wielkocząsteczkowych związków.

Na kolejnym etapie badań oceniano stabilność polimeru poli(B) podczas wielokrotnego domieszkowania i oddomieszkowania w przedziale potencjałów polimery-



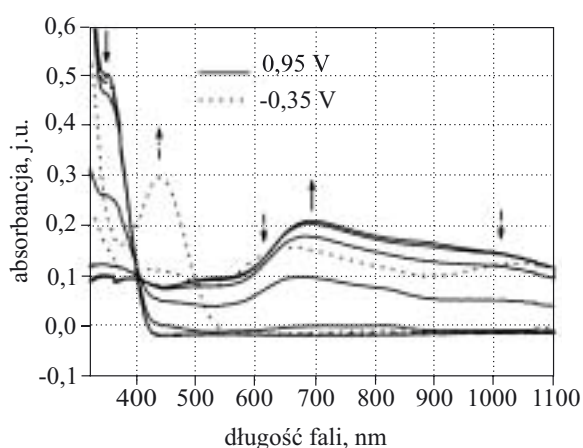
Rys. 6. Przebieg CV podczas wielokrotnego domieszkowania i oddomieszkowania poli(B) w roztworze Bu_4NBF_4 w dichlorometanie (•••••) bez monomeru

Fig. 6. CV course during multiple doping and dedoping of poly(B), in monomer free solution of Bu_4NBF_4 in dichloromethane (•••••)

zacji. W tym celu elektrodę z przepłukaną w dichlorometanie błonką przeniesiono do roztworu elektrolitu bez monomeru B i zarejestrowano krzywe voltamperometryczne (rys. 6). Wartości natężenia prądu uległy niewielkiemu zmniejszeniu, a krzywe CV zarejestrowane podczas kilkudziesięciu cykli pokrywają się ze sobą, co wskazuje na dobre właściwości elektrochemiczne otrzymanego polimeru. Materiał warstwy dobrze przewodzi, o czym świadczy nagły spadek natężenia prądu w początkowym stadium oddomieszkowania. Nie stwierdzono zmiany zabarwienia roztworu w procesie elektropolimeryzacji, a efektem utleniania była homogeniczna warstwa polimerowa dobrze pokrywająca elektrodę, o zmieniającej się barwie od czarnej do granatowej w zależności od przyłożonego potencjału polaryzacji.

Oznaczenia spektroelektrochemiczne UV-Vis

Pomiary spektroelektrochemiczne polegały na rejestrowaniu promieniowania UV-Vis absorbowanego przez roztwór monomeru A podczas jego utleniania (rys. 7). Po przyłożeniu potencjału 0,95 V następowało zmniejszanie piku pasma absorpcji monomeru ($\lambda_{max} = 347$ nm) a równocześnie wzrost absorbancji pasm w zakresie fal dłuższych z obecnym punktem izobestycznym przy $\lambda = 402$ nm. W warunkach dłuższego czasu reakcji uwidaczniają się trzy wyraźne piki położone przy $\lambda_{max1} = 514$ nm, $\lambda_{max2} = 690$ nm i $\lambda_{max3} = 1020$ nm. Na podstawie wcześniejszych badań elektrochemicznych i spektroelektrochemicznych stwierdzono, że obserwowane w widmie pasma charakteryzują rodnikokation tertiofenu $[(A)]^{+\bullet}$ (514 nm), rodnikokation heksatiofenu $[(A)_2]^{+\bullet}$ (690 nm) oraz dikation heksatiofenu $[(A)_2]^{++}$ (1020 nm) [19, 20].



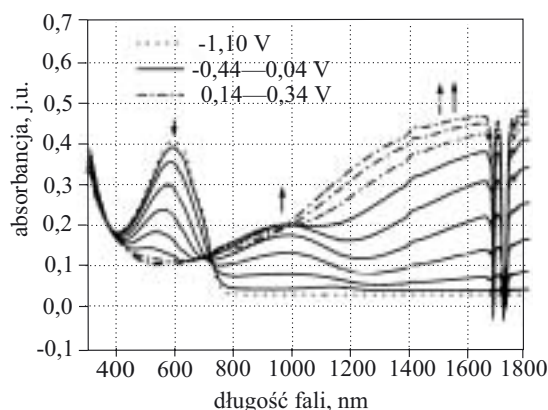
Rys. 7. Zmiany widma UV-Vis roztworu reakcyjnego podczas utlenienia monomeru A (potencjał 0,05 V) (—) oraz oddomieszkowania produktów reakcji (potencjał 0,25 V) (••••), w dichlorometanie w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4

Fig. 7. Changes in UV-Vis spectrum of reaction solution during monomer A oxidation (potential 0.05 V) (—) and reaction products' dedoping (potential 0.25 V) (••••) in dichloromethane in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4

Produkty elektrotleniania oddomieszkowano następnie polaryzując układ potencjałem -0,35 V. Na widmie nie widać pasma monomeru, pojawił się natomiast pik absorpcji w zakresie 370—550 nm z wyraźnym maksimum przy $\lambda_{max} = 437$ nm, wskazującym na obecność w układzie oligomerów w stanie neutralnym. Po zakończonym doświadczeniu nie stwierdzono na elektrodzie obecności błonki polimerowej.

W celu potwierdzenia wyników badań spektroelektrochemicznych, które wykazały, że w przypadku utleniania cząsteczki monomeru B nie powstają rozpuszczalne produkty, przeprowadzono dodatkowe doświadczenie. Mianowicie, na pierwszym etapie elektropolimeryzacji monomeru B wytworzono błonkę polimerową, po czym warstwę tą umieszczono w roztworze elektrolitu podstawowego bez monomeru. Następnie rejestrowano widmo UV-Vis/NIR uzyskanego polimeru polaryzowanego wybranym potencjałem z przedziału -0,44—0,34 V co 0,1 V (rys. 8). Wyjściowym punktem naszego badania był pomiar widma absorpcji ($\lambda_{max} = 590$ nm) całkowicie oddomieszkowanego polimeru (••••) (-1,10 V). Ze względu na dużą szerokość tego pasma (404—788 nm) oraz wartość energii promieniowania absorbowanego przez polimer możemy przypuszczać, że poli(B) charakteryzuje się większą dyspersyjnością oraz dłuższymi łańcuchami, niż produkty utleniania monomeru A. Wyznaczając początek pasma absorpcji neutralnego polimeru określono wartość energii pasma zabronionego frakcji o największej efektywnej koniugacji ($E_g = 1,62$ eV).

Całkowicie oddomieszkowaną polimerową warstwę polaryzowano następnie stałym potencjałem, w wyniku czego obserwowano stały wzrost stopnia domieszkowa-



Rys. 8. Widmo UV-Vis błonki poli(B) w stanie neutralnym (polaryzacja 1,0 V) (••••) a także podczas jego domieszkowania w warunkach stałego potencjału w przedziale -0,44—0,04 V (—) oraz -0,14—0,34 V (•—•), w dichlorometanie w obecności soli elektrolitu Bu_4NBF_4

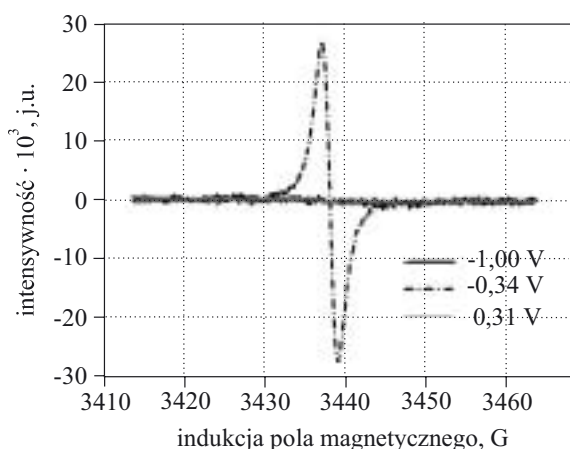
Fig. 8. UV-Vis spectrum of poly(B) film in neutral state (polarization 1.0 V) (••••) and during its doping at constant potential in the range 0.44 – 0.04 V (—) and 0.14 – 0.34 V (•—•) in dichloromethane in the presence of electrolyte salt Bu_4NBF_4

nia polimeru, co objawiało się obniżaniem piku absorpcji przy $\lambda_{max} = 590$ nm i wzrostem pasma w zakresie 740—1800 nm z wyraźnym maksimum przy $\lambda_{max} = 983$ nm (—). Pomimo całkowitego zaniku pasma przy $\lambda_{max} = 590$ nm kontynuowano proces utlenienia. Okazało się, że przykładanie większych potencjałów (0,14—0,34 V) powoduje zanik pasma przy $\lambda_{max} = 983$ nm i dalszy wzrost absorpcji w zakresie bliskiej podczerwieni (●—●).

Oznaczenia spektroelektrochemiczne EPR

Aby dokładniej poznać naturę domieszkowania poli(B) przeprowadzono pomiary spektroelektrochemiczne EPR, polegające na rejestracji sygnału pochodzącego od polimeru podczas jego domieszkowania w warunkach stałego potencjału z zakresu -1,00—0,65 V. Na rysunku 9 przedstawiono widmo EPR w postaci pierwszej pochodnej absorpcji rezonansowej wybranych potencjałów utleniania. W doświadczeniu wykazano, że polaryzacja w przypadku zastosowanego potencjału -1,00 V jest wystarczająca do całkowitego oddomieszkowania materiału błonki a wniosek ten potwierdza brak obecności sygnału EPR (por. rys. 9); sygnał jest rejestrowany dopiero po przyłożeniu potencjału przekraczającego -0,80 V. Jego intensywność stopniowo wzrasta osiągając maksimum przy -0,34 V, a następnie maleje i całkowicie zanika (>0,05 V).

Sygnał EPR wskazuje na obecność w polimerze zdelokalizowanych polaronów a ich potencjały polaryzacji odpowiadają nagłemu wzrostowi przepływających prądów na woltamogramie (-0,80 V). Sygnał ten następnie maleje i zanika całkowicie po przekroczeniu potencjału drugiego piku utleniania (0,05 V, por. rys. 6). Ponieważ domieszkowanie folii polimerowej jest nadal możliwe, to zjawisko to wskazuje na powstawanie bipolaronów, które posiadają sparowany spin elektronowy, co uniemożliwia ich wykrywanie techniką spektroskopii EPR.



Rys. 9. Widmo EPR poli(B) w odniesieniu do danego potencjału polaryzacji
Fig. 9. EPR spectrum of poly(B) in relation to given polarization potential

Powyższe wnioski znajdują potwierdzenie we wcześniejszych pomiarach spektroelektrochemicznych UV-Vis (por. rys. 8). W zakresach potencjałów odpowiadającym tworzeniu się sygnału EPR, na widmie UV-Vis obserwujemy szerokie pasmo z maksimum przy $\lambda = 983$ nm świadczące o absorpcji w tym obszarze kationorodników produktów polimeryzacji. Po przekroczeniu potencjału 0,04 V pasmo zanika, rośnie natomiast absorpcja w zakresie podczerwieni, co może sugerować zachodzenie procesu utleniania polimeru do bipolaronu.

PODSUMOWANIE

Scharakteryzowanie i porównanie obu procesów elektrotleniania pozwoliło na stwierdzenie, że monomer A jest elektroaktywny i utlenia się z wytworzeniem oligomerów rozpuszczalnych w dichlorometanie. Efekt steryczny wywołany przez podstawnik boczny, wpłynął na zmniejszenie planarności cząsteczki, co zwiększyło ilość połączeń typu α - β i w efekcie uniemożliwiło wzrost długości efektywnej koniugacji.

Monomer B wykazuje natomiast zdolność do tworzenia trwałych i przewodzących warstw, co jest istotne w przypadku ich zastosowania w elektronice organicznej. Dodatkowo zachowuje swoje właściwości elektrochemiczne podczas kilkudziesięciu cykli woltamperometrycznych w zakresie potencjałów -1,00—0,65 V. Łańcuch poli(B) osiąga znaczną długość efektywnego sprzężenia, na co wskazuje mała wartość początkowego potencjału utleniania i energii pasma zabronionego oraz powstawanie bipolaronów podczas domieszkowania materiału. Obecność podstawników alkoksylowych prawdopodobnie zwiększa planarność cząsteczki monomeru i wpływa na organizację fazy skonsensowanej błonki. Dodatkowo, ujemny efekt indukcyjny poprawia stabilność zarówno kationorodnika monomeru, jak i produktów utleniania, dzięki czemu było możliwe otrzymanie łańcuchów o dłuższej konfiguracji. Wynik ten może stanowić punkt wyjścia do szczegółowych badań dotyczących wpływu podstawnika alkoksylowego na proces elektropolimeryzacji i strukturę otrzymanych warstw polimerowych.

Badania były finansowane przez Ministerstwo Nauki i Informatyzacji (BW-440/RCh4/2006/07) oraz Komitet Badań Naukowych w ramach N 204 039 32/08 77.

LITERATURA

1. Skotheim T. A., Reynolds J. R.: „Handbook of Conducting Polymers”, t. II, New York 1998.
2. Grandstrom M., Petritsch K., Arias A. C., Lux A., Andersen M. R., Fried R. H.: *Nature* 1998, **395**, 257.
3. Sariciftci N. S.: *Materials Today* 2004, 36.
4. Moliton: „Molecular and Polymer Optoelectronics: from Concepts to Devices, Springer Series in Optical Sciences”, Springer, New York 2005.

5. Gondek E., Sanetra J., Armatys P., Nizioł J., Chaczarian K., Danel A.: *Polimery* 2004, **49**, 163.
6. Yang G., Qin Ch., Su Z., Dong S.: *THEOCHEM* 2005, **726**, 61.
7. Cutler C. A., Burrel A. K., Officer D. L., Too C. O., Wallance G. G.: *Synth. Met.* 2002, **128**, 35.
8. Burrel A. K., Chen J., Collis G. E., Grant D. E., Officer D. L., Too C. O., Wallance G. G.: *Synth. Met.* 2003, **135—136**, 97.
9. Wagner P., Ballantyne A. M., Jolley K. W., Officer D. L.: *Tetrahedron* 2006, **62**, 2190.
10. Gordon K. C., Clarke T. M., Officer D. L., Hall S. B., Collis G. E., Burrel A.K.: *Synth. Met.* 2003, **137**, 1367.
11. Wagner P., Officer D. L.: *Synth. Met.* 2005, **154**, 325.
12. Cutler C. A., Burrel A. K., Collis G. E., Dastoor P. C., Officer D. L.: *Synth. Met.* 2001, **123**, 225.
13. Clarke T. M., Gordon K. C., Officer D. L., Hall S. B., Collis G. E., Burrel A. K.: *J. Phys. Chem.* 2003, **107**, 11505.
14. Sze On Chan H., Choon S.: *Prog. Polym. Sci.* 1998, **23**, 1163.
15. Roncali J.: *Chem. Rev.* 1992, **92**, 711.
16. Frere P., Raimundo J. M., Blanchard P., Delaunay J.: *J. Org. Chem.* 2003, **68**, 7254.
17. Wagner P., Partridge A. C., Jolley K. W., Officer D. L.: *Tetrahedron Lett.* 2007, **48**, 6245.
18. Gambhir S., Wagner K., Officer D. L.: *Synth. Met.* 2005, **154**, 117.
19. Żak J., Lapkowski M., Guillerez S., Bidan G.: *Synth. Met.* 2005, **152**, 185.
20. Clarke T. M., Gordon K. C., Officer D. L., Grant D. K.: *J. Phys. Chem. A.* 2005, **109**, 1961.